

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II.

Nr. 9.

1. September.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte in Systemen mit Phasen, die durch eine halbdurchlässige Wand getrennt sind.* XV. (XIV. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 36; C. 1926. I. 2998.) Mathemat. Unters. von Dreistoffsystemen mit zwei u. drei fl. Phasen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 253—61.) SAHMEN.

K. Jellinek und **A. Rudat**, *Über die durch Einwirkung von Sauerstoff auf feste Metallchloride (CuCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2) entstehenden Gleichgewichte.*



(Vgl. S. 355.) Zur Ermittlung der Gleichgewichte wenden Vff. eine dynam. Methode an. Es wird O_2 mit verschiedener Strömungsgeschwindigkeit über auf 300—600° erhitztes, unter einem Druck von 1 at stehendes Metallchlorid: CuCl_2 , NiCl_2 u. CoCl_2 , geleitet. Das Verhältnis der Voll. der abziehenden Gase wird bestimmt u. auf die Strömungsgeschwindigkeit 0 extrapoliert. Die Messungsergebnisse werden graph. u. tabellar. gebracht. Bei CuCl_2 verläuft die Rk. zunächst über CuOCuCl_2 , welches erst dann in CuO übergeht; bei NiCl_2 tritt Verwandlung in NiO , bei CoCl_2 in Co_3O_4 ein. Die aus den Gleichgewichten errechneten Wärmetönungen stimmen genügend gut mit den thermochem. beobachteten überein. — Umgekehrt lassen sich, was von techn. Interesse ist, aus den natürlichen Oxyden durch chlorierendes Rösten die in W. II. Chloride der erwähnten Metalle, insbesondere CuCl_2 gewinnen, wobei die maximalen Ausbeuten, bis zu denen dieses möglich ist, auf das angewandte Cl_2 berechnet, aus den Gleichgewichten zu entnehmen sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 73—83.) UL.

K. Jellinek und **R. Itelsohn**, *Über das bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Bromkalium entstehende Gleichgewicht: $\text{KBr} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{HBr}$.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Rk. $\text{KBr} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{HBr}$ auf ihre Gleichgewichte zwischen 500 u. 800° nach der dynam. Methode. Die Messungsdaten werden tabellar. u. graph. gebracht. Es zeigt sich, daß der Bodenkörper aus einer lückenlosen Reihe von Mischkrystallen, $\text{KCl} + \text{KBr}$, oder einer homogenen Schmelze von $\text{KBr} + \text{KCl}$ besteht. Die Abhängigkeit der Dampfspannung der Salze von der Zus. der Mischkrystalle ist eine komplizierte. Es läßt sich nur sagen, daß der Dampf über reinem krystallisiertem KBr durch kleine Zusätze von KCl sehr stark in seiner Zus. beeinflußt wird, während das reine KCl viel weniger empfindlich auf einen Zusatz von KBr ist. — Die Temperaturkurven der Gaszus. für die verschiedenen Zus. der Mischkrystalle zeigen oberhalb von 700° infolge Schmelzens der Mischkrystalle einen Knick. — Die Wärmetönung der Rk. $\text{KCl} + \text{HBr} = \text{KBr} + \text{HCl}$, welche exotherm verläuft, finden Vff. von der nach thermochem. Daten zu erwartenden Größenordnung, eine genauere Übereinstimmung ist nicht zu erwarten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 130—40. Danzig, Techn. Hochsch.) ULMANN.

Nina Woskressenskaja, *Gleichgewicht des Systems „Kaliumoxalat + Wasser“.* Im Temperaturgebiet unter 0° führt Vf. die Unters. des Systems $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach der Schmelzmethode aus, bei höheren Temp. wird die Löslichkeitsmethode angewandt. Die graph. u. tabellar. wiedergegebenen Versuchsdaten zeigen, daß die Wasserlsgg. des $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ im fl. Zustande in Temperaturgrenzen von —6,34 bis 107° existieren; bei 107° u. 760 mm sd. die gesätt. Lsg. Die Löslichkeit wird durch eine Kurve aus-

gedrückt, welche schwach gegen die Abszisse gebogen erscheint. Vf. schließt hieraus, daß das aus der Literatur bekannte *Monohydrat* in dem angegebenen Temperaturintervall beständig ist, was auch durch die hohe Temp. seiner Entwässerung durch Trocknen bestätigt wird, u. daß es die einzige Verb. des $K_2C_2O_4$ mit W. darstellt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 155. 115—20. Saratow [U. S. S. R.], Univ.) ULMANN.

N. L. Bowen, Eigenschaften des Ammoniumnitrats. I. Eine metastabile Umwandlung bei dem Ammoniumnitrat. Im Gegensatz zu früheren umständlichen Verss. über die verschiedenen stabilen Modifikationen des Ammoniumnitrats benutzte Vf. die Methode von WALLERANT, die darin besteht, daß man auf einem Objektträger durch Schmelzen eines kleinen Krystalles u. Zusammendrücken desselben mit einem Deckgläschen eine dünne Krystallplatte erzeugt nach Art eines Dünnschliffs. Diese Krystallplatte wird dann über einem Ölbad angebracht u. durch Beleuchtung von unten durch das Öl hindurch die Veränderungen der Platte u. Mk. sichtbar gemacht. Durch Beobachtungen mit Hilfe gekreuzter Nicols konnten die verschiedenen Modifikationen an ihrer verschiedenen Doppelbrechung erkannt werden. Diese letztere nahm mit steigender Temp. ab, war aber immer noch größer als beim Kalkspat. Die zwischen 32° u. 84° stabile orthorhomb. (?) oder monokline Form geht oberhalb von 84° in die tetragonale Form über. Bei 50° entsteht auch eine metastabile Form, die aus der Wechselwrkg. der beiden genannten Formen herrührt. Bei 50° sind beide Formen metastabil, doch sind Schwankungen in der Temp. um einige Grade möglich, je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung oder Erwärmung, erst bei den oben genannten Temp.-Punkten werden die Formen stabil. Eine bei dieser Temp. beständige orthorhomb. Form wurde in keinem Falle gefunden, sondern stets entweder die Form, die unter 32° stabil ist oder die oberhalb 84° stabil ist. Durch Extrapolieren der Werte von BRIDGMAN, betreffend die Umwandlung des Ammoniumnitrats bei hohen Drucken, kommt Vf. zu dem Wert von $50,5^\circ$, der mit dem experimentell gefundenen gut übereinstimmt. (Joura. Physical Chem. 30. 721—25. Peerless Explosives Comp.) HAASE.

N. L. Bowen, Eigenschaften des Ammoniumnitrats. II. Das System: Ammoniumnitrat-Ammoniumchlorid. Vf. untersuchte das bereits von PERMAN (Journ. Chem. Soc. London 121. 2873; C. 1923. III. 594) eingehend erforschte System: Ammoniumchlorid-Ammoniumnitrat nochmals, u. zwar hauptsächlich, mit der im vorstehenden Referat besprochenen Methode der dünnen Krystallblättchen u. ihrer Unters. u. Mk. bei verschiedenen Temp. Es wurde festgestellt, daß bei diesem Gemisch die Abkühlungskurve unter Umständen sich mit der Erhitzungskurve nicht deckte. Die bei verschiedenen NH_4Cl -Gehalten u. verschiedenen Temp. erhaltenen Umwandlungspunkte von der tetragonalen in die isomere Form wurden in einer Tafel graph. vereinigt, aus der der Verlauf des Gleichgewichtes hervorgeht. Ein Vergleich der Kurven PERMANs mit denen des Vf.s zeigt, daß sie prakt. gleich verlaufen, aber daß PERMAN dem Haltepunkt bei einem Gehalt von 11% NH_4Cl keine Bedeutung beimißt, der aber vom Vf. als Zeichen einer festen Lsg. gedeutet wird. Durch eine Reihe von Schmelz- u. Abkühlungskurven wird diese Annahme sichergestellt. Bis zu einem Gehalt von 8% an NH_4Cl krystallisiert dieses Gemisch als eine homogene Mischkrystallphase von isomerer Symmetrie aus. Das Eutektikum liegt bei einem Gehalt von $3,5\%$ NH_4Cl u. bei einer Temp. von 109° . Es wurden auch einige Beobachtungen in bezug auf die Mischbarkeit bzw. Löslichkeit in festen Lsg. gemacht. (Journ. Physical Chem. 30. 726—35.) HAASE.

N. L. Bowen, Eigenschaften des Ammoniumnitrats. III. Eine Bemerkung zu dem System: Ammoniumnitrat-Ammoniumsulfat. Mit Hilfe der in den vorstehenden Referaten beschriebenen Methode der direkten Beobachtung der Umwandlung eines Salzes in eine andere Modifikation u. Mk. u. unter Anwendung gekreuzter Nicols, vermochte der Vf. die Angaben PERMANs u. HOWELLS nachzuprüfen u. im großen u. ganzen zu bestätigen. Die steigende Liquiduskurve im Gegensatz zur fallenden Soliduskurve

wird bei dem System Ammoniumnitrat-Ammoniumsulfat auf die B. einer festen Lsg. zwischen diesen beiden Salzen zurückgeführt. Die Grenzen für die B. der festen Lsg. sind noch nicht genügend festgelegt; Vf. gibt daher nur annähernde Werte an. Diese bewegen sich zwischen 4 u. 8% Ammoniumsulfat. Zu erwähnen ist die Beobachtung, daß ein Umwandlungspunkt des Gemisches bei 50° festgestellt werden konnte, wie er bei dem reinen NH_4NO_3 auftritt; daraus schließt Vf., daß NH_4NO_3 weder in der orthorhomb., noch in der tetragonalen Form $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, wenigstens bei dieser Temp., in die feste Lsg. aufnimmt. (Journ. Physical Chem. 30. 736—37. Carnegie Institution of Washington, Geophysical Lab.)

HAASE.

Valentin Kirejew, *Über eine natürliche Reihe der Stoffe nach ihren Kohäsionskräften*. Die direkte oder indirekte Abhängigkeit fast aller Eigenschaften der Stoffe von der Größe der *Kohäsionskräfte*, welche in gewissen Verhältnissen wirken, führt Vf. zu einer näheren Betrachtung der Funktion $p \cdot dT/dp = f(T)$ des Dampfdruckes p des gesätt. Dampfes einer Fl., die leicht mit der inneren Verdampfungswärme, welche die Kohäsionskräfte wesentlich charakterisiert, in Verb. gebracht werden kann. Vf. berechnet obige Größe für mehr als 100 Stoffe, von He bis Zn, u. gelangt zu einer Aufeinanderfolge der Stoffe nach der Größe ihrer Kohäsionskräfte, wobei es sich erweist, daß erstens im koexistierenden Dampf-Flüssigkeitszustande die Aufeinanderfolge der Stoffe bei Temperaturwechsel sich fast nicht ändert, u. zweitens, daß mit dieser Reihe die verschiedenen Größen, welchen gewöhnlich eine konstante Bedeutung für verschiedene Stoffe zugeschrieben wird, eng verbunden sind. So der Troutonsche Koeffizient, der krit. Koeffizient $R \cdot T_k \cdot d_k/M \cdot p_k$, der Brechungsindex im krit. Punkte, das Gesetz der korrespondierenden Zustände u. andere. Für alle diese Funktionen ist der Parallelismus der Veränderungen ihrer Größen ersichtlich, so daß die van der Waalsche Theorie sich streng auf einen Grenzfall bezieht, wobei die Gruppe der assoziierten Fl. systemat. u. parallele Abweichungen zeigt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 155. 121—29. Moskau, Univ.)

ULMANN.

Max Trautz und Wilhelm Moschel, *Molargewichtsbestimmungen an Fettsäuren*. Vff. führen die Mol.-Gew.-Best. mittels der Beckmannschen Anordnung von Ameisensäure, Eg., Propionsäure, n-Buttersäure, Isobuttersäure u. n-Valeriansäure in Bzl. u. Nitrobenzol aus. Eine tabellar. u. graph. Zusammenstellung der Messungsergebnisse zeigt, daß die Konstanten nicht konstant sind, sondern ziemlich gleichförmig verlaufende Funktionen der Konz. darstellen. Lsgg. in Nitrobenzol zeigen etwas geringere Assoziation der Säuren. Es erwies sich als unmöglich, auf Grund einer einfachen Di- oder Trimerisation die Assoziationskonstanten zu berechnen, was auf die Ggw. jeweils einer ganzen Reihe von Polymeren hinweist. — DD.-Messungen nach einem manometr.-volumenometr. Verf. führten bei Ameisensäure infolge Zers. der Säure zu keinem Resultat, ergaben dagegen für die vier nächsten Fettsäuren lediglich glatte Dimeriegleichgewichte mit Dimerisationswärmen von 13—18 Cal. Die Treppenregel war bei beiden Bestimmungsreihen nicht zu beobachten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 155. 13—20. Heidelberg, Univ.)

ULMANN.

Hikoroku Shōji, *Die Plastizität von Metallen*. I. Vf. gibt zunächst eine Definition der Plastizität, die auf Grund seiner Vers. quantitativ entwickelt wird. Die Unterr. erstreckten sich auf folgende Metalle, die ihrer Plastizität bei Zimmertemp. nach in folgender Reihe zu ordnen sind: Cd, Pb, Sn, Au, Zn, Ag, Al, Cu. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 4. 189—201. Tokio.)

LÜDER.

Hikoroku Shōji und Yoshio Mashiyama, *Die Plastizität von Metallen bei höheren Temperaturen*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Plastizität von Pb, Sn, u. Cd bei verschiedenen Temp. gemessen. Sie vergrößert sich mit steigender Temp. sehr schnell u. wird in der Nähe der FF. sehr groß; die Elastizitätsgrenze dagegen nähert sich beim F. dem Werte Null. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 4. 202—05.)

LÜDER.

F. S. Goucher, *Weitere Studien über die Deformation von Wolfram-Einkristallen.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 48. 800; C. 1925. II. 329.) Unterss. der Dehnung von W-Einkristallen bei 1000 u. 2000° absol. ergeben eine — bei tiefen Temp. größere-innere Verfestigung, die in den ersten Stadien der Deformation stark ansteigt, später proportional dem Zuwachs der Beanspruchung wird. Glühen bei 2500° absol. während 2 Min. bringt die Verfestigung zum Verschwinden. Röntgen- u. mkr. Unterss. ergeben eine Verzerrung kristallograph. Natur, die mit dem Deformationsgrad steigt u. durch Glühen unbeeinflusst bleibt. Bei 1000° absol. deformierte Kristalle zeigen ein durch Glühen unverändertes Auflösungsvermögen, dagegen zeigen bei Zimmertemp. deformierte Pintsch-Einkristalle ein durch den Glühprozeß vergrößertes Auflösungsvermögen. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß der Verfestigungsprozeß durch elast. Spannungen, die durch die Deformation hervorgerufen werden, bedingt ist. (Philos. Magazine [7] 2. 289—309. Stab des Untersuchungslab. d. General Electric Co., Wembley.)

LESZYNSKI.

J. A. Wilcken, *Mitteilung über die Molekularassoziation der Benzoesäure in Benzol.* Messungen des Verteilungsgrades der Benzoesäure in W. u. Bzl. lassen sich nicht einfach durch B. von Doppelmolekeln deuten. Vf. vermutet die Existenz metastabiler u. labiler Zustände u. weist auf den ähnlichen Befund von MIERS u. ISAAC (Journ. Chem. Soc. London 89. 413; C. 1906. I. 1478) bei der Messung der Brechungsexponenten kristallisierender Lsgg. hin. (Philos. Magazine [7] 2. 287—88. Newcastle-upon-Tyne, Armstrong College.)

LESZYNSKI.

N. R. Dhar, *Verbindung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel aus Verteilungskoeffizienten.* (Vgl. DHAR u. DATTA, Ztschr. f. Elektrochem. 19. 583; C. 1913. II. 839.) Verss. zeigen, daß die Verteilungskoeffizienten von Stoffen wie LiCl, Silberperchlorat, Dimethylammoniumchlorid, Citronensäure, Weinsäure usw. viel größer sind, als das Verhältnis ihrer Löslichkeiten in W. u. dem nichtwss. Lösungsm. Ähnliche Resultate erhält Vf. mit Koffein, Strychnin u. Atropin zwischen W. u. Chf. Bei Hg(CN)₂, Br, J usw. sind die berechneten u. beobachteten Werte für die Verteilungskoeffizienten dagegen ungefähr dieselben. Tabellar. bringt Vf. die entsprechenden Daten für Salicylsäure, Benzoesäure, Phenol, Pikrinsäure, Bernsteinsäure, J, Chloralhydrat, Borsäure, Hg(CN)₂, Strychninnitrat, Koffein, Strychnin u. Atropin. — Es ist allgemein beobachtet worden, daß ein Stoff, der in einem gegebenen Lösungsm. reichlich l. ist, aus der Lsg. nur sehr schwierig entfernt werden kann, wenn man sie mit einem nicht mischbaren Lösungsm. schüttelt, in dem der Stoff wl. ist. Diese Tatsachen erklärt Vf. durch die Annahme, daß eine Verb. des gelösten Stoffes u. des Lösungsm. in allen Lösungsmm. stattfindet. Es ist wahrscheinlich, daß die Neigung zur B. einer Verb. um so größer ist, je größer die Löslichkeit des Stoffes in dem gegebenen Lösungsm. ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 155. 42—48. Allahabad [Indien], Univ.)

ULMANN.

J. Austin Burrows und **F. E. Brown**, *Die Zersetzung von Kaliumchlorat. II. Die Temperaturen der spontanen Zersetzung bei verschiedenen Mengen Mangandioxyd, Ferrioxyd und Gemischen von Mangandioxyd und Ferrioxyd als Katalysatoren.* (II. vgl. BROWN, BURROWS u. McLAUGHLIN, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1343; C. 1923. III. 1544). Vff. bestimmen die Temp. der freiwilligen Zers. von KClO₃ bei Ggw. von MnO₂, Fe₂O₃ oder von Gemischen beider als Katalysator nach sorgfältiger Reinigung der Oxyde (vgl. auch BROWN u. WHITE, Proc. Iowa Acad. Sci. 31. 291 [1924]). In Gemischen von KClO₃ u. MnO₂ setzt MnO₂ die Zersetzungstemp. herab, u. die bei der Zers. gebildete Wärme reicht aus, um den Rest spontan zu zersetzen. Unter bestimmten Bedingungen findet die spontane Zers. bei jedem Gemisch bei einer genau bestimmten Temp. statt. Auch Fe₂O₃ bewirkt die freiwillige Zers. des KClO₃, doch ist die Zersetzungstemp. nicht in dem Maße abhängig von der Menge des Katalysators, sondern sie bleibt in einem größeren Mischungsbereich von KClO₃ u. Fe₂O₃ konstant. Wenn

in Gemischen von Fe_2O_3 u. KClO_3 auch MnO_2 u. zwar in geringerer Menge als 25% der Gesamtanzahl der Moll. vorhanden ist, bewirkt der Ersatz der Hälfte des anwesenden MnO_2 durch Fe_2O_3 eine Erniedrigung der Zersetzungstemp., während bei Ggw. von mehr als 25% MnO_2 der Ersatz der Hälfte des MnO_2 durch Fe_2O_3 die Temp. der spontanen Zers. erhöht. Ersetzt man andererseits in Gemischen von KClO_3 mit Fe_2O_3 die Hälfte des Fe_2O_3 durch MnO_2 , so wird die Zersetzungstemp. des KClO_3 für alle Katalysatormischungen erniedrigt. Eine Ausnahme bilden nur Reaktionsgemische mit sehr kleinen Katalysatormengen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1790—94. Ames [Iowa], Iowa State Coll.)

JOSEPHY.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

W. L. Bragg, *Interatomare Zwischenräume in Krystallen*. Vf. diskutiert an Hand des seit 1920 veröffentlichten Materials, in welchem Umfange seine damals geäußerte Vermutung (Philos. Magazine [6] 40. 169; C. 1920. III. 805), daß die interatomaren Zwischenräume sich additiv aus den Atomradien ergeben, von den Tatsachen überholt ist u. in welchem Umfange dieses Prinzip noch für die Krystallanalyse brauchbar ist. (Philos. Magazine [7] 2. 258—66.)

LESZYNSKI.

J. Heyrovský, *Über die innere Atomstruktur und Umwandlung der Elemente*. Zusammenfassender Vortrag. (Chemické Listy 20. 297—304. Prag.)

L. C. Jackson, *Atomstruktur und magnetische Eigenschaften komplexer Verbindungen*. Vf. gibt eine krit. Übersicht über die Arbeiten, die aus den magnet. Eigenschaften komplexer Verbb. Schlüsse auf die Ausbildung der Elektronenteilgruppen der Zwischenelemente ziehen. (Philos. Magazine [7] 2. 86—96. London, DAVY-FARADAY Lab.)

LESZYNSKI.

E. C. S. Dickson und **W. Binks**, *Krystallstruktur des Anhydrits*. Vff. untersuchen nach der Ionisationsspektrometernmethode die Krystallstruktur des rhomb.-bipyramidal krystallisierenden wasserfreien CaSO_4 . Der Elementarkörper enthält 4 Molekeln. Die Raumgruppe \mathcal{B}_h^{17} wird bestätigt. Bei Annahme einer regulären Tetraederanordnung der SO_4 -Gruppe sind für die Atome dieser Gruppe 2 Parameter, für die Ca-Atome 1 Parameter erforderlich. Die Ergebnisse stimmen zum Teil mit Messungen des Streuvermögens für Röntgenstrahlen nicht überein. (Philos. Magazine [7] 2. 114—28. Manchester, Univ.)

LESZYNSKI.

W. Lawrence Bragg und **J. West**, *Die Struktur des Berylls, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$* . (Vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 63. 122; C. 1926. I. 3117.) Die Struktur des Berylls interessierte besonders, da das Verhältnis der Atome Si/O dasselbe ist wie in den Metasilicaten, über deren Struktur noch wenig bekannt ist. Röntgenmessungen ergeben für a den Wert 9,21 u. für c den Wert $9,17 \pm 0,01$ Å.-E. (also für $a:c$ den Wert 1:0,9956 gegenüber dem früher angenommenen 1:0,4989). Der Elementarkörper enthält 2 Molekeln $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Für die D. ergibt sich 2,661. Die Raumgruppe ist D_{2h}^{16} . Die Lage der Atome wird aus der Best. der F-Werte abgeleitet u. durch Fourieranalyse wird die Elektronenverteilung ermittelt. Die Struktur ist durch 7 Parameter bestimmt, 2 für die Si-Atome, 3 für 24 O-Atome u. 2 für 12 O-Atome. Die Gruppierung der O-Atome um Be, Al u. Si ist ähnlich der Anordnung in $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (MENZER, Ztschr. f. Krystallogr. 63. 157 [1926]). Jedes Si-Atom ist in Tetraederanordnung von 4 O-Atomen, jedes Al-Atom in Oktaederanordnung von 6 O-Atomen u. jedes Be-Atom von 4 O-Atomen in verzerrter Tetraederanordnung umgeben. 6 SiO_4 -Gruppen bilden einen Ring von der Zus. Si_6O_{18} , jede Gruppe hat also mit den beiden benachbarten je ein O-Atom gemeinsam. Die Ringe sind um die hexagonalen Achsen angeordnet, wobei für kein Atomzentrum die Entfernung von der Achse weniger als 2,55 Å.-E. beträgt. Die einzelnen Ringe werden durch die Al- u. Be-Atome zusammengehalten. Die interatomaren Abstände sind im Original angegeben. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 111. 691—714. Manchester, Univ.)

LESZYNSKI.

Karl Herrmann, Martin Hosenfeld und Nikolaus Schönfeldt, *Raumgitteranalyse von Kaliumchromat*. Vff. geben Messungen an K_2CrO_4 nach dem Drehkrystallverf. von SCHIEBOLD u. POLANYI. Die Drehdiagramme konnten durchindiziert werden. Der einfach primitive Elementarkörper hat die Kantenlängen $a = 7,45$, $b = 10,3$ u. $c = 5,88$ Å.-E. u. enthält 4 Molekeln. Am wahrscheinlichsten ist die Raumgruppe \mathcal{S}_6^{13} u. die Eigensymmetrie C_1 . (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 5. 119—27. Abt. f. Elektrochemie d. Wernerwerks d. Siemens & Halske A.-G.) LESZYNSKI.

James B. Friauf, *Die Krystallstruktur von Magnesiumplumbid*. *Magnesiumplumbid*, Mg_2Pb , wurde durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle im berechneten Verhältnis unter einem geschmolzenen Gemisch von NaCl u. KCl, um Oxydation zu vermeiden, erhalten. Da Mg_2Pb von Luft schnell angegriffen wird, wurde es unter Kerosin zu Pulver vermahlen, auf ein Stück Papier gebracht u. zur Verhinderung der Oxydation mit einer dünnen Schicht von Paraffin bedeckt. Die Krystallstruktur wurde mittels Mo-Strahlung aus den Röntgenstrahlenbeugungsdaten bestimmt. Der Elementarkörper ist kub. u. enthält 4 Moll., eine Kante ist 6,78 Å. Die Atome sind im Flußspattypus angeordnet. Die Tatsache, daß die Krystallstruktur von Mg-Silicid, -Stannid u. -Plumbid vom selben Typus wie die der typ. polaren Verb. MgF_2 ist, deutet darauf hin, daß auch die 3 intermetall. Verb. des Mg polare Verb. sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1906—09. Pittsburgh [Penns.], Carnegie Inst. of Technol.) JOS.

Egil Hylleraas, *Die Anordnung der Atome in den tetragonalen Krystallen der einwertigen Quecksilberhalogenide Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2J_2* . Berechnung der optischen Doppelbrechung von Hg_2Cl_2 . Ausführliche u. zahlenmäßig belegte Wiedergabe der früheren Arbeit. (Physikal. Ztschr. 26. 811; C. 1926. I. 1928.) (Ztschr. f. Physik 36. 859—96. Oslo. Physikal. Inst.) BECKER.

R. O. Herzog, *Röntgenstrahlenuntersuchungen an Cellulose*. Vf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über seine röntgenograph. Unterss. an der Cellulose, ihrer Nitro- u. Acetylverb. u. am Chitin. (Paper Trade Journ. 83. 51—55. Berlin.) BRA.

Richard Rudy, *Der Übergang in die Bogenstufe in Entladungen durch Quecksilber und Argon*. (Vgl. Journ. Franklin Inst. 201. 248; C. 1926. I. 2292.) Vf. untersucht den Übergang einer Entladung mit einem glühenden Draht als Kathode zur sich selbst unterhaltenden Bogenentladung in Hg-Dampf von 1 bis 2 cm Druck. Wenn der Draht so heiß war wie nur möglich, ohne zu schmelzen, u. der Entladungsstrom 1 Amp. betrug, so hörte die Entladung auf, sobald der Heizstrom unterbrochen wurde. Anders bei Ggw. von Ar von 2 mm Druck. Hier konnte der Heizstrom unterbrochen werden, u. es wurde eine sich selbst unterhaltende Bogenentladung erhalten. Außerdem verändert das Ar auch die Gestalt der Charakteristiken der Entladung. Oberhalb des Sättigungsstroms nahm die Stromstärke anfangs mit wachsender Spannung zu, aber bald wurde ein Punkt erreicht, wo die Spannung konstant blieb u. später sogar fiel, während die Stromstärke dauernd zunahm. Wenn der Heizstrom von 12 Amp. auf 6 Amp. reduziert wurde, ließ sich die fallende Charakteristik nach höheren Spannungen hin verschieben, aber ihre Hyperbelgestalt blieb ungeändert. Wenn der Argondruck erhöht wurde, wurde die fallende Charakteristik nach niederen Spannungen hin verschoben. Die höchste Elektronenemission, bei der eine fallende Charakteristik beobachtet werden konnte, war 250 mAmp. bei 12 Amp. Heizstrom. Oberhalb dieses Heizstromes wurde noch ein anderer Typus der Charakteristik beobachtet. Bei den höheren Drahttempp. rührt der Entladungsstrom zum großen Teil von der Thermionenemission her. (Journ. Franklin Inst. 201. 802—04. NELA Research Lab.) JOS.

Carl Heinrich, *Spektralphotometrische Untersuchung der sichtbaren Strahlung des negativen Glimmlichts in Neon und Helium*. Vf. bestimmt nach der Methode von KURLBAUM u. GÜNTHER-SCHULZE die spektrale Energieverteilung für die Strahlung des negativen Glimmlichts in Ne u. He bei Gleichstromentladung sowie die Intensitätsänderungen der einzelnen Linien mit der Stromstärke u. mit der zugeführten elektr.

Energie. Aus der spektralen Energieverteilung wird die spektrale Helligkeitsverteilung ermittelt. Es wurden Lampen benutzt, die die positive Säule nicht zur Ausbildung gelangen ließen. Der Anstieg der Intensität mit der Glimmstromstärke bzw. mit der zugeführten Energie ist für die einzelnen Linien nicht der gleiche. In den Kurven ist deutlich das Gebiet des n. u. anomalen Kathodenfalls zu unterscheiden. Hysteresiserscheinungen wurden nicht beobachtet. Innerhalb einer Serie nimmt die Intensität nicht mit steigender Gliednummer durchgängig ab. Die Gesamtausstrahlung an sichtbarem Licht steigt bei He ebenso stark, bei Ne weniger als die im Mittel zugeführte Energie, dagegen in beiden Fällen stärker als die Stromdichte. (Ann. der Physik [4] 80. 349—66. Berlin, Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

A. Güntherschulze, *Die Energieverteilung zwischen Anode und Kathode der Glimmentladung*. (Vgl. Ztschr. f. techn. Physik 6. 446; 1926. I. 1102.) Der größte Teil der dem gesamten Kathodenfall entsprechenden Energie wird bei n. Kathodenfall primär an das Gas als Wärme abgegeben u. gelangt erst sekundär durch Wärmeleitung zu den Elektroden. Bei anomalem Kathodenfall fällt die Zahl der zur Ablösung eines Elektrons von der Kathode erforderlichen Kationen schnell bei steigendem Kathodenfall. (Ztschr. f. Physik 37. 868—80. Charlottenburg, Physik.-Techn. Reichsanst.) LESZ.

E. W. B. Gill und R. H. Donaldson, *Eine neue Methode zur Erzeugung von Leuchtenladungen in Gasen bei sehr niedrigen Drucken*. Vf. erhalten in H₂ bei Anwendung von Hochfrequenzströmen ($n = 3,6 \cdot 10^7$) noch Leuchtenladungen bei Drucken $< \frac{1}{100}$ mm, elektrodenlose Entladungen sogar bei Drucken $< \frac{1}{500}$ mm. Die Erklärung liegt darin, daß der Weg der meisten Elektronen weit größer geworden ist als der Elektrodenabstand, also mehr Gelegenheit zu Zusammenstößen mit den Gasmolekeln vorhanden ist. (Philos. Magazine [7] 2. 129—37. Oxford.) LESZYNSKI.

Max Morand, *Über die in einem Positiven-Strahlenrohr von Lithium beobachteten Leuchterscheinungen*. Vf. untersucht das Verh. der positiven Strahlen eines Rohres (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 544; C. 1926. I. 1931), besonders ihrer Leuchterscheinungen im Magnetfeld. Die am weitesten aus ihrer Bahn abgelenkten positiven Strahlen sind völlig unsichtbar u. nur durch Fluoreszenzleuchten auf einem Schirm bemerkbar. Bringt man an die Stelle, wo das Magnetfeld die Strahlen vereinigt, eine Spur LiCl, so erhält man statt der grünen Fluoreszenz ein rotes Leuchten des Salzes. Als Erklärung der Erscheinung nimmt Vf. an, daß die auftreffenden Teilchen mehr oder weniger tief in das Innere des Hindernisses eindringen. Eine spezif. Lichterscheinung kann daher nicht beobachtet werden, weil sie entweder überhaupt nicht sichtbar wird oder sich in Fluoreszenzlicht umwandelt. Vf. zeigt weiter, daß ein positives Teilchen, wenn es sich in einem genügend hohen Vakuum bewegt, nicht mehr leuchtet als ein Kathodenstrahl, da nur Zusammenstöße u. zufällige Neutralisationen es zum Leuchten bringen. Vf. konnte ferner das Auftreten von doppelt ionisiertem Li nachweisen. Ein Nachweis der positiven Strahlen der Halogenionen, der bei genügend starkem Magnetfeld zu erwarten ist, gelang nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 883—85.) St.

S. C. Lind, *Die Ionisation von Gasen als ein Beispiel für chemische Aktivierung*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2679; C. 1925. I. 1365.) Vf. entwickelt eine Kinetik der chem. Wrkg. von α -Strahlen. Diese Art chem. Aktivierung ist am leichtesten zu behandeln, da das Verhältnis der Zahl der reagierenden Molekeln zur Zahl der gebildeten Ionen experimentell ermittelt werden kann. Die Experimente geben untere Grenzen für die Größe der um die gebildeten Ionen entstehenden Anhäufungen. Aus den angeführten Beispielen ist zu ersehen, daß in allen Fällen, in denen eine Oxydation möglich ist, von allen möglichen Rkk. nur diese auftritt. (Science 64. 1—6. Washington D. C., Fixed Nitrogen Res. Lab.) LESZYNSKI.

George Glockler, *Diffusion von Elektronen*. Vf. berechnet die durchschnittliche Zahl Z der Zusammenstöße eines Elektrons, welches ohne angelegtes Feld durch eine Gasschicht von der Länge a hindurchdiffundiert. Er findet nach zwei verschiedenen

Methoden für $Z = 3/2 a^2/\lambda^2$ ($\lambda =$ mittlere freie Weglänge des Elektrons). Z ist also nur abhängig von a u. λ . (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 178—80.) STEI.

George Glockler, *Die Resonanzpotentiale von Helium und doppelte Elektronenstöße in Helium*. In einer mit 5 Elektroden ausgerüsteten Röhre bestimmt Vf. nach der Methode von FRANCK bei Drucken von 0,13—13 mm u. nach der Methode von LENARD bei Drucken von 0,96—2,85 mm die ersten beiden krit. Potentiale von He. Die Korrektur für die Anfangsgeschwindigkeit wird nach zwei Methoden berechnet, die zu übereinstimmenden Resultaten führen. Die Ergebnisse der Messungen stehen in voller Übereinstimmung mit den spektroskop. erhaltenen Werten ($1S - 2s$ bzw. $1S - 2S$). Nach der Methode von FRANCK werden drei krit. Potentiale bei 39,62, 40,47 u. $40,96 \pm 0,04$ Volt gefunden. Die spektroskop. Werte für Doppelstöße sind 39,54 Volt ($1S - 2s$ u. $1S - 2s$), 40,32 Volt ($1S - 2s$ u. $1S - 2S$) u. 40,89 Volt ($1S - 2s$ u. $1S - 2P$). Die beobachtete Differenz zwischen dem letztgenannten Doppelstoßpotential u. dem ersten krit. Potential ist 21,09 Volt, in ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem spektroskop. Wert 21,12 Volt für den Übergang $1S - 2P$. (Physical Review [2] 27. 423—31. Pasadena, Inst. of Technology.) LESZYNSKI.

G. E. M. Jauncey und **A. L. Hughes**, *Strahlung und der Zerfall und die Bildung von Atomen*. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 169—73. — C. 1926. I. 2073.) STEINER.

Leo A. Cotton, *Das Alter einiger radiumhaltiger Gesteine in Australien*. Zusammenfassender Bericht über die Best. des Alters aus dem Verhältnis Pb zu U. Das aus verschiedenen Mineralien bestimmte Alter schwankt zwischen 240 u. 3840 Millionen Jahren. Das höchste zeigt ein Pilbarit von Wodgina, W. A., das niedrigste ein Carnotit von Olary, S. A. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 12. 41—46.) ENSZLIN.

P. Bracelin, *Die Halbwertszeit von Radium B und Radium C*. Vf. stellt reines Radium C in der üblichen Weise durch Niederschlagen auf Nickelblech aus der salzsauren Lsg. des akt. Nd. des Ra bei 80° dar, nachdem nach 40 Min. langem Stehen RaA auf 0,1% abgefallen war. Von den Präparaten mit einer Anfangsaktivität entsprechend 20 mg Ra wird fast 2 Stdn. lang d. h. während 6 Halbwertszeiten der Abfall verfolgt. Zur Erzielung einer größeren Genauigkeit führt Vf. die Messungen mittels eines Plattenkondensators u. Galvanometers bei konstantem Feuchtigkeitsgehalt u. vermindertem Druck (20—40 mm Hg) aus. Letzterer Umstand begünstigt das Erreichen des Sättigungsstromes durch die α -Teilchen, was durch mehrere bei steigender Stromstärke ausgeführte Messungen ständig kontrolliert wird. Das Weitermessen der Präparate im Elektroskop zur Prüfung der Reinheit ergab keine Verlangsamung des Abfalles u. damit die Abwesenheit von RaA. Aus vier Verss. wird als Mittelwert berechnet $\lambda = (3,514 \pm 0,007) \times 10^{-2} \text{ Min.}^{-1}$ u. $T = 19,72 \pm 0,04 \text{ Min.}$ Die Abweichung gegenüber der Best. durch F. v. LERCH $T = 19,5 \text{ Min.}$ (Ann. der Physik 20. 2. 345—54; C. 1906. II. 411) beträgt 1%. — Zur Best. der Halbwertszeit von Radium B mißt Vf. ferner fast drei Stdn. lang den Abfall des durch 15 Stdn. lange Exposition eines Messingbleches in RaEm (ohne Anwendung eines elektr. Feldes zwecks Vermeidung einer ungleichmäßigen Ansammlung der Zerfallsprodukte) erhaltenen akt. Nd. nach Einstellung des Gleichgewichtes (nach weiteren 30 Min.). Der Verlauf der aus drei Verss. erhaltenen Kurven ergibt als Zerfallskonstante von RaB $\lambda = 2,587 \times 10^{-2} \text{ Min.}^{-1}$, u. $2,596 \times 10^{-2} \text{ Min.}^{-1}$ entsprechend $T = 26,7$ bzw. 26,8 Min. Zur Berechnung wird von RaEm u. RaA die bekannte, von RaC die neu bestimmte Zerfallskonstante eingesetzt. F. v. LERCH fand $T = 26,7 \text{ Min.}$ (l. c.) u. Frau CURIE $T = 26,8 \text{ Min.}$ (Radioactivité 2. 322 [1910]; C. 1911. II. 2. 1755.) (Proc. Cambridge Philos. Soc. 23. 150—54.) ERBACHER.

C. Gerthsen, *Über die Möglichkeit der Erregung von Röntgenstrahlen durch den Stoß von α - und Kanalstrahlen*. Vf. bespricht die Möglichkeit, Röntgenstrahlen durch den Stoß von α - u. Kanalstrahlen zu erregen u. zieht aus dem vorhandenen Beobach-

tungsmaterial den Schluß, daß die fundamentalen Erhaltungssätze der Mechanik die Anregung von Wellenstrahlung durch den Stoß positiver Teilchen beherrschen. (Ztschr. f. Physik 36. 540—47. Kiel, Univ.)

BECKER.

G. Breit, *Ein Korrespondenzprinzip im Comptoneffekt*. Die Änderung der Wellenlänge im Comptoneffekt läßt sich korrespondenzmäßig als ein klass. Dopplereffekt darstellen. Auch die Intensitätsverteilung läßt sich klass. errechnen. Es wird angenommen, daß das korrespondierende klass. Elektron sich in Richtung der gestreuten Quanten bewegt. (Physical Review [2] 27. 362—72. Department of Terrestrial Magnetism, CARNEGIE-Inst. of Washington.)

LESZYNSKI.

T. L. Eckersley, *Die Comptonstreuung und die Struktur der Strahlung*. Vf. gibt eine Theorie des Comptoneffekts, die, obgleich auf quantentheoret. Boden, davon ausgeht, die Änderung der Wellenlänge als Dopplereffekt zu deuten. Die Durchführung der Rechnung führt zu einer definierten Größe des Vol. eines Lichtquants. (Philos. Magazine [7] 2. 267—87.)

LESZYNSKI.

H. Kircher und **W. Schmitz**, *Energiemessungen an Röntgenstrahlen*. Beschreibung verschiedener Methoden zur Messung der R-Werte. Dabei zeigt sich, daß die Energie, die zur Erzeugung einer Ionisation von 1R notwendig ist, mit abnehmender Wellenlänge des primären Röntgenstrahls stark zunimmt. Im langwelligen Spektrum von 0,5 bis 1,5 Å dagegen ist diese Energie nahezu konstant. Sie beträgt hier 20,5 Volt pro Ionenpaar. (Ztschr. f. Physik 36. 484—95. Bonn, Univ.)

BECKER.

Richard Swinne, *Elektronenisomerie und Ausbildung von Röntgenspektren*. Vf. behandelt die Frage der Zuordnung der Quantenzahlen u. der Elektronenbesetzung bei den Zwischenschalenelementen u. gibt eine krit. Übersicht über die bisher geäußerten Gedanken über Elektronenisomerie, d. h. verschiedene Besetzung der peripheren Elektronenanordnungen, wie sie sich im V. verschiedener opt. Terme, im Vorhandensein verschiedener magnet. Zustände, in der Passivierbarkeit u. besonderer katalyt. Wirksamkeit zeigt. Wie aus Abbildungen über die allmähliche Ausbildung der Röntgenspektrenlinien ersichtlich ist, muß sich unvollständige Besetzung von Elektronengruppen im Gang der Energiewerte der betreffenden Röntgenterme spiegeln. Zum direkten Nachweis der Elektronenisomerie ist Ausdehnung der Röntgenmessungen ins Gebiet längerer Wellenlängen erforderlich. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 5. 80—88. Zentrallab. d. Wernerwerks d. Siemens & Halske A.-G.)

LESZ.

Gregor Wentzel, *Eine Schwierigkeit für die Theorie des Kreiselektrons*. Vf. zeigt, daß die Theorie der Kreiselektronen von GOUDSMIT u. UHLENBECK (Nature 117. 264; C. 1926. I. 2650) zu hohe Werte für die Abschirmungszahlen der Röntgenspektren liefert. Vf. rechnet nach der klass. Störungstheorie, doch ist die Diskrepanz, für die sich kein plausibler Grund angeben läßt, so groß, daß sie sicher auch bei Rechnung nach der Quantenmechanik vorhanden sein wird. (Ztschr. f. Physik 37. 911—14. München, Inst. f. theor. Physik.)

LESZYNSKI.

Edmund C. Stoner, *Röntgentermwerte, Absorptionsgrenzen und kritische Potentiale*. Die aus Röntgendaten erhaltenen Termwerte setzt Vf. für die Elemente *Ti bis Zn* in Beziehung mit den Ergebnissen der Arbeiten über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten u. der Messungen krit. Potentiale. Die Termwerte entsprechen der Entfernung eines Elektrons zum niedrigsten freien, opt. Niveau. Der Unterschied von den Werten für die vollständige Entfernung eines Elektrons ist für neutrale Atome gering, wächst aber mit der Ladung. Ungedeutete Werte für krit. Potentiale, die sich auch durch mehrfache Stöße nicht erklären lassen, können sich auf geladene Atome beziehen. Messungen krit. Potentiale erlauben keine sicheren Schlüsse auf die Werte der Energieniveaus. (Philos. Magazine [7] 2. 97—113. Department of Physics, Univ. of Leeds.)

LESZYNSKI.

Max Born, *Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge*. Vorl. Mitt. Es wird die Auffassung entwickelt, daß die Quantenmechanik in der Schrödingerschen Form auch

die Quantensprünge zu beschreiben gestattet. Vf. geht von dem Problem der Wechselwrgk. zwischen einem freien Teilchen (α -Teilchen oder Elektron) u. einem beliebigen Atom aus. Dies Problem enthält bereits alle Schwierigkeiten, die bei der Betrachtung der Emission u. Absorption von Licht auftreten. Die Quantenmechanik beantwortet die Frage nach der Wahrscheinlichkeit für einen vorgegebenen Effekt des Zusammenstoßes, ohne eine Kausalbeziehung zu geben. Vf. geht kurz auf das Problem des Determinismus ein. Prakt. besteht für den Physiker der Indeterminismus. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die enge Verknüpfung von Mechanik u. Statistik eine Revision der thermodynam. statist. Grundbegriffe erfordern wird. Vf. glaubt, daß die Behandlung der Emission u. Absorption von Licht, analog der Behandlung des Stoßproblems, zu einer rationellen Theorie der Dämpfung u. Linienbreite im Einklang mit der Lichtquantentheorie führen wird. (Ztschr. f. Physik 37. 863—67. Göttingen.) LESZ.

Richard C. Tolman und **Richard M. Badger**, *Eine neue Art der Prüfung des Korrespondenzprinzips auf Grund der Voraussage der absoluten Intensitäten der Spektrallinien*. Mit Hilfe des Korrespondenzprinzips werden die Einsteinschen Absorptionskoeffizienten für die Linien des Rotationspektrums von HCl berechnet u. mit den gemessenen Werten von CZERNY (Ztschr. f. Physik 34. 227; C. 1926. I. 310) verglichen. Vff. halten die Übereinstimmung für befriedigend im Hinblick auf die Zahl der gemessenen Größen, die in die Rechnung eingehen. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 173—74. Pasadena.) STEINER.

Robert S. Mulliken, *Systematische Beziehungen zwischen Elektronenanordnung und Bandenspektrumstruktur bei zweiatomigen Molekülen*. I.—II. Mitt. I. Vf. versucht die feinere Struktur der Banden durch Übernahme der bei der Multiplettstruktur der Linienspektren gewonnenen Ergebnisse zu verstehen. Die Überlegungen gründen sich auf zwei Annahmen. 1. wird das Kratzer-Pauli-Kramerssche Molekülmodell zugrunde gelegt, 2. eine Forderung von BIRGE übernommen: daß die Energieniveaus der Molekülvalenzelektronen in allen wesentlichen Erscheinungen mit denen der Valenzelektronen der Atome übereinstimmen. Die Durchmusterung der bekannten Bandenspektren unter diesen Gesichtspunkten auf ihre wichtigsten Eigenschaften (Ganz- oder Halbzahligkeit der Rotationsquantenzahl, Ausfall von Linien in der Nähe der Kanten, Existenz von P-, Q- u. R-Zweigen, Multiplizität) führen Vf. zur Aufstellung der drei folgenden Postulate: 1. Der Elektronenzustand jedes Mol. kann durch eine Termbezeichnung ($^1S, ^2P \dots$) charakterisiert werden; ihr ist eine Elektronenquantenzahl j_e zugeordnet, die mit SOMMERFELDS innerer (Atom-)Quantenzahl j für den gegebenen Termtyp ident. ist. In einigen Fällen hat jedes Atom seine eigene j_e . 2. Die Vektoren j_e sind parallel oder senkrecht zum Vektor m (Kerndrehimpuls). Der Rotationsenergie-term ist nach KRATZER, KRAMERS u. PAULI berechenbar. 3. Der Gesamtdrehimpuls j ist ganzzahlig für ungerade u. halbzahlig für gerade Moleküle u. genügt dem Auswahlprinzip $\Delta j = 0, \pm 1$.

II. *Die ZnH, CdH und HgH-Moleküle und ihre Spektren*. Vf. wendet seine Postulate für die Systematik der Bandenspektren auf die Spektren von ZnH, CdH u. HgH an. Der Elektronensprung entspricht dem Übergang $^2P_{1,2} - ^2S$ (Bezeichnung nach RUSSELL u. SAUNDERS, Astrophys. Journ. 61. 64) wie der Vergleich mit den Dublettaufspaltungen der im period. System vorangehenden Metalle Cu, Ag, Au zeigt. Die molekularen Konstanten der drei Verbb. werden zum Teil neu berechnet u. sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 144—51. 151 bis 158.) STEINER.

Robert S. Mulliken, *Systematische Beziehungen zwischen Elektronenstruktur und Bandenspektrumstruktur bei zweiatomigen Molekeln*. III. *Molekelbildung und Molekülstruktur*. (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt im Anschluß an seine vorhergehenden Mitteilungen eine Zusammenstellung der spektralen Daten (Elektronenbahnen, Termbezeichnungen) für 2-atomige, in Entladungsröhren auftretende Molekeln einerseits,

andererseits für die Einzelatome, aus welchen diese Molekeln aufgebaut sind. Es zeigt sich, daß die Elektronenbahnen der letzteren bei der Molekelbildung sich weitgehend verändern; sei es, daß andere spektr. nachweisbare Bahnen der Einzelatome besetzt werden, sei es, daß Ionisierung, d. h. Austausch von Elektronen oder Bewegung der Elektronen auf neuen, beiden Atomen zugeordneten Bahnen erfolgt. Vf. schildert im einzelnen unter Diskussion des spektr. Befundes diese Zusammenhänge für die in Entladungsbahnen nachweisbaren Gebilde *BO*, *CN*, *Na₂*, *HCl*, *AlH*, *HgH*, *CH* u. schließt hieraus auf die mutmaßliche Elektronenstruktur von Molekeln wie *H₂* u. *N₂*. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 338—43.) FRANKENB.

Robert S. Mulliken, *Die Elektronenzustände im Heliummolekül*. Auf Grund der vom Vf. aufgestellten Prinzipien (vgl. vorst. Ref.) wird das Bandenspektrum von He analysiert; die bis jetzt bekannten verschiedenen Elektronenniveaus im He₂ sind in einem Energiediagramm zusammengestellt. Es werden zwei Serien für das Spektrum angegeben, die „Hauptserie“ u. die „zweite Serie“. Ein Vergleich mit den Elektronenniveaus des He-Atoms zeigt, daß die Terme der Hauptserie den Dubletttermen des Atoms, die der 2. Serie den Singuletttermen des Atoms parallel gehen. Vf. leitet daraus die Existenz zweier verschiedener Arten von He-Molekülen ab, entsprechend den beiden verschiedenen Atomen. Die Bindung des Mol. ist eine sehr lose, da die Energieniveaus der Elektronen im Molekül denen im Atom sehr ähnlich sind. Weiter spricht hierfür, daß zu jedem Elektronensprung nur ein einziges Band gehört; das Mol. ist zu instabil, um auch nur ein Schwingungsquant in irgendeinem der verschiedenen Elektronenzustände zu besitzen. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 158—62.) STEINER.

E. Fues, *Das Eigenschwingungsspektrum zweiatomiger Moleküle in der Undulationsmechanik*. Die Bewegung zweiatomiger Moleküle (Hantelmodell) wird nach der Wellenmechanik SCHRÖDINGERS behandelt. Vf. geht von der Annahme KRATZERS (Ztschr. f. Physik 3. 289; C. 1921. III. 1381) über das Potential aus. Die Theorie führt zu dem Auftreten eines kontinuierlichen Spektrums u. zu der Halbzahligkeit der Oszillations- u. Rotationsquantenzahl in den Frequenzen des diskreten Spektrums. Beides wird nach brieflicher Mitteilung KRATZERS von der Erfahrung bestätigt. (Ann. der Physik [4] 80. 367—96. Zürich, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

R. Minkowski, *Natürliche Breite und Druckverbreiterung von Spektrallinien*. (Vgl. Naturwissenschaften 13. 1091; C. 1926. I. 1506.) Die Durchführung von Vers. an den D-Linien von Na ergab für die natürliche Halbwerte den Wert 0,62 Sek.⁻¹. Die Druckverbreiterung wird von einem Druck des reinen Na-Dampfes von 10⁻² mm an merkbar; der Verlauf der Absorption ist dann nicht mehr der aus der Dispersions-theorie folgende. (Ztschr. f. Physik 36. 839—58. Hamburg, Physikal. Staatsinst.) K.W.

Marie Lewitsky, *Der Zeemaneffekt im Palladiumspektrum*. Vf. berichtet von Aufnahmen mit Feldstärken von 36—48 · 10³ Gauss. Es wurde stets der transversale Zeemaneffekt beobachtet. Durch ein Kalkspatrhomboceder wurde p- u. s-Komponente getrennt. Die meisten Linien des Pd-Spektrums geben in erster Ordnung Triplets, oft mit nicht n. Intensitätsverteilung. In höheren Ordnungen stellen die Triplets eine kompliziertere Zerlegung dar. Ein analoger Befund ergab sich bei den Quadruplets. An einzelnen Tripletpaaren, bei denen es sich um gekoppelte Linien handelt, wurde a. Intensität im Transversaleffekt beobachtet. Für scharfe Triplets ist $\partial \lambda / \lambda^2$ nahezu gleich eins, während dieser Wert für weniger scharfe steigt bis zu einem Wert $> 1,4$ für diffuse Triplets. Ausmessungen komplizierterer Zerlegungen scheinen die Regeln von RUNGE u. RITZ zu befriedigen. (Ann. der Physik [4] 80. 397—407. Leningrad-Sosnowska, Physik.-Techn. Röntgeninst.) LESZYNSKI.

Wallace R. Brode, *Die Dissoziation von Kaliumjodid und die Absorptionsspektren von Jod und Kaliumjodid*. Das Absorptionsspektrum von Jod wird in A., in wss. KJ-Lsg. u. in CCl₄ untersucht. Das Absorptionsspektrum von KJ wird ebenfalls unter

verschiedenen Bedingungen untersucht. Dabei wurde gefunden, daß die Satellitbande im KJ-Spektrum dieselbe Vibrationsfrequenz besitzt wie die erste Bande des Jods in einer KJ-Lsg. Die Bande rührt also von freiem Jod her u. nicht vom KJ; Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ läßt diese Bande im KJ-Spektrum daher ganz verschwinden. Es ließen sich auf diese Weise in 100 g KJ etwa 0,000 383 g freies Jod feststellen. — Eine Lsg. von Jod in CCl_4 absorbiert sichtbares Licht u. läßt ultraviolettes Licht bis zur Frequenz 1150 f durch, diese Lsg. wird als Lichtfilter empfohlen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1877—82. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) Jos.

G. Wolfsohn, *Über das Bogenspektrum des Kupfers bei vermindertem Druck*. Vf. gibt Ausmessungen des Cu-Bogenspektrums zwischen 2100 u. 5200 Å.-E. bei n. u. vermindertem (meist zwischen 40 u. 50 mm) Druck. Für eine Reihe von Linien werden die Druckverschiebungen bestimmt. Die von CATALÁN (Nature 114. 192; C. 1924. II. 1559) angegebenen Gesetzmäßigkeiten für den Druckeffekt werden nicht nachgewiesen, dagegen werden die Ansichten von MEGGERS (Astroph. Journ. 60. 60; C. 1924. II. 2008) bestätigt. Die graduelle Verstärkung der Linien im Vakuumbogen gestattet die Unterscheidung von 4 Gruppen. Im Original ist die Konstruktion der Vakuumlampe angegeben, die die Aufgabe lösen mußte, unter den gleichen Bedingungen wie der Bogen in Luft mehrere Stdn. betriebsfähig zu sein. (Ann. der Physik [4] 80. 415—35. Bonn, Physik. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

Z. Gyulai, *Zur additiven Färbung von Alkalihalogenidkrystallen*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 35. 411; C. 1926. I. 1943.) Vf. erzielt additive Färbungen an NaCl- u. KCl-Krystallen (auch an synthet. hergestellten) nach dem Verf. von H. ROSE (POGG. Ann. 120. 1 [1863]) durch Erhitzen in Na bzw. K auf Dunkelrotglut. Halbwertsbreiten u. Lage der Maxima in den Absorptionsspektren sowie der Einfluß der Erregung bei den erhaltenen Krystallen stimmen mit den Werten bei durch Röntgenlicht verfarbten Krystallen gut überein. Die Färbung wird nach Ultramkr.-Beobachtungen durch Amikronen verursacht. Das Verf. ist wegen der größeren Stabilität überall dort zu empfehlen, wo die geringe, nicht zu vermeidende Absorption durch kolloide Teilchen nicht stört. (Ztschr. f. Physik 37. 889—94. Göttingen, I. Physik. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

Roscoe G. Dickinson und **Miles S. Sherrill**, *Bildung von Ozon durch optisch angeregten Quecksilberdampf*. O_2 von Atm.-Druck, der mit Hg-Dampf gesätt. ist, wird mit der Wellenlänge 2537 Å einer gekühlten Hg-Lampe bestrahlt. Vf. zeigt, daß die durch Einstrahlung angeregten Hg-Atome O_3 zu bilden vermögen. Für den Mechanismus wurden verschiedene Deutungen vorgeschlagen, die aber alle noch unsicher sind. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 175—78.)

STEINER.

B. Gudden und **R. Pohl**, *Über den scheinbaren Antagonismus kurzer und langer Wellen bei der inneren lichtelektrischen Wirkung*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 35. 243; C. 1926. I. 1767.) Auf Grund des Befundes von FLECHSIG (vgl. S. 865), daß Temp.-Erhöhung, Gitterfehler u. Erregung das Absorptionsspektrum in gleicher Weise beeinflussen, kommen Vf. zu einer Deutung der verschiedenen Wirksamkeit langer u. kurzer Wellen bei der lichtelektr.-quantenhaften Lichtabsorption in festen Körpern. Nach dieser Deutung ist der Antagonismus nur ein scheinbarer: Alle Quanten spalten lediglich Elektronen ab. In den unerregten, nur für kurze Wellen empfindlichen Raumelementen des Gitters werden durch Elektronenabspaltung Störungen verursacht, die eine Erweiterung des Spektrums nach langen Wellen bewirken. Für diese Störungen existiert ein von der Temp. abhängiger Höchstwert, bei dessen Überschreitung eine ruckweise Umgruppierung vor sich geht. Diese führt wieder zu einem ungestörten Zentrum, das nicht mehr für längere Wellen empfindlich ist. (Ztschr. f. Physik 37. 881—88. Göttingen, I. Physik. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

Lee A. Du Bridge, *Veränderungen in der photoelektrischen Empfindlichkeit von Platin*. Die in der Literatur auftretenden Unstimmigkeiten über das photoelektr.

Verh. von entgasten Pt-Oberflächen bilden für Vf. die Veranlassung einer möglichst systemat. Unters. Es werden Pt-Drähte im höchsten Vakuum durch Erhitzen entgast u. nach der Behandlung auf ihr photoelektr. Verh. geprüft; Erhitzungstemp. wird von 1200—1550° u. Erhitzungsdauer von wenigen Min. bis zu 122 Std. variiert. Vf. kommt zu den folgenden Ergebnissen: 1. Sowohl bei kurzen (etwa 3 Std.), wie auch bei langen (30 bis zu 150 Std.) Erhitzungszeiten nimmt der Photostrom mit steigender Erhitzungstemp. der Vorbehandlung ab u. erreicht einen bestimmten, von Null verschiedenen Grenzwert (Lichtquelle: Quarzquecksilberlampe). 2. Die langwellige Wellenlängengrenze der Empfindlichkeit verschiebt sich durch die Entgasung mehr nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums. Bei unbehandeltem Pt liegt die Empfindlichkeitswelle bei 2482 Å, bei entgastem Pt zwischen 1973 u. 1943 Å. 3. Vf. untersucht ferner den Einfluß der Temp. auf den Photostrom durch seine Messung während der Erhitzung. Es stellt sich hier erst nach etwa 100 Std. Erhitzung eine gesetzmäßige Abhängigkeit des Photostromes von der Temp. ein, die sich im untersuchten Temp.-Gebiet von 0—1100° in einer Zunahme des Photostroms äußert. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 162—68.) STEINER.

Wilhelm Zimmermann, *Über lichtelektrische Untersuchungen an Flüssigkeitsoberflächen*. Vf. untersucht mit Hilfe einer Hg-Lampe mit Flußspatfenster die lichtelektr. Empfindlichkeit freier Fl.-Oberflächen. H_2O , KCl , NH_4Cl , $NaCl$, NaJ , K_2SO_4 , KNO_3 , $NaClO_3$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $NiSO_4$, $FeCl_3$, *kolloidales* $Fe(OH)_3$, $UO_2(NO_3)_2$, NH_4OH , O_3 , Br_2 , C_2H_5OH , $(C_2H_5)_2O$, C_2H_2 , $HCOOH$ u. $HCOH$ werden in wss. Lsg. untersucht u. teils gänzlich unempfindlich, teils nur durch B. fester Oberflächen wirksam gefunden. Ohne B. fester Oberflächen zeigen lediglich $K_4Fe(CN)_6$, $Na_4Fe(CN)_6$ u. $Li_4Fe(CN)_6$ den Effekt. Hier wurde zunächst eine lichtelektr. Ermüdung festgestellt. Diese wurde durch eine kolloidale Beimengung verursacht, die sich in ultrafiltrierten Lsgg. nach einiger Zeit neu bildet, so daß zu ihrer Ausschaltung eine Überflußmethode mit ständiger Erneuerung der Oberfläche benutzt werden mußte. Vf. gibt Kurven für die Konz.-Abhängigkeit der lichtelektr. Wrkg. Der Anstieg ist stärker als linear u. für die drei Salze ist die Wrkg. für gleiche Konz. nicht sehr verschieden, für das Li-Salz am stärksten, für das K-Salz am schwächsten. Es kann auf einen lichtelektr. wirksamen Bestandteil an der Oberfläche geschlossen werden, dessen Konz. stärker als die Gesamtkonz. steigt. Aus quantitativen Beziehungen kann geschlossen werden, daß als wirksamer Bestandteil undissoziierte Molekeln anzusehen sind, deren Vorhandensein in der äußersten Molekelschicht der Oberfläche anzunehmen ist. Eine festgestellte Beeinflussung des lichtelektr. Effekts durch Kationenzusatz deutet sich so als Zurückdrängung des Dissoziationsgrades. — $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, $Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$, KJ , KBr , $FeSO_4$, $Na_2Cr_2O_7$, $NaClO_3$, $CuSO_4$ wurden im festen Zustand als lichtelektr. wirksam gefunden, u. zwar nimmt die Empfindlichkeit in der obigen Reihenfolge ab. Von Stoffen, die im festen Zustand wirksam sind, aber nicht in Lsg., ist anzunehmen, daß in ihren Lsgg. die Oberflächenschicht ärmer an undissoziierten Molekeln ist als das Innere. (Ann. der Physik [4] 80. 329—48. Heidelberg, Radiolog. Inst.) LESZYNSKI.

A. Grumbach, *Über den Ursprung der EK. einer photoelektrischen Zelle, die einen fluoreszierenden Elektrolyten enthält*. Bei der Erklärung der Verss. von RUHE (Philos. Magazine [7] 1. 532; C. 1926. I. 2539) ist der Becquereleffekt zu berücksichtigen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1102; C. 1925. II. 1338). (Philos. Magazine [7] 2. 313. Nancy, Univ.) LESZYNSKI.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Phyllis Jones und T. J. Jones, *Der Einfluß eines Magnetfelds auf den elektrischen Widerstand des Quecksilbers und einiger Amalgame*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 50. 46; C. 1926. I. 316). Vff. untersuchen bei Stromstärken von 0,03—1,4 Amp. den Einfluß

eines Magnetfelds von 3000—10000 Gauss auf den elektr. Widerstand des Hg unter Verwendung von verschieden geformten Widerstandsgefäßen. Für Gefäßdurchmesser von etwa 1 mm u. für niedrige Stromstärken ist die Widerstandserhöhung ∂R unabhängig von der Stromstärke u. proportional ξ^2 . Für höhere Stromstärken wird ∂R abhängig von der Stromstärke i u. wird für die Stromstärke 1,4 Amp. proportional $\xi^{1,58}/i^{0,4}$. Unterss. über den Temp.-Einfluß ergeben ein Wachsen der Widerstandserhöhung mit fallender Viscosität. Dies steht in Übereinstimmung mit der Theorie von WILLIAMS (Philos. Magazine [6] 50. 27; C. 1926. I. 314), der den Einfluß des Magnetfeldes hydrodynam. erklärt. In zwei gestreckten Widerstandsgefäßen mit Durchmessern von 0,96 bzw. 0,5 mm wurde für kleine Stromstärken die Widerstandserhöhung proportional dem Durchmesser gefunden. In Bi- u. Zn-Amalgamen ist die Widerstandserhöhung etwas geringer als in reinem Hg, entsprechend der größeren Viscosität der Amalgame. (Philos. Magazine [7] 2. 176—94. Physics. Lab., Univ. College of Swansea.)

LESZYNSKI.

T. I. Edwards, *Spezifischer Widerstand und Leitfähigkeit verdünnter Amalgame bei verschiedenen Temperaturen*. Die Arbeit ist eine Fortsetzung der Unterss. von WILLIAMS (Philos. Magazine [6] 50. 589; C. 1926. I. 314). Vf. mißt den spezif. Widerstand von Hg zwischen 0 u. 300°, von verd. Tl-, Ge-, Sb-, Y- u. Ce-Amalgamen bei 300° u. außerdem den des Tl-Amalgams in wechselnden Konz. bei 13,3 u. 100°. Vf. benutzt eine Brückenschaltung u. hält die Temp. durch sd. Fll. ein. Der maximale Fehler jeder Messung ist $< 0,0002 \Omega$. Die Abhängigkeit des spezif. Widerstandes ρ des Hg von der Temp. t (in °C) ist durch die Formel

$$\rho_t = \rho_0 (1 + 0,0,8877 t + 0,0,977 t^2 + 0,0,19 t^3)$$

gegeben. Der Einfluß der gel. Stoffe auf das Leitvermögen des Hg ist proportional ihren Konz. Bei Tl fällt der Temp.-Koeffizient der Widerstandserhöhung mit wachsender Konz. Eine Diskussion der Ergebnisse an Hand der Theorie von SKAUPY (Physikal. Ztschr. 21. 597; C. 1921. I. 721) deutet darauf hin, daß der Einfluß der gel. Metalle nur von der Zahl der gel. Atome, nicht von ihrer Natur abhängig ist. (Philos. Magazine [7] 2. 1—21. Univ. Coll. of Swansea.)

LESZYNSKI.

Kurt Arndt und **Georg Ploetz**, *Leitfähigkeit und Zähigkeit von geschmolzenem Natrium- und Kaliumhydroxyd*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 110. 237; C. 1924. II. 1318). Die Leitfähigkeitsmessungen von geschmolzenem NaOH u. KOH führen Vff. in einem Ag-Gefäß aus, welches durch einen elektr. Ofen geheizt wird. Als Thermometer diente ein Ag-Ni-Thermoelement. Gemessen wurde die *Leitfähigkeit* von Schmelzen mit verschieden großem Carbonatgehalt, desgl. mit wechselndem Chloridgehalt. Hieraus läßt sich die Leitfähigkeit für reines Alkali ableiten. (NaOH vgl. I. c.). KOH bei 400° 2,52; 450° 2,81; 500° 3,10; 550° 3,40; 600° 3,69. Für reines NaOH beim F. 218° ergibt sich $\kappa = 2,10$; für KOH, F. 364, $\kappa = 3,21$. MgO, Al₂O₃ u. Fe₂O₃ werden von den Schmelzen nicht merklich gelöst, wohl aber CaO u. SiO₂; ihr Einfluß auf die Leitfähigkeit wird tabellar. gebracht. — Die D.D. der Schmelzen bestimmen Vff. mit einem Ag-Senkkörper (NaOH vgl. I. c.): KOH bei 400° 1,717; 450° 1,695; 500° 1,673; 550° 1,651; 600° 1,629; u. berechnen mit ihrer Hilfe die Äquivalentkonz. u. Äquivalentleitfähigkeiten. Die D. nimmt gradlinig mit der Temp. ab. Der Ausdehnungskoeffizient von geschmolzenem NaOH u. KOH ist auffällig klein. Tabellar. bringen Vff. die D.D. bei Ggw. verschiedener Beimengungen. — Zur Best. der *Zähigkeit* von geschmolzenem NaOH u. KOH verwenden Vff. einen Ag-App., welcher auf dem Capillardurchflußverf. beruht. Als Eichfl. diente geschmolzenes KNO₃. Bei z. B. 400° besitzt reines NaOH die Zähigkeit 0,028; KOH 0,023. Im Temperaturbereich von 350—600° fällt die Zähigkeit mit steigender Temp. erst rasch, dann langsamer. Die Fluidität des NaOH steigt gradlinig mit der Temp., die Kurve des KOH krümmt sich dagegen stark. Wie Verss. zeigen, wird die Zähigkeit der Schmelzen durch Zusätze von Chlorid, SiO₂ u. CaO nur wenig verändert.

— Vergleicht man die spezif. Leitfähigkeit verschiedener geschmolzener Na- u. K-Salze miteinander, so zeigt es sich, daß die Leitfähigkeit der Na-Salze ca. $1\frac{1}{2}$ -mal so groß ist, wie die der entsprechenden K-Salze. Der Quotient der Leitfähigkeit Na : K beträgt im Mittel 1,6, nur die Fluoride u. Hydroxyde machen eine Ausnahme mit 1,1. Auch die Äquivalentleitfähigkeit der Na-Verbb. ist größer, als die der K-Verbb., die Fluoride u. Hydroxyde fallen auch hier aus der Reihe. Für geschmolzenes NaOH u. KOH gilt bei 400° die Waldsche Regel, daß das Prod. aus Äquivalentleitfähigkeit u. Zähigkeit konstant ist. — Vergleicht man die Leitfähigkeit der Schmelzen verschiedener Salze mit der Grenzleitfähigkeit ihrer wss. Lsgg., so zeigt es sich, daß die zueinander gehörenden Werte von derselben Größenordnung sind. Dieses steht im Einklang mit der Annahme, daß die geschmolzenen starken Elektrolyte vollkommen dissoziiert sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 439—55.)

ULMANN.

Richard Lorenz und J. Westenberger, *Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen*. 32. *Grenzwertbestimmungen des Leitvermögens der Ionen von KCl, LiCl, NaCl, NaBr, KJ*. (31. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 150. 304; C. 1926. I. 2542.) Vff. führen außer bei den früher behandelten Salzen *KCl* u. *LiCl* die Zerlegung des Leitvermögens auch bei *NaCl*, *KBr* u. *KJ* in das Ionenleitvermögen durch, obgleich die Überführungszahlen hier nicht ausführlich genug vorliegen, so daß die Zerlegung nicht „primär“ ausführbar ist. Zusammenfassend bringen Vff. eine Tabelle der gefundenen Werte, als die angeglichenste gemäß dem Stande der besten Leitfähigkeitsbestst. u. der besten Überführungszahlen, wobei der Ausgleich unter Zugrundelegung der Theorie des Ionenleitvermögens von P. HERTZ u. der sich daraus ergebenden Theorie des Leitvermögens ausgedrückt durch die Beziehung der B-Konstanten nach R. LORENZ ausgeführt wurde. Bei $S = 0$ wird gefunden: μ_0 (KCl) 130,027; μ_0 (KBr) 132,175; μ_0 (NaCl) 109, 114; μ_0 (LiCl) 99, 113; μ_0 (KJ) 130, 818; u_0 (K) 65, 353; u_0 (Na) 44, 140; u_0 (Li) 34,439; v_0 (Cl) 64, 674; v_0 (Br) 66, 822 u. v_0 (J) 65, 464. Die für das Ionenleitvermögen berechneten Werte gehorchen der Formel von P. HERTZ, hierbei ist die universelle Konstante $A = 18,95$ gesetzt. Die Ionenleitvermögen folgen dem Additivitätsgesetz. Ein Vergleich der berechneten Leitfähigkeitswerte von KCl, KBr, NaCl u. LiCl mit den von KOHLRAUSCH gefundenen, ergibt befriedigende Übereinstimmung. Diese Werte haben weiter die Eigenschaft der der Formel von P. HERTZ nachgebildeten Formel für das Leitvermögen eines Salzes $\mu = \mu_0 - 1/B \cdot F(A \cdot S^{1/2})$ zu gehorchen. Hierbei ist wiederum die Konstante A als universell zugrundegelegt. Dies aber ergibt, wie R. LORENZ (Raumerfüllung u. Ionenbeweglichkeit [1922], S. 171) gezeigt hat, die Gültigkeit der Beziehung $B = B_1 \cdot B_2 / (B_1 + B_2)$, weil diese Beziehung die Brücke schlägt zwischen der Anwendung der Formel von P. HERTZ über das Ionenleitvermögen auf das Leitvermögen eines Salzes unter der Voraussetzung, daß die A -Konstante universell ist. Aus ihren Unterss. schließen Vff., daß auf dem Gebiete des Ionenleitvermögens die Formel von P. HERTZ an Leistungsfähigkeit zur Zeit unübertroffen dasteht. [NaBr in der Überschrift u. auch nachher noch einmal muß wohl KBr heißen. Der Referent.] (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 155. 144—59. Frankfurt a. M., Univ.)

ULMANN.

L. F. Gilbert, *Bemerkungen über die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten*. Zusammenstellung der gegenwärtigen Kenntnisse vom Wesen der DEE., von Temp.- u. Druckabhängigkeit u. von den Beziehungen zu anderen physikal. u. chem. Eigenschaften. (Science Progress 21. 57—73. London, Univ. Coll.)

LESZYNSKI.

Linus Pauling, *Zur Quantentheorie der Dielektrizitätskonstanten von Chlorwasserstoff und ähnlichen Gasen*. Im Anschluß an die von PAULI entwickelte Theorie behandelt Vf. den Temp.-Koeffizienten der DE. von Dipolgasen in größerer Allgemeinheit u. unter Benutzung halbzahliger Quantenzahlen. Die Übereinstimmung mit den Experimenten von ZAHN (Physical Review 1924. 400; C. 1925. I. 465) an HCl, HBr, HJ

ist besser als bei der klass. Theorie, aber noch nicht befriedigend. (Physical Review [2] 27. 568—77.) CASSEL.

C. T. Zahn, *Das elektrische Moment von CO₂, NH₃ und SO₂*. Nach der angegebenen Methode (Physical Review 24. 400; C. 1925. I. 465) werden die DIEE. von sorgfältig gereinigtem CO₂, NH₃ u. SO₂ bei Atmosphärendruck u. zwischen 300—400° u. dem Kp. bestimmt. Die Ergebnisse lassen sich ebenso wie die früheren nach der Gleichung von DEBYE (l. c.) darstellen. Von JONA (Physikal. Ztschr. 20. 14; C. 1919. I. 326) beobachtete Anomalien werden nicht gefunden. Die vom Vf. errechneten Werte für das elektr. Moment der Moll. zeigen gegenüber den Werten JONAS Abweichungen von 7% Die Anomalien JONAS dürften nicht auf Assoziation, sondern auf Oberflächeneffekte an den Kondensatorplatten zurückzuführen sein. Die Werte für das elektr. Moment sind in elektrostat. c.g.s.-Einheiten für CO₂, NH₃ u. SO₂ bzw. 0,06, 1,44 u. 1,611 · 10⁻¹⁸. (Physical Review [2] 27. 455—59. Princeton Univ.) LESZYNSKI.

W. Sucksmith, *Die magnetischen Suszeptibilitäten einiger Alkalien*. Vf. mißt nach der Methode von FARADAY die Suszeptibilitäten von festem u. fl. Na, K, Rb u. Cs bei Temp. von 0—500°. Die Messung des ungleichförmigen Feldes wird durch Eichvers. mit W., dessen Suszeptibilität hinreichend genau bekannt ist, umgangen. Die Temp.-Kurven zeigen für die festen Körper einen Anstieg mit steigender Temp.; beim F. folgt ein plötzlicher Abfall u. danach wachsen die Suszeptibilitäten der fl. Körper wieder stetig mit steigender Temp. bis zu den Werten + 0,62, + 0,53 u. + 0,11 · 10⁻⁶ bzw. für Na, K u. Rb bei 500°, u. bis zu dem Werte — 0,02 · 10⁻⁶ für Cs bei 300°. Wird jedem der Körper im Dampfzustand ein Bohrsches Magneton zugeschrieben, würde dies beim Kp. die Werte 14,2, 9,2, 4,2 u. 3,0 · 10⁻⁶ ergeben, also zwischen 500° u. dem Kp. einen starken Anstieg verlangen. (Philos. Magazine [7] 2. 21—29. Bristol, Univ.) LESZYNSKI.

Masuo Kawakami, *Die spezifische Wärme der Eisen-Nickellegierungen*. Vf. stellte die spezif. Wärme von Fe-Ni-Legierungen zwischen 30 u. 300° durch Messungen fest. Die Legierungen wurden verschiedener Wärmebehandlung unterzogen, u. zwar 1. ausgeglüht, 2. ausgeglüht u. in fl. Luft abgekühlt, 3. aus geglüht u. in W. abgeschreckt. Die erhaltenen Werte wichen bei den verschiedenen Strukturen stark voneinander ab; die Ergebnisse sind in Kurven zusammengestellt. (The Science Reports of the Tōhoku Imp. Univ. 15. 251—62. Sendai, [Japan].) LÜDER.

E. Lange und F. Dürr, *Lösungs- und Verdünnungswärmen von Salzen von großer Verdünnung bis zur Sättigung*. II. Lithiumchlorid. (I. vgl. WÜST u. LANGE, Ztschr. f. physik. Ch. 116. 161; C. 1925. II. 1415.) Mit Hilfe des früher beschriebenen adiab. elektr. Calorimeters, an welchem einige Verbesserungen vorgenommen sind, bestimmen Vff. die Lösungs- u. Verdünnungswärmen von LiCl im gesamten bei 25° zugänglichen Konz.-Gebiet. $L_s = +4624$; $\Delta_s = +600$ u. $\Phi_s = +1441$ ($s = 35,85$). Die Resultate werden tabellar. u. graph. gebracht. Die Unsicherheit der zwischen +8765 u. +600 cal./Mol. liegenden Lösungswärmen beträgt ca. 15 cal., die der Verdünnungswärmen bis zu 10 cal. Aus den gleichzeitig auf ca. 2 Promille genau gemessenen spezif. Wärmen der LiCl-Lsgg. berechnen Vff. die zugehörigen Temperaturkoeffizienten der Wärmetönungen. Aus den gemessenen Werten ersieht man, daß die Abhängigkeit der Lösungswärmen des LiCl von der Konz., der des HCl erheblich ähnlicher ist, als der entsprechenden der Na- u. K-Salze. (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 361—84. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) ULMANN.

Pieter Eduard Verkade und Jan Coops, *Die Verbrennungswärme von Salicylsäure Eine Erwiderung an E. Berner*. Die Vff. halten ihre Zahl für die Verbrennungswärme von Salicylsäure gegenüber BERNER (Journ. Chem. Soc. London 127. 2747; C. 1926. I. 2023) aufrecht u. stützen sie durch neue Vers.; auch haben ROTH-LASSÉ (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 607; C. 1925. I. 992) u. SWIETOSLAWSKI-PILLICH (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 84; C. 1925. I. 2914) fast ident. Zahlen (5241—5242 cal/g)

gefunden. Weiteres Umkrystallisieren eines der früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 54; C. 1924. II. 1244) benutzten Präparate mit verschiedenen Lösungsm. ändert die Verbrennungswärme nicht, Vff. finden mit BERNERS Präparaten ebenfalls 5241 bis 5242; sie verbrennen bei 19,5° Mitteltemp. in einer V₂A-Bombe mit O₂ von 35 Atm. u. einem Ag-Calorimeter von 2600 g W.-Beschildung. Die Eichungsergebnisse werden mitgeteilt. Der neue Mittelwert ist 5241,7 cal/g. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1437—43. Rotterdam, Handelshochsch.) W. A. ROTH.

Shinroku Mitsukuri und Kenji Hara, *Die Schmelzwärme von Äther, Methyl- und Athylalkohol*. Mittels eines in einer früheren Arbeit (vgl. S. 546) beschriebenen App. bestimmen Vff. die Gefrierpunktserniedrigung für A., Ä. u. CH₃OH u. berechnen daraus folgende Werte für die Schmelzwärme: Ä. 1400 cal., A. 650 cal., CH₃OH 600 cal. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. 15. 205—08. Lab. der Theoret. Chem.) RAKOW.

Jean Barbaudy, *Der Joule-Thomson-Effekt bei der Ausdehnung der Gase*. Zusammenfassender histor. Bericht über den Joule-Thomson-Effekt u. seine Anwendungen zur Verflüssigung von Gasen unter Berücksichtigung auch der neueren Literatur. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 37. 325—32.) CASSEL.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

P. P. de Weimarn, *Einige fundamentale Prinzipien meiner Theorie des kolloidalen Zustandes*. Als Nachtrag zu Rev. gén. des Colloïdes 2. 196; C. 1924. II. 2453) wird der dort irrtümlich nicht abgedruckte Text zu den Kurven u. Bildern über Löslichkeit u. Krystallform von Ndd. wiedergegeben. (Rev. gén. des Colloïdes 4. 108—11. Osaka, Dispersoidolog. Inst.) LASCH.

Felix Ehrenhaft und Emanuel Wasser, *Bestimmung von Größe und Gewicht einzelner submikroskopischer Kugelteilchen von der Größenordnung $r = 4 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ cm, sowie die Herstellung von reellen Bildern submikroskopischer Teilchen durch Verwendung von ultraviolettem Licht*. Messungen im Ehrenhaft-Kondensator (Plattendurchmesser 9 cm) mit der Beleuchtungsapertur 0,3 u. der Beobachtungsapertur 0,3 ergeben für K₄Hg₂J₄-Tröpfchen (Thouletsche Lsg.) ein reguläres Widerstandsgesetz u. für die Radien Größen von $4 \cdot 10^{-5}$ bis $1,2 \cdot 10^{-5}$ cm. Für die Messungen an kolloidalem Au erwies es sich notwendig, durch mikrograph. Aufnahmen die Kugelform der Teilchen zu beweisen. Au-Teilchen wurden nach Messung im Kondensator abgefangen u. mit der Köhlerschen Optik (Monochromatobjektiv, Brennweite 1,7 mm, Apertur 1,25, 1500-fache Vergrößerung) unter Verwendung der Cd-Linie 275 $\mu\mu$ aufgenommen. Es wurde für die Au-Teilchen ebenso wie für Se- u. Hg-Teilchen die Kugelform bestätigt. Die Radien der Au-Teilchen lagen zwischen $2 \cdot 10^{-5}$ u. $5 \cdot 10^{-6}$ cm. — Durch die Bestimmung des Widerstandsgesetzes auf rein mechan. Wege ergibt sich, wie Vf. an anderer Stelle ausführlicher ausführen wird, ein einwandfreier Beweis für die Existenz der Subelektronen. (Philos. Magazine [7] 2. 30—51. Wien, Univ.) LESZYNSKI.

M. A. van Herwerden, *Umkehrbare Gelbildung und Fixation*. An biolog. Objekten werden umkehrbare Gelbildungen durch Einw. schwächerer Reagenzlgg. (z. B. von Essigsäure, Formalin, HgCl₂) geschildert u. gezeigt, daß die Erscheinung als Zwischenstufe auf dem Wege zur nicht umkehrbaren Koagulation des Protoplasmas, nämlich der Fixation, liegt. In der Gelphase liegen die Micellen der Kolloide stark hydratisiert in Gruppen vereinigt, wobei das Dispersionsmittel in ultramkr. feinen Kanälchen zwischen die hydratisierten organ. verbundenen Micellen eindringt. Wenn die Grenze der Umkehrbarkeit noch nicht überschritten (Zeitfrage!), kann oft durch einfaches Schütteln die fl. Phase wiederhergestellt werden. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 70. II. 245—54. Utrecht, Univ.) GROSZFELD.

H. Freundlich und A. Rosenthal, *Über die Geschwindigkeit der Sol-Gel-Umwandlung von konzentrierten Eisenoxysolen*. Konzentrierte Fe₂O₃-Sole erstarren bei

geeigneten Elektrolytkonz. zu pastenartigen Gelen, die thixotrop sind, d. h. man kann sie durch bloßes Schütteln wieder zu einem Sol verflüssigen, dieses wandelt sich mit einer bestimmten Umwandlungsgeschwindigkeit in ein thixotropes Gel zurück. Vff. messen diese Umwandlungszeiten u. damit die Umwandlungsgeschwindigkeiten. (Vgl. PAINE u. EVANS, Trans. Faraday Soc. 19. 649; C. 1924. II. 2126.) Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird durch die Ggw. von *Aminosäuren*, wie Glykokoll, Alanin u. a., stark herabgesetzt. (Vgl. FREUNDLICH u. ROSENTHAL, Kolloid-Ztschr. 37. 129; C. 1925. II. 2249.) Die Wrkg. der *Aminosäuren* beruht nach Vff. wohl darauf, daß sie Komplexe an der Oberfläche der Fe₂O₃-Teilchen bilden. Die zur Komplexbildung stärker neigenden α -*Aminosäuren* wirken demgemäß stärker verflüssigend als die *Säuren*, bei denen NH₂- u. COOH-Gruppen weiter voneinander entfernt sind. Dieser Unterschied tritt deutlich beim Vergleich der α -Aminoisovaleriansäure u. der δ -Amino-*n*-valeriansäure hervor. Ein glykokollhaltiges Sol zeigt eine merklich höhere kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit als ein glykokollfreies. Vorausgesetzt, daß die Zähigkeit u. die DE. nicht eingreifend durch die *Aminosäuren* verändert werden, könnte man hieraus auf ein größeres ζ -Potential der Teilchen im glykokollhaltigen Sol schließen. Diese Umstände könnten die Ursache der verflüssigenden Wrkg. der *Aminosäuren* sein. Bei Ggw. von *Aminosäuren* in geeigneter Konz. läßt sich die Umwandlungsgeschwindigkeit des Fe₂O₃-Sols bis zu sehr hohen Elektrolytkonz. verfolgen, bei denen sonst die Umwandlung unmeßbar rasch erfolgt. Vff. finden, daß auf ein Gebiet niedriger Elektrolytkonz., in dem die Umwandlungsgeschwindigkeit stark mit dem Elektrolytgehalt anwächst, ein Gebiet hoher Elektrolytkonz. folgt, in dem die Umwandlungsgeschwindigkeit einen konstanten maximalen Wert erreicht. Die Umwandlungsgeschwindigkeit gleicht also völlig der Koagulationsgeschwindigkeit, sie läßt sich auch durch ähnliche Formeln wiedergeben:

$$k_u = A_u \left[v_k e^{-v_k^2} + \frac{1}{2} \sqrt{\pi} - \int_0^{v_k} e^{-v^2} dv \right] \text{ u. } v_k = \lambda_u - \gamma_u c$$

(k_u = Umwandlungsgeschwindigkeit; c = Elektrolytkonz.; v_k = eine bestimmte krit. Größe, die für das Eintreten der Verfestigung des Sols maßgebend ist; A_u , λ_u u. γ_u sind Konstanten). Kolloide, wie Stärke u. Dextrin, setzen gleichfalls die Umwandlungsgeschwindigkeit herab, aber nur um ca. 40% bei noch verwendbaren Konz. Andere hydrophile Kolloide, wie Agar, Gelatine u. Saponin, wirken sensibilisierend, sie erhöhen die Umwandlungsgeschwindigkeit. (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 463—83. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst.)

ULMANN.

H. Freundlich und Vera Birstein, Über das Gelten der Traubeschen Regel bei der Koagulation hydrophober Sole. Bei der Koagulation von As₂S₃-Sol durch NH₄Cl, Äthylamin-, Diäthylamin-, Triäthylaminchlorhydrat u. Tetraäthylammoniumchlorid tritt beim Anstieg in der homologen Reihe starke Abnahme des Koagulationswertes γ ein; der Aktivitätsfaktor γ_n/γ_{n+1} ist ca. 3. Verss. an Fe₂O₃-Sol u. Na-Formiat-, -Acetat-, -Propionat-, *n*-Butyrat-, *n*-Valerianat-, *n*-Capronat ergeben bis Na-Propionat nur unbedeutende, aber von Na-Propionat bis Na-Capronat deutliche, der Traubeschen Regel folgende Änderungen von γ ; $\gamma_n/\gamma_{n+1} = \text{ca. } 2$. Die koagulierende Wrkg. von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, *n*-Buttersäure, *n*-Valeriansäure, *n*-Capronsäure auf Au-Sol nimmt mit wachsendem Mol.-Gew. zu, aber nicht so stark u. regelmäßig, wie der Traubeschen Regel entspricht. Fumarsaures Na hat gegenüber Fe₂O₃-Sol einen erheblich kleineren Koagulationswert als maleinsaures Na, Salze, deren hydrophile Gruppen zueinander in o-Stellung stehen, koagulieren vielfach schwächer, als solche, bei denen sich diese Gruppen in m- oder p-Stellung befinden (Beispiele: o-, m- u. p-nitrobenzoesaures Na, phthalsäures, tere- u. isophthalsäures Na). — Aus der

Gültigkeit der Traubeschen Regel für die Elektrolytkoagulation des As_2S_3 - u. Fe_2O_3 -Sols wird geschlossen, daß der Vorgang weitgehend von capillarchem. Einflüssen geregelt wird. (Kolloidchem. Beihefte 22. 95—101. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm Inst. für physikal. Chemie u. Elektrochemie.) KRÜGER.

H. V. Tartar und **Carl Z. Draves**, *Ein Beitrag zur Fällung von Mastixsuspensionen*. Vf. untersucht den Einfluß, den die verschiedene Dispersität eines *Mastixsoles*, die Konz. u. die Art des Soles auf die Menge des zur Koagulation notwendigen KCl auszuüben imstande ist, u. zwar unter besonderer Berücksichtigung der $[H^+]$. Die Darst. des Soles erfolgte in der üblichen Weise mit Hilfe alkoh. Lsgg. von pulverisiertem oder natürlichem Mastix, die zwecks Erzeugung verschiedener Dispersion mit verschiedener Geschwindigkeit in das W. einfließen gelassen wurden. Die so hergestellten Sole wurden erst 4 Wochen nach dem Ansetzen benutzt, u. zwar auch nur der oberste Teil des Soles. Die Koagulation mit KCl erfolgte nach dem Zusatz u. gutem Durchschütteln im Thermostaten bei 25°; nach 24 Stdn. wurde der Erfolg beobachtet. War es noch zweifelhaft, ob die Flockung vollständig war, so wurde die Probe zentrifugiert. Die Best. der $[H^+]$ erfolgte sowohl in der Lsg., die noch das Koagulum enthielt, als auch in der bereits abgesetzten Lsg. mit Hilfe der üblichen Brückenschaltung. Es ergab sich, daß der p_H -Wert des unbehandelten Soles nicht wesentlich verschieden war von dem des behandelten Soles, zumal die Meßgenauigkeit nicht mehr als 0,03 p_H betrug. Es konnte aber festgestellt werden, daß die $[H^+]$ bei der Flockung im umgekehrten Verhältnis zur anzuwendenden KCl-Menge steht, d. h. je saurer die Lsg., je weniger KCl ist erforderlich. Hierauf hat nur die Art des Soles einen gewissen Einfluß, nicht aber oder nur indirekt ist die Konz. u. die Dispersität von Bedeutung. Die Saure des *Mastixsoles* ist bedingt durch freie organ. Säure, was durch Dialyse, durch Ultrafiltration u. durch Verdünnung festgestellt wurde. Bei Flockungen mit HCl zeigten sich keine Unterschiede; es flokkten die Sole gleicher Art bei demselben p_H -Wert aus. Die zur Flockung notwendigen KCl-Werte bei verschiedenem p_H liegen auf einer geraden Linie, u. zwar so weit wie die Kurve zwischen $p_H = 2,4$ u. 5,0 liegt. Da die verschiedenen *Mastixsole* auch verschiedene p_H -Werte aufweisen, so liegen die entsprechenden Kurven fast parallel zueinander. (Journ. Physical Chem. 30. 763—76. Washington, Seattle, Univ.) HAASE.

Herman M. Burns und **John K. Wood**, *Die Absorption von Methylenblau durch Zinkoxyd*. Vf. untersuchen frischgefällte Zinkoxyde mit $p_H = 8,5; 8,3; 7,8; 7,4; 7,2$ u. 6,5 auf ihre Absorptionsfähigkeit von Methylenblau ohne Zusatz u. bei Ggw. von Phosphat u. vergleichen den Einfluß der Phosphat- u. H-Ionen auf die Absorption. (Journ. Soc. Dyers Colourists 42. 210—12. Manchester, Univ.) BRAUNS.

William C. Bray und **Hal D. Draper**, *Kapillare Kondensation und Adsorption*. Vf. untersuchen die Adsorption von W.-Dampf an feinkörnigen Pulvern von CuO , MnO_2 u. Gemischen dieser Oxyde. Die Messungen werden bei 25° ausgeführt. Während die von den Oxyden aufgenommenen W.-Mengen gering bleiben u. immer schwächer mit steigendem W.-Dampfdruck anwachsen, tritt eine jähe Zunahme der adsorbierten W.-Mengen ein, sobald der Dampfdruck etwa den halben Wert des für diese Temp. gegebenen Sättigungsdruckes überschreitet. Von diesem Schwellenwert ab werden 85—90% des überhaupt aufgenommenen W. noch adsorbiert. Dieser Effekt ist zweifellos einer Kondensation des Dampfes in den Kapillaren des Adsorbens zuzuschreiben, während bei den niedrigeren Drucken sich uni- oder multimolekulare Schichten bilden. Besonders augenfällig ist die Überlagerung dieser beiden Effekte, wenn man x/m ($x =$ adsorbierte Menge, $m =$ Gew. des Adsorbens) als Funktion von $\log x/m/p$ aufträgt. Mittels Betrachtungen über die Oberflächenenergie wird der Radius der Kapillaren errechnet; er ergibt sich zwischen den Grenzen von 15 bis $150 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Kondensations-Druckkurve verläuft entsprechend der statist. Verteilung der Porendurchmesser. Vf. ist der Ansicht, daß eine Adsorption stets

notwendigerweise der Porenkondensation vorangehen muß. (Proc. National Acad. Sc. Washington. 12. 295—99. California, Univ.) FRANKENBURGER.

B. Anorganische Chemie.

Robert Schwarz, *Das Siliciumdioxid und seine Hydrate*. Vf. stellte gut definierte *Kieselsäurehydrate* her, indem er nicht von gefällten Gelen, sondern von festen, kristallisierten Alkalisilicaten ausging, die durch starke Säuren zers. wurden. Es entstehen pulverförmige, wasserarme Prodd., die sich von den Gelen weitgehend unterscheiden. Ein Teil des W. läßt sich durch Alkohol oder Aceton entfernen. Das zurückbleibende W. steht zum SiO_2 in stöchiometr. Verhältnis. Entsprechend der Zus. des Silicats entstehen Metakieselsäure H_2SiO_3 , Dikieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Granatsäure $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ oder Trisäure $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$. Die Verss. wurden gestützt durch Messung des zu jeder Temp. gehörenden Wasserdampfdrucks u. durch isothermale Abbau. Die Entwässerungskurven zeigen bei der Zus. der betreffenden Hydrate scharfe Knickpunkte. Die Zers. der Säuren geht nicht allmählich, sondern stufenweise vor sich. Die Metasäure geht bei 45° in die Disäure u. in Übereinstimmung mit der primär aus den Silicaten dargestellten Säure bei 80° in die Trisäure über. Alle Säuren sind Pulver, nur die aus Orthosilicaten dargestellte Orthosäure ist eine echte Gallerte mit 95% u. mehr W. Ihre Entwässerung gibt unscharfe Bilder, aber die Existenz eines Metasilicates ist wahrscheinlich. Durch Messung des Hydrolysengrades von Silicatlsgg. wurde erkannt, daß die Hydrolyse weitgehend, aber nicht vollständig ist. Die Ggw. von Kieselsäureionen in diesen Lsgg. wurde auch durch B. der betreffenden Ag-Silicate durch Fällung bewiesen. Auf das Orthosilicat ist diese Beobachtung nicht anwendbar. (Keram. Rdsch. 34. 409—11. Freiburg i. B.) SALMANG.

Gunnar Hägg, *Untersuchungen über Silicate*. III. *Die Hydrolyse der Natriumsilicate*. (II. vgl. K. A. VESTERBERG, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 110. 48; C. 1920. III. 74.) Vf. zeigt durch Best. der Hydroxylionenkonz. von *Na-Silicatlsgg.*, sowie durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung solcher Lsgg., daß die einzigen *Na-Silicate*, die in wss. Lsg. existieren, das Metasilicat Na_2SiO_3 u. das Disilicat NaHSiO_3 sind. Alle anderen Lsgg. enthalten, in der Reihe ihrer Acidität aufgerechnet, Mischungen von $x\text{Na}_2\text{SiO}_3 + y\text{NaOH}$, $x\text{Na}_2\text{SiO}_3$ oder $\text{NaHSiO}_3 +$ kolloidale Kieselsäure. Verss. zeigen, daß bei der Hydrolyse von Na_2SiO_3 nahezu ausschließlich HSiO_3^- -Ionen entstehen, die nicht kolloidal ausfallen. Die Hydrolyse von NaHSiO_3 ist gering; ob die dabei entstehende H_2SiO_3 kolloidal ist oder nicht, ließ sich nicht entscheiden. Ist H_2SiO_3 nicht kolidal, so enthalten nur die Lsgg., welche saurer als 1:2 sind, Kolloide. Ist H_2SiO_3 kolloidal, so enthalten die Lsgg., die mehr alkal. als 1:1 sind, nur sehr geringe Mengen von Kolloiden, die Lsgg. zwischen 1:1 u. 1:2 eine etwas größere Menge, die mit dem Kieselsäuregehalt ansteigt, u. die Lsgg., die saurer als 1:2 sind, große Mengen von Kolloiden. — Die erste Dissoziationskonstante ist bei nicht kolloidaler H_2SiO_3 von der Größenordnung 10^{-9} , die zweite von 10^{-13} . Bei kolloidaler H_2SiO_3 bedeuten diese Werte nur die scheinbaren Dissoziationskonstanten, die u. a. von der Löslichkeit der Metakieselsäure abhängig sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 155. 21—41.) Stockholm, Univ.) ULMANN.

Charles A. Kraus und **Earle F. Whyte**, *Eine Untersuchung der Oxyde von Kalium und Natrium*. Vff. untersuchen die Oxydation von *K* u. *Na* in fl. HN_3 , indem durch die Lsg. ein Strom von O_2 geleitet wurde. Das Vol. des absorbierten O_2 wurde gemessen u. das Gewicht der Reaktionsprodd. bestimmt. Der Endpunkt der Rk. wurde durch das Verschwinden der blauen Farbe der Lsg. angezeigt, welche charakterist. für die Lsg. der Metalle ist. Hinterher wurde noch O_2 in die Lsg. geleitet, bis keine Absorption mehr stattfand. Die Unters. ergab, daß bei langsamer Oxydation von *K*

in fl. NH_3 zuerst KOH u. KNH_2 gebildet wird. Bei weiterer Oxydation liefert KNH_2 KOH u. KNO_2 . Bei der schnellen Oxydation von K in fl. NH_3 entsteht zuerst K_2O_2 , das weiter zu K_2O_4 oxydiert wird. Das in der Literatur häufig angegebene K_2O_3 entstand in fl. NH_3 nicht. Die langsame Oxydation von Na in fl. NH_3 entspricht ganz der des K . Bei der schnellen Oxydation von Na entsteht Na_2O_2 u. auch kein Na_2O_3 . — Vff. untersuchen ferner die Dissoziation von K_2O_4 bei höheren Temp. Im Vakuum beginnt die Dissoziation bei 300° . Bei Berührung mit Glas wird als Endprod. der Dissoziation K_2O gefunden. Im Aluminiumgefäß entspricht das Endprod. dagegen der Formel K_2O_3 . Die Dissoziation ist reversibel, aber die Drucke scheinen von dem O_2 -Gehalt der festen Phase abzuhängen. — Bei Ggw. von Feuchtigkeit gibt K_2O_4 schon zwischen 100 u. 200°O_2 ab. Unter diesen Bedingungen ist die Zers. irreversibel. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1781—90. Providence [R. I.]) JOSEPHY.

Peter P. Budnikow, *Eine mikrochemische Untersuchung des Gipses*. (Vgl. Tonind.-Ztg. **50**. 99. 123; C. **1926**. I. 2034.) Betrachtungen zu Mikrophotographien von Gips verschiedener B. u. unter verschiedenen Bedingungen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 141—43. Charkow, Technolog. Inst.) ULMANN.

Genske Takahashi, *Das Gleichgewicht zwischen Austenit und den Kohlenoxyden*. Vf. ließ bei verschiedenen Temp. ein Gemenge von CO u. CO_2 auf Austenit wirken u. stellte bezüglich der entstehenden Gleichgewichte folgendes fest: Der C-Gehalt des Austenits vermindert sich in einem Gemisch von gegebener CO/CO_2 -Konz. mit steigender Temp. Ebenso steigt mit zunehmender Temp. der CO -Gehalt der Gas Mischung gegenüber einem Austenit mit konstantem C-Gehalt. Fügt man bei konstanter Temp. dem Gleichgewicht CO zu, so steigt der C-Gehalt des Austenits bis zur Ausscheidung von Fe_3C . Der CO -Gehalt des Gases im Gleichgewicht mit Austenit u. Cement steigt mit zunehmender Temp. Befindet sich jedoch an Stelle des Fe_3C gewöhnliches α -Fe, so tritt naturgemäß eine Verringerung von CO ein. Besteht schließlich der feste Körper aus Austenit u. FeO , so tritt mit zunehmender Temp. eine Abnahme des Austenit-C-Gehaltes u. Zunahme an CO ein. (The Science Reports of the Tōhoku Imp. Univ. **15**. 157—75. Sendai [Japan].) LÜDER.

Julius Meyer und Walter Gulbins, *Über die Autoxydation des Manganhydroxyds*. (Vgl. MEYER u. NERLICH, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **116**. 117; C. **1921**. III. 932.) Vff. untersuchen die Autoxydation der Lsgg. von kolloidalem Manganhydroxyd, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, die sich in Ggw. von Schutzkolloiden, z. B. Gelatine, von einiger Beständigkeit erhalten lassen. Bei der Autoxydation durch Luft in alkal. oder ammoniakal. Lsg. ließ sich nur kolloidales Mn_2O_3 als Oxydationsprod. feststellen. Oxydation in alkal. Lsg. mit H_2O_2 geht nicht einmal so weit, geschweige denn bis MnO_2 . Zum Vergleich stellen Vff. ein kolloidale Lsg. durch Hydrolyse unter Gelatinezusatz von Kaliummanganicyanid, $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ her, hier ist von vornherein das Mn als Mn^{III} vorhanden. Wie zu erwarten, wurde fast absolut reines $\text{Mn}(\text{OH})_2$ oder $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ erhalten. Verss. über die Abhängigkeit der Autoxydation von der Zeit zeigten, daß nach ca. fünf-tägiger Oxydationszeit vollständige Oxydation u. zwar zu Mn_2O_3 erreicht ist, welcher Zustand sich weiterhin nicht merklich ändert. Auf Grund ihrer Befunde schließen Vff., daß öfters beschriebene kolloidale, angeblich MnO_2 -Lsgg. gar nicht solche sind. Verss. zeigten auch, daß die kolloidalen MnO_2 -Lsgg. nach E. J. WITZEMANN (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1079; C. **1915**. II. 312) kaum Anspruch auf diese Bezeichnung haben. Zur Annahme des Vorliegens von kolloidalem Mn_2O_3 bei ähnlichen Verss. wie die der Vff. kommt auch ANARGYROS (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 419; C. **1926**. I. 603). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 66—72. Breslau, Univ.) ULMANN.

Julius Meyer und Erich Kasper, *Über Verbindungen der Uransäure mit Schwefel- und mit Selenensäure*. Die Verss. der Vff. bezwecken die Verbb. zwischen Uran- u. Selen-säure näher zu untersuchen u. ihren komplexen Charakter nachzuweisen. Weiter untersuchen Vff. die Verbb. zwischen Uran- u. Schwefelsäure u. stellen einige Salze

der Verb. der drei Komponenten her. — *Selensäure-Uransäure*, $H_2[UO_3(SeO_4)] \cdot 2 H_2O$. Durch Konzentrieren der wss. Lsg. von 32 g $UO_2(NO_3)_2$ u. 10 g H_2SeO_4 im Vakuum, Verd. mit W. u. Wiedereindampfen bis zur Entfernung der HNO_3 . Erstarrt zu einer gelblich-grünlichen, mikrokrystallinen Masse. Ausbeute 60%. In W. u. A. ll., in Ä. unl. Bei 14-std. Elektrolyse einer konz. Lsg. in einem kleinen Überführungsapp. war nicht nur die H_2SeO_4 , sondern auch die H_2UO_4 zur Anode gewandert. Beide Säuren müssen daher als komplexes Anion vorhanden sein. In verd. Lsgg. dagegen wandert das U zur Kathode; es ist in wss. Lsg. eine Umwandlung in Uranyl-selen anzunehmen, weil die Annahme das Auftreten von freier H_2UO_4 die Wanderung des U zur Kathode nicht erklären könnte: $H_2[UO_3(SeO_4)] \cdot 2 H_2O \rightleftharpoons UO_2 \cdot SeO_4 + 3 H_2O$. Der untersuchten Verb. läßt sich auch die Formel $H_6[UO_6(SeO_4)]$ zuerteilen u. sie so von der Grenzsäure $H_6[UO_6]$ ableiten. — *2-Selensäure-Uransäure*, $H_8[UO_4(SeO_4)_2] \cdot 2 H_2O$. Durch Einengen von 32 g $UO_2(NO_3)_2$ u. 15 g H_2SeO_4 , in etwas W. gelöst, im Vakuum. Im Aussehen u. in den Eigenschaften entspricht die Verb. der vorigen Säure. Überführungsverss. zeigten, daß wiederum eine komplexe Säure vorlag; in der Anodenfl. scheidete sie sich in gelblichgrünen Krystallen mit 6 H_2O ab. — *3-Selensäure-2-Uransäure*, $H_6[UO_2(UO_4)(SeO_4)_3] \cdot 7 H_2O$. Aus 32 g $UO_2(NO_3)_2$ u. 20 g H_2SeO_4 im Vakuum; lange feine Nadeln, von gleichen Eigenschaften wie die beiden anderen Säuren. Überführungsverss. wiesen wieder auf einen Komplex hin; die im Anodenraum sich bildenden Krystalle besaßen 18 H_2O . Für eine Verb. von H_2UO_4 u. H_2SeO_4 im Verhältnis 2:3 gibt SENDTER (LIEBIGS Ann. 195. 329) 12 H_2O an, für eine Verb. 1:2 18 H_2O . Die drei von Vff. erhaltenen Säuren gleichen in ihrem Verh. den Heteropolysäuren; so können sie auch aus alkoh. Lsg. durch Ä. als Öl gefällt werden, das bei -10° zum Erstarren zu bringen ist.

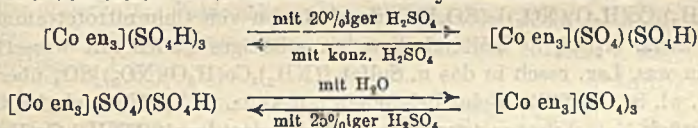
Die den Selen-Uransäuren entsprechenden Schwefel-Uransäuren sind schon bekannt: $H_6[UO_6(SO_4)]$, $H_8[UO_4(SO_4)_2]$ u. $H_6[UO_2(UO_4)(SO_4)_3] \cdot 3 H_2O$. (Vgl. SCHULTZSELLACK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4. 332 u. WYROUBOW, Bull. Soc. franç. Minéral 32. 340; C. 1910. I. 508.) Größere Komplexe gelang es Vff. nicht zu erhalten.

Eine wesentliche Stütze für die Annahme der komplexen Struktur der beschriebenen sauren Verb. liefern die dazugehörigen Salze. — $KH[UO_3(SeO_4)] \cdot 1 H_2O$. Durch Lösen von 1 g $H_2[UO_3(SeO_4)] \cdot 2 H_2O$ u. 1,8 g K_2SeO_4 in wenig W. u. Erhitzen auf 100° . Ausbeute 20%. In W. wl. gelbbraunes Pulver. — $NH_4 \cdot H[UO_3(SeO_4)] \cdot 3 H_2O$. Beim Behandeln von $H_2[UO_3(SeO_4)] \cdot 2 H_2O$ unter Ä. mit trockenem NH_3 (Eiskühlung), tiefgelb, in W. wl. — $K_2H_4[UO_4(SeO_4)_2] \cdot 1 H_2O$. Beim Eindunsten einer Lsg. von 2 g K_2SeO_4 , 1,5 g H_2SeO_4 , u. 4 g $UO_2(NO_3)_2$, gelbgrüne Krystalle, in W. u. A. l. Überführungsverss. erwiesen, daß ein Komplexsalz vorlag, doch ist die Komplexbindung nur schwach. — $K_2[UO_2(SeO_4)_2] \cdot 1 H_2O$. Durch Ansäuern einer Lsg. von 1 g K_2SeO_4 u. 3 g $K_2H_4[UO_4(SeO_4)_2] \cdot 1 H_2O$ oder 6-std. Erhitzen der Lsg. auf 80° , hellgelbe Krystalle, in W. ll. — $K_2H_4[UO_4(SeO_4)_2] \cdot 3 H_2O$. Durch längeres Erhitzen auf $80-90^\circ$ einer Lsg. von 3 g $H_2[UO_3(SeO_4)] \cdot 2 H_2O$ u. 3,5 g K_2SeO_4 , gelbe Krystalle u. Mk., in W. wl. — $K_2H_4[UO_2(UO_4)(SeO_4)_3] \cdot 1 H_2O$. Durch Eindunsten im H_2SO_4 -Exsiccator einer Lsg. von 3,2 g K_2UO_4 in 10 g H_2SeO_4 , gelbe dicke Stäbchen. Ausbeute 30%. — $Na_4H_2[UO_3(SeO_4)_3] \cdot 1 H_2O$. Beim Ansäuern mit H_2SeO_4 u. Einengen einer Lsg. von 5,5 g $H_2[UO_3(SeO_4)] \cdot 2 H_2O$ u. 8 g Na_2SeO_4 in wenig W. Aus der sich bildenden öligen Fl. lassen sich lange gelbe Krystalle erhalten, in W. ll. Ausbeute 60%. — Wird dieses Salz unter Ä. mit NH_3 -Gas behandelt, so geht es in ein orangegelbes Pulver über; in W. wl., hierbei zerfällt es unter Hydrolyse u. Abscheidung eines feinen Nd.: $Na_4(NH_4)_2[UO_3(SeO_4)_3] \cdot 10 H_2O$. Ausbeute quantitativ. — $K_2H_4 \cdot [UO_4(SeO_4)_2] \cdot 2 H_2O$. Beim Einengen einer Lsg. von 2,5 g K_2SO_4 u. 6,5 g H_2SO_4 -Uransäure in wenig W., grünfluoreszierende Krystalle, in W. ll. Ausbeute 50%. — $KH_3[UO_4(SO_4)_3]$. Beim Lösen von 5 g K_2UO_4 in 7 g H_2SO_4 u. Eindunsten im Exsiccator, schwach grünlichgelbe Krystalle, in W. ll. Ausbeute 30%. — $(NH_4)_4$

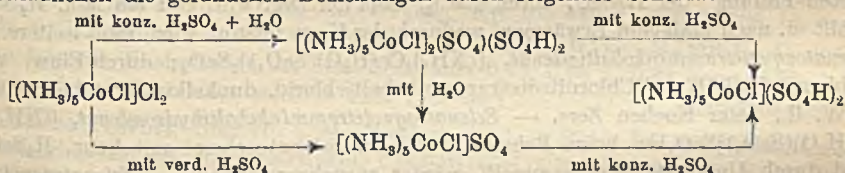
$H_2[UO_4(SO_4)_2] \cdot 3 H_2O$. Beim Behandeln von 2 g $H_6[UO_4(SO_4)_2] \cdot 6 H_2O$ unter trockenem Ä. mit NH_3 -Gas, gelbe Krystalle u. Mk., in W. wl., jedoch scheidet sich aus der Lsg. allmählich ein feiner Nd. ab. Ausbeute quantitativ. Ein K- NH_4 -Salz gelang es nicht zu erhalten. — $K_4H_2[UO_3(SO_4)_3] \cdot 6 H_2O$. 10 g $UO_2(NO_3)_2$ werden mit konz. H_2SO_4 abgeraucht u. in einer wss. Lsg. von 10 g K_2SO_4 gelöst. Nach Ansäuern mit H_2SO_4 u. Einengen auf dem Wasserbade krystallisiert das Salz in Nadeln von grüner Fluoreszenz, in W. ll. Ausbeute 40%. Überführungsvers. erwiesen die komplexe Struktur des Salzes. — Wird dieses Salz unter trockenem Ä. mit NH_3 -Gas behandelt, so entsteht ein hellgelbes Pulver u. Mk., in W. wl., woraus sich ein feiner Nd. ausscheidet: $(NH_4)_2K_4[UO_3(SO_4)_3]$. Als Stammsäure aller dieser komplexen Verbb. darf wohl die hypothet. Uransäure: $H_6[UO_6]$ betrachtet werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 155. 49—65.)

ULMANN.

Julius Meyer und Kurt Gröhler, Polyhydrosulfate und -selenate. (Vgl. vorst. Ref. u. MEYER, DIRSKA u. CLEMENS, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 333; C. 1925. I. 29.) Auf Grund komplexchem. Überlegungen gelingt es Vff. die Besetzung der Stellen außerhalb von umfangreichen Komplexkationen mit Hydrosulfat- oder Hydroselenatresten, durch Einwirkenlassen von konz. H_2SO_4 oder H_2SeO_4 auf z. B. die entsprechenden Chloride in der Kälte u. Fälln mit absol. A. bei sorgfältiger Fernhaltung von W., durchzuführen. Durch Festlegung der Bedingungen, unter denen die Sulfathydrosulfate oder gemischtsauren Salze u. die entsprechenden Selenate sich in n. oder saure, u. diese dann wieder zurück in gemischtsaure verwandeln lassen, je nachdem man Säure von geringerer oder stärkerer Konz. zur Anwendung brachte, war es möglich, die genetischen Beziehungen zwischen den n. u. sauren Salzen aufzudecken. Zu den ersten Vers. diente das Triäthylendiaminsalz des Co:



Die entsprechenden Selenate lassen sich durch das gleiche Schema zueinander in Beziehung setzen, wie auch ihre Darst. auf ähnliche Weise gelingt. Das Trienkobalttrihydroselenat wurde durch mehrstündiges inniges Verreiben von Trienkobaltchlorid mit konz. H_2SeO_4 (Kältemischung) gewonnen. In ähnlicher Art wie bei den Hexaminsalzen, verlaufen die Umsetzungen bei den Monacidopentaminkobaltisalzen. Vff. veranschaulichen die gefundenen Beziehungen durch folgendes Schema:



Die Hydrosulfat- oder Hydroselenatreste lassen sich aber auch zur innerkomplexen Besetzung verwenden; so bildet sich aus Chlornitrotetramminkobaltchlorid u. konz. H_2SeO_4 ein Salz der Zus. $[(NH_3)_4Co(SeO_4H)_2]_2SeO_4 \cdot H_2O$. — Auf Grund der Kenntnis der sauren u. gemischtsauren Sulfate u. Selenate ist es Vff. möglich nachzuweisen, daß die von S. M. JÖRGENSEN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 7. 291) erhaltene Verb. $[(NH_3)_4Co(H_2O)(NO_2)]Cl_2$ diese Konstitution besitzt, entgegen der Annahme von A. WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4128; C. 1907. II. 1898), daß ein Eschhydrat $[(NH_3)_4CoCl(NO_2)]Cl \cdot H_2O$ vorläge. Es gelang unter bestimmten Bedingungen die Salze $[(NH_3)_4Co(H_2O)(NO_2)](SO_4H)_2$ u. $[(NH_3)_4Co(H_2O)(SO_4)]_2SO_4 \cdot 2 C_2H_5OH$ zu erhalten, deren Bildungsweise nur bei Annahme der Formulierung von JÖRGENSEN verständlich erscheint. — Was die räumliche Anordnung der untersuchten Komplexe

betrifft, so schließen VII. aus dem Verh. der verschiedenen Verbb., daß mit großer Wahrscheinlichkeit NO_2 u. Cl im Chlornitrochlorid u. NO_2 u. H_2O im Aquonitrochlorid sich in trans-Stellung befinden. — Von den von VII. erhaltenen Salzen stellen $[(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Co}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]_2 \text{SeO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ u. $[(\text{NH}_3)_4 \text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{SeO}_4)]_2 \text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ einen interessanten Fall von Ionisationsisomerie vor, der sich an einen analogen von J. MEYER u. H. MOLDENHAUER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118, 24; C. 1921. III. 1063) bei einem Pentamminsalz beobachteten Isomeriefall anschließt; das Sulfatoselenat u. Selenatosulfat ähneln sich weitgehend.

Versuchsteil. *Triäthylendiamminkobalttrihydrosulfat*, $[\text{Co en}_3](\text{SO}_4\text{H})_3$; aus Triäthylendiamminkobaltchlorid u. konz. H_2SO_4 oder aus dem Sulfathydrosulfat, feine hellgelbe Krystalle. — *Triäthylendiamminkobaltsulfathydrosulfat-Hemihydrat*, $[\text{Co en}_3](\text{SO}_4) \cdot (\text{SO}_4\text{H}) \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$; aus dem Triethylenhydrosulfat durch Behandlung mit 20% H_2SO_4 , hellgelb. — *Triäthylendiamminkobaltsulfat*, $[\text{Co en}_3]_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; durch Auflösen von Triäthylendiamminkobalttrihydrosulfat in W. u. Fällen mit A., gelbes Krystallpulver, in W. ll. — *Triäthylendiamminkobalttrihydroselenat*, $[\text{Co en}_3](\text{SeO}_4\text{H})_3$; aus Triäthylendiamminkobaltchlorid u. überschüssiger H_2SeO_4 , gelb. — *Triäthylendiamminkobaltselenathydroselenat*, $[\text{Co en}_3] \cdot (\text{SeO}_4)(\text{SeO}_4\text{H}) \cdot \text{H}_2\text{O}$; aus Triethylenhydroselenat u. ca. 20%ig. H_2SeO_4 , hellgelb. — *Triäthylendiamminkobaltselenatmonohydrat*, $[\text{Co en}_3]_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; durch Auflösen von Triethylenhydroselenat in k. W., u. Fällen mit A., gelb. — *Chlorpentamminkobalttrihydrosulfat*, $[(\text{NH}_3)_5 \text{CoCl}](\text{SO}_4\text{H})_2$; aus Chlorpentamminkobaltchlorid u. konz. H_2SO_4 , rotviolette Krystalle, in w. W. wl., beim Umkrystallisieren aus W. bildet sich das n. Sulfat $[(\text{NH}_3)_5 \text{CoCl}]\text{SO}_4$. A. BENRATH (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151, 343; C. 1926. I. 2661) beschreibt ein saures Sulfat der Formel $[(\text{NH}_3)_5 \text{CoCl}](\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)$, welches mit dem Dihydrosulfat der VII. ident. sein dürfte. — *Nitroäthylendiamminkobalttrihydrosulfat*, $[(\text{NH}_3)_4 \text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)] \cdot (\text{SO}_4\text{H})_2$; durch Lösen von Chlornitrotetramminkobaltchlorid in konz. H_2SO_4 in Kältemischung u. sofortiges Fallen mit wasserfreiem A., rot; geht in wss. Lsg. rasch in das n. Sulfat $[(\text{NH}_3)_4 \text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]\text{SO}_4$ über, welches, da es in W. wl. ist, ausfällt. Beim Behandeln mit konz. HCl bildet sich das Chlornitrochlorid zurück. — *Nitroäthylendiamminkobalttrihydroselenat*, $[(\text{NH}_3)_4 \text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)] \cdot (\text{SeO}_4\text{H})_2$; aus Chlornitrotetramminkobaltchlorid u. konz. H_2SeO_4 , rotgelb. — *Nitroäthylendiamminkobaltselenat*, $[(\text{NH}_3)_4 \text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]\text{SeO}_4$; durch Umkrystallisieren des Dihydroselenats aus h. W., gelb. — *Dihydroselenatäthylendiamminkobaltselenat*, $[(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{Co}(\text{SeO}_4\text{H})_2]\text{SeO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; aus Chloronitrotetramminkobaltchlorid u. konz. H_2SeO_4 , violette Krystalle. Für die Konst. des Salzes spricht die Möglichkeit einer „fraktionierten Fällung“ der H_2SeO_4 durch BaCl_2 . Aus der Lsg. wird erst ein Mol. H_2SeO_4 gefällt u. nach mäßigem Erwärmen, wodurch der Kern zerstört wird, zwei weitere. — *Selenatoäthylendiamminkobaltselenat*, $[(\text{NH}_3)_4 \text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{SeO}_4)]_2 \text{SeO}_4$; durch Einw. von halbkonz. H_2SeO_4 auf Chlornitrotetramminkobaltchlorid, dunkelkirschrot bis violett, in W. ll., beim Kochen Zers. — *Selenatoäthylendiamminkobalttrihydroselenat*, $[(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{SeO}_4)]\text{SeO}_4\text{H}$; beim Behandeln des n. Selenatoselenats mit konz. H_2SeO_4 wird durch Umkrystallisieren aus W. wieder zurückverwandelt. — *Selenatoäthylendiamminkobaltchlorid*, $[(\text{NH}_3)_4 \text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{SeO}_4)]\text{Cl}$; durch gelindes Erwärmen des Selenatoselenats mit halbkonz. HCl , violett, in W. ll. BaCl_2 gibt erst nach einiger Zeit einen Nd. von BaSeO_4 , beim Erhitzen sofort. — *Selenatoäthylendiamminkobaltsulfat*, $[(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{SeO}_4)]_2 \text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; durch Umsetzung von Selenatochlorid mit Ag_2SO_4 , kirschrote bis violette feine Krystallnadeln. BaCl_2 fällt erst nur BaSO_4 , nach Aufkochen der Lsg. wird BaSeO_4 abgeschieden. — *Sulfatoäthylendiamminkobaltsulfat*, $[(\text{NH}_3)_4 \text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)]_2 \text{SO}_4$; eine Lsg. des Chlornitrochlorides in konz. H_2SO_4 wurde gelinde erwärmt, wobei das Reaktionsgefäß zur Entfernung der NO_2 -Dämpfe gut zu erwärmen ist, u. nach dem Abkühlen mit A. gefällt: $[(\text{NH}_3)_4 \text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)]_2 \text{SO}_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Das Alkoholat verliert beim Erhitzen auf 80° den A. u. geht hernach beim längeren Liegen an der Luft in ein Salz mit $4 \text{H}_2\text{O}$ über. Fällungsverss. mit

BaCl₂ ergaben, daß der ionogen u. der komplex gebundene SO₄-Rest nicht gleichzeitig reagieren. — *Sulfatoquoetetramminkobaltichlorid*, [(NH₃)₄·Co(H₂O)(SO₄)]Cl; aus dem Sulfatosulfat u. halbkonz. HCl, rotviolett, in W. ll. — *Sulfatoquoetetramminkobaltiselenat*, [(NH₃)₄Co(H₂O)(SO₄)₂SeO₄·4H₂O; durch Umsetzung von Sulfatochlorid mit Ag₂SeO₄, kirschrote bis violette Krystallnadeln. BaCl₂ fällt erst BaSeO₄ u. nach Aufkochen der Lsg. BaSO₄. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 155. 91—114. Breslau, Univ.) ULMANN.

D. Organische Chemie.

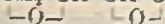
Walter Hückel, *Konfigurationsänderungen bei Substitutionsreaktionen*. Eine ausführliche stereochem. Studie unter Berücksichtigung besonders der neueren Literatur zeigt, daß Konfigurationsänderungen nicht nur bei Substitutionen am asymm. C-Atom, sondern auch bei solchen an anderer Stelle des Mol. in zahlreichen Fällen vorkommen. Die bisherigen Erfahrungen erstrecken sich besonders auf Verbb. mit der Gruppierung *CH·C:O. Hier ist wahrscheinlich intermediäre Enolisierung unter B. einer Doppelbindung am asymm. C-Atom die Ursache. Ferner erfolgt bei cis-trans-Isomeren mit Doppelbindung relativ leicht der Übergang von einer Atomgruppierung in die andere, u. zwar ist hier die Ggw. eines H nicht erforderlich. In solchen Fällen muß man die Rkk. sorgfältig auswählen, wenn die Konfiguration erhalten bleiben soll. Eine ganz andere Gruppe von Umlagerungen betrifft die Hydrolyse von Verbb. mit C—O-Bindung. Hierhin gehört die Verseifung von Estern opt.-akt. Alkohole u. die Spaltung der cycl. Halbacetale in der Zuckergruppe. Doch bleibt in letzteren Fällen das asymm. C-Atom nur scheinbar unberührt. Zahlreiche weitere Beispiele von Konfigurationsänderungen können bisher in keinen Zusammenhang gebracht werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 842—51. Göttingen, Univ.)

LINDENBAUM.

Marcel Bouis, *Synthese von Allenkohlenwasserstoffen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 788; C. 1926. I. 3393.) Nach dem l. c. angegebenen Verf. wurden einige weitere *Alkylallene* von den entsprechenden Vinylalkylcarbinolen, R·CH(OH)·CH:CH₂, aus dargestellt. Auch die als Zwischenprodd. auftretenden *β-Alkylallylalkohole*, R·CH:CH·CH₂(OH), lassen sich so vorteilhaft gewinnen. Die Ausbeuten an Alkylallenen aus den Ausgangscarbinolen betragen mindestens 40%. — *Propyllallen* oder *Hexadien-(1,2)*, C₃H₇·CH:C:CH₂, Kp. 78—79°, D.¹⁷ 0,7198, n_D¹⁷ = 1,4298. — *Butyllallen* oder *Heptadien-(1,2)*, C₄H₉·CH:C:CH₂, Kp. 105—106°, D.¹⁸ 0,7306, n_D¹⁸ = 1,4322. — Die Bromide R·CH:CH·CH₂Br u. Allene R·CH:C:CH₂ mit C₅, C₆ u. C₇ weisen folgende Exaltationen der Mol.-Refr. auf: 0,73, 0,86 u. 0,94 bezw. 0,38, 0,49 u. 0,56. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 133—34.)

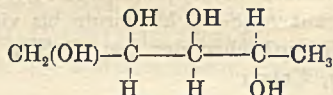
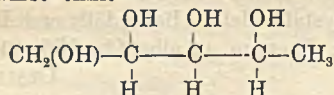
LINDENBAUM.

Charles Prévost, *Über ein neues Erythrit*. (Vgl. S. 876.) Vf. hat versucht, die l. c. beschriebenen cis- u. trans-Glykole CH₂(OH)·CH:CH·CH(OH)·CH₂ in die entsprechenden *Erythrite*, CH₂(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH₂, überzuführen. Er ist nur vom trans-Glykol aus zum Ziel gelangt, weil von dem Isomeren zu wenig Material zur Verfügung stand. — An die Glykole wird in Ä. Br addiert. Die *Bromhydrine*, CH₂(OH)·CHBr·CHBr·CH(OH)·CH₂, welche sich weder dest. noch kristallisieren lassen, werden mit festem KOH in Ä. behandelt. Dabei resultieren die *α-Dioxyde* der Formel CH₂·CH·CH·CH·CH₂ mit mäßiger Ausbeute. Das aus dem cis-Glykol



wurde nur unrein erhalten (Kp. gegen 150°). Das aus dem trans-Glykol ist eine angenehm riechende Fl., Kp.₇₆₀ 146—147°, D.¹⁷ 1,08125, n_D¹⁷ = 1,4382, l. in W., A., Ä. Es wird längere Zeit mit W. gekocht u. die Lsg. im Vakuum eingengt. Das hinterbleibende, zunächst sirupöse *Erythrit* kristallisiert über H₂SO₄ im Vakuum teilweise nach einigen Tagen. Die abgesaugten Krystalle werden durch fraktionierte Krystalli-

sation aus verschiedenen Gemischen gereinigt. F. 109,5—110° (korr.) zu sehr viscoser Fl., stark süß, nicht bitter, l. in W., A., Pyridin, weniger in Eg., unl. in Ä., Toluol, CCl₄, nicht zerflüchlich. Vf. hält eine der beiden folgenden Konfigurationsformeln für wahrscheinlich:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 134—36.)

LINDENBAUM.

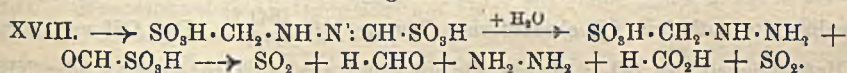
José Sevilla, *Alypinchlorhydrat*. (Beitrag zum Studium desselben.) Angaben über Konst. u. Darst. des Alypins u. seines Chlorhydrats sowie über dessen Eigenschaften. F. 168—169°, die schon vor dem F. auftretende leichte Gelbfärbung vertieft sich bei weiterem Erhitzen u. geht in Braun über unter Zers.; D.¹⁵ 1,0687 (pyknometr. in Kerosin), $n = 1,5224$. Beschrieben werden Rkk. mit KJ, K₂Cr₂O₇, HgCl₂, Pikrinsäure, AuCl₃, PtCl₄, Sulfomolybdänsäurereagens von SANCHEZ, Br.-W., NESSLERS Reagens, AgNO₃, KCrO₄, Na₂B₄O₇, BOUCHARDATS, MEYERS, DRAGENDORFFS Reagenzien, Alkalien, NH₃, K₄Fe(CN)₆ + H₂SO₄, NH₄-Salz der m-Diaminobenzoesäure, B. von Benzoesäureestern bei Erwärmen mit Alkoholen u. H₂SO₄, Verh. gegen KMnO₄. Die therapeut. Anwendung, Vorzüge gegenüber Cocain u. Stovain, Sterilisationsmöglichkeit werden besprochen. Bzgl. der Giftwrkg. an Hunden angestellte Verss. ergaben tödliche Dosis 0,07 g pro kg, tox. Dosis 0,01 g pro kg. Für die mikrochem. Prüfung werden das Chlorhydrat selbst, das Jodid, Pikrat, Dichromat, Pikrolonat beschrieben. — Ferner wird die Spaltung mit H₂SO₄ eingehend beschrieben u. erörtert. Die nach Zusatz von W. von der ausgeschiedenen Benzoesäure abfiltrierte Fl. gibt Nd. mit Phenylhydrazin, Liebensche u. Legalsche Rk., Fällungen mit Molybdänsäurereagens, Br.-W. u. Bouchardatschem Reagens. Zur Erklärung der ersten Rkk. scheint Vf. am wahrscheinlichsten die Annahme, daß das primär gebildete *Tetramethyldiaminoisopentanol*, (CH₃)₂N·CH₂·C(OH)(C₂H₅)·CH₂·N(CH₃)₂, in *Tetramethyldiaminopropanon*, (CH₃)₂N·CH₂·CO·CH₂·N(CH₃)₂ u. C₂H₆ zerfällt. — Für die Dosierung ist vorheriges Trocknen im Trockenschrank erforderlich. Da die ursprünglich neutralen Lsgg. mit der Zeit sauer werden, sollen sie frisch bereitet sein. Zur Unterscheidung von anderen lokalnästhet. Mitteln dienen zweckmäßig die Rkk. mit KJ u. K₂Cr₂O₇, von Cocain u. Stovain auch Br.-W., von jenem auch das Fehlen des Benzoesäureestergeruches bei Erwärmen mit H₂SO₄, von Novocain die Diazotierbarkeit des letzten, von Stovain auch der bei Erwärmen von diesem mit NaOH auftretende Geruch. Zur quantitativen Best. ist außer Best. des N die Rk. mit Br.-W. am geeignetsten. (Anales Assoc. Quim. Argentina 13. 282—91. 357—74. 1925. 14. 5—38. 1926. Buenos Aires, Cátedra de Quim. analyt. de medicamentos.)

SPIEGEL.

F. Raschig und **W. Prahl**, *Die Konstitution der Aldehyd- und Ketonbisulfite*. Bis vor ca. 25 Jahren faßte man das *Formaldehydbisulfid* (I) als Salz der *Oxymethansulfonsäure* (II.) auf, bis GLIMM (Diss., Freiburg [1902]) darauf hinwies, daß das von MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6. 1031 [1873]) zuerst erhaltene u. von ihm nachgeprüfte Sulfurierungsprod. des CH₂OH Salze bildet, welche im Gegensatz zu I höchst beständig sind. Daraufhin schlug KNOEVENAGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4059 [1904]) für dieses Sulfurierungsprod. Formel II. u. für die Säure von I die Esterformel III. vor. Überdies wurden die Angaben von GLIMM durch REINKING, DEHNEL u. LABHARDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1069 [1905]) bestätigt u. dem durch Red. von I entstehenden, techn. wichtigen *Formaldehydsulfoxylat* (*Rongalit*) die Formel IV. erteilt. Gegen diese Formulierungen erhoben sich gewisse Bedenken: Rongalit riecht stets nach CH₃·SH (C—S-Bindung!). III. sollte zur Esterschwefelsäure V. oxydierbar sein, nachdem die analoge *Methylschwefelsäure* (VI.) wohlbekannt ist. Statt dessen ist I nicht nur gegen Oxydationsmittel (z. B. J) beständig, sondern geht sogar leicht unter

O-Verlust in Rongalit über. Mit Phenol liefert I die echte Sulfonsäure VII. Diese Erscheinungen veranlaßten RASCHIG (Schwefel- u. Stickstoffstudien 1924. 242; C. 1924. II. 1093) zur Aufstellung der um H_2O ärmeren Formel VIII. unter der Annahme, daß bei der Salzbildung das Metall an den C treten würde. Diese Formel schien gestützt durch eine bereits bekannte Verb. aus je 1 Mol. Aceton u. SO_2 . Aber diese Theorie hat sich als unrichtig erwiesen. Die Verb. Aceton- SO_2 ist nicht die Säure des Acetonbisulfits. Während Aldehyd- u. Ketonbisulfite in wss. Lsg. nur wenige Tropfen J verbrauchen (infolge eines geringen Gleichgewichtes zwischen den Komponenten u. ihrer Verb.), wird in der Verb. Aceton- SO_2 bei sofortigem Titrieren fast das gesamte SO_2 durch J oxydiert. Beim Stehen der Lsg. nimmt allerdings das titrierbare SO_2 ab, indem nun die anfänglich vorhandene einfache Molekülverb. durch W. in die Säure des Acetonbisulfits übergeht, zu deren B. demnach 1 H_2O nötig ist. Auch liefert die Molekülverb. mit Na keine Na-Verb., sondern zers. sich in anderer Richtung.

Formel VIII. wurde nun durch die um H_2O reichere Formel IX. ersetzt. Um deren Richtigkeit zu erweisen, wurden die zum Teil bekannten Kondensationsprodd. untersucht, welche I mit NH_3 , NH_2OH usw. unter Austritt von H_2O liefert: *aminomethylschweflige Säure* (X.), *iminomethylschweflige Säure* (XI.), *hydroxylaminomethylschweflige Säure* (XIII.) u. *hydroxyliminomethylschweflige Säure* (XV.). War Formel IX. richtig, so mußte in diesen Verb. eine N—S-Bindung vorliegen. Die Frage ließ sich jedoch nicht durch Spaltungsverss. entscheiden, da diese sämtlich in komplizierter Weise verlaufen. — XI. u. XIII. liefern recht beständige Nitrosoverb. Um die Lage der NO-Gruppen festzustellen, wurden auch die *hydrazomethylschweflige Säure* (XVI.) u. die *dimethylhydrazomethylschweflige Säure* (XIX.) dargestellt. Erstere gibt eine *Dinitrosoverb.*, letztere reagiert nicht mit HNO_2 . Daraus folgt, daß in allen Nitrosoverb. der H der NH-Gruppen durch NO ersetzt ist. Sie besitzen die Formeln XII., XIV. u. XVII. — XVI. ist wie alle Derivv. von I in mineral-saurer Lsg. gegen J beständig, wird aber von diesem in essigsaurer Lsg. zu einer um 2 H ärmeren Verb. oxydiert. Noch glatter bildet sich diese durch Erwärmen von XVII. unter NO-Abspaltung, muß demnach *azomethylschweflige Säure* (XVIII.) sein. An dieser Verb. ließ sich endlich die Frage entscheiden, ob N—S- oder N—C-Bindung vorliegt. Im letzteren Falle mußte sie als Deriv. des Azomethans wie folgt zerfallen:



Diese Spaltprodd. wurden tatsächlich in fast theoret. Menge gefunden. — Bestätigt wird die N—C-Bindung durch das Verh. von X. gegen Acetanhydrid. Dabei wird sämtlicher S als SO_2 abgespalten, u. es resultieren zwei Verb. Die eine ist leicht isolierbar, besitzt sehr wahrscheinlich Formel XX. + $3H_2O$, wurde aber auch wasserfrei erhalten. Die andere konnte nicht isoliert werden, wurde aber an ihren Rkk. als *Acetaminomethanolacetat* (XXI.) erkannt. — Aus diesen Verss. folgt, daß Formel IX. unhaltbar ist, daß I vielmehr die Gruppe $CH_2(OH)$, direkt u. einfach an S gebunden, enthält. Zu demselben Resultat führt eine einfache Überlegung, wenn man von der Formel XXII. der schwefligen Säure ausgeht. In dieser ist der am O haftende H stark, der am S haftende H fast gar nicht ionisierbar, dagegen sehr oxydabel. Je nachdem nun der Formaldehyd als $CH_2(OH)_2$ mit ersterem oder letzterem H in XXII. reagiert, entsteht Formel III. oder II. Eine Verb. III. müßte also eine schwache, durch J zu V. oxydierbare, II. dagegen eine starke, nicht oxydierbare Säure sein. In Wirklichkeit wird die Säure von I von J nicht angegriffen u. ist annähernd so stark wie HCl. XXII. reagiert also mit dem am S haftenden H. Daraus wäre weiter zu folgern, daß alle Säuren mit direkt an S gebundenem H — u. nur solche — mit HCHO unter Ersatz dieses H durch $CH_2(OH)$ reagieren müssen, also H_2S , Sulfoxylsäure, hydroschweflige Säure u. Thioschwefelsäure. Diese Verb. sind auch sämtlich bekannt. Zweifel an

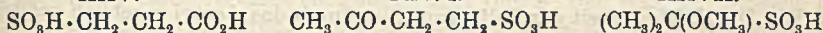
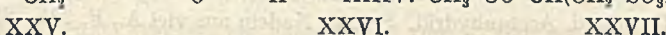
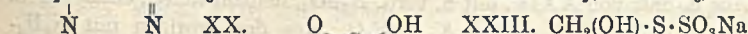
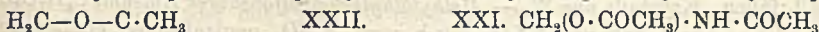
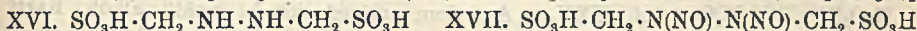
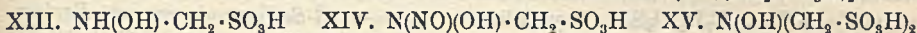
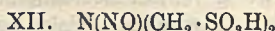
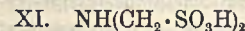
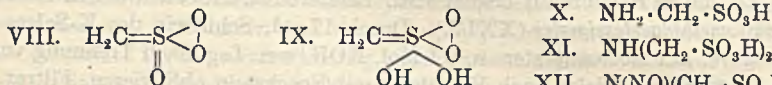
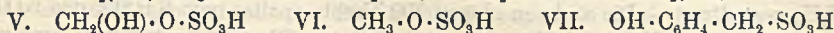
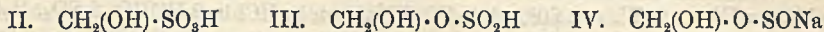
der Existenz der *Formaldehydthioschwefelsäure* haben Vff. durch Darst. ihres Na-Salzes (XXIII.) behoben, welches durchaus die erwarteten Eigenschaften zeigt. Aus allem Gesagten ergibt sich, daß die Säure von I ebenfalls durch Formel II. auszudrücken ist, d. h. Oxy-methansulfonsäure sein muß. — Der endgültige Beweis wurde durch Kondensation von I mit Acetessigester erbracht, welche zum Salz des *Sulfomethylacetessigesters* (XXIV.) führt. Bei der Säurespaltung desselben entsteht die wohlbekannte *β-Sulfopropionsäure* (XXV.), bei der Ketonspaltung die *Methyläthylketonsulfonsäure* (XXVI.). Der Einwand, daß I erst in seine Komponenten zerfalle, dann Methylenacetessigester entstehe u. dieser Bisulfit addiere, ist gegenstandslos, da Methylenacetessigester zu dieser Kondensation nicht fähig ist.

Der anscheinend unlösbare Widerspruch mit den Ergebnissen der eingangs genannten Autoren wird dadurch beseitigt, daß nach der Vorschrift von MÜLLER bezw. GLIMM überhaupt keine Oxy-methansulfonsäure entsteht, auch wenn man CH_3OH bezw. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3$ mit SO_3 auf 100° erhitzt. Kocht man das Rk.-Prod. genügend lange mit W., so findet man nur CH_3OH u. H_2SO_4 ; kocht man weniger lange, so findet man Methylschwefelsäure. Auch das Verf., nach welchem GLIMM aus der *Chlormethansulfonsäure*, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, zu II. gelangt sein will, konnte nach der angegebenen Arbeitsweise nur methylschwefelsaures K liefern. Überdies haben Vff. festgestellt, daß, wenn man im $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ durch Erhitzen mit NH_4OH im Rohr das Cl durch OH ersetzt, gleichzeitig die Sulfogruppe als SO_2 abspaltbar wird, daß aber letzteres zunächst in einer durch J nicht oxydierbaren Form vorliegt, d. h. daß man I bezw. seine Spaltprodd. erhält. Schließlich gelangten Vff. noch in den Besitz der Originalpräparate von GLIMM bezw. REINKING u. Mitarbeitern u. konnten dieselben als methylschwefelsaures K bezw. Na identifizieren. — SCHRÖTER (LIEBIGS Ann. 418. 161; C. 1919. III. 215) will aus Dimethylmethionid, einem Deriv. der Dimethylmethionsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_3\text{H})_2$, u. NaOCH_3 eine mit Acetonbisulfit isomere *Oxyisopropylsulfonsäure* als Na-Salz erhalten haben. Vff. fanden jedoch, daß die fragliche Substanz ein CH_2 mehr, u. zwar in Form eines OCH_3 , enthält, demnach das Salz der *Methoxyisopropylsulfonsäure* (XXVII.) ist. In der Tat konnte mit HCl unter Druck bei $200\text{--}230^\circ$ das CH_3 abgespalten u. die Oxyisopropylsulfonsäure (ident. mit der Säure des Acetonbisulfits) in Form ihrer Spaltprodd., Aceton u. SO_2 , nachgewiesen werden. — Die Aldehyd- u. Ketonbisulfite enthalten die charakterist. Gruppe $\text{>C}<\begin{matrix} \text{SO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$. Das OH vermindert

die Haftfestigkeit des SO_3H ebenso wie die eines zweiten OH, eines Cl oder NH_2 . Umgekehrt wird das OH durch das SO_3H beeinflusst, indem es, was sonst nicht der Fall ist, leicht gegen NH_2 austauschbar wird. Auch das NH_2 macht das SO_3H labil. — Nun wird auch die Rk. von BUCHERER, Austausch eines Phenol-OH gegen NH_2 durch NH_4 -Bisulfit, leicht verständlich: Rk. des Phenols in der Ketoform, Addition von Bisulfit, Austausch des OH gegen NH_2 , Abspaltung von H_2SO_3 .

Versuche. Best. der SO_2 in allen Verb. durch Kochen mit konz. HCl im BUNSEN-App. u. Auffangen in titrierter schwach saurer J-Lsg. — Aceton nimmt genau 1 Mol. SO_2 auf. Acetaldehyd (als Paraldehyd) absorbiert SO_2 viel langsamer. — *Aminomethansulfonsäure* (X.) ist infolge innerer Salzbildung eine schwache Säure (das Na-Salz verbraucht gegen Methylorange 1 Äquiv. HCl), während XI. eine starke Säure ist u. daher bei gleichzeitiger B. den Säuretiter herabdrückt. Daraus ergibt sich folgendes Verf.: Lsg. von oxymethansulfonsaurem Na (nach II., aus 5-n. Bisulfit u. 40% ig. HCHO) bei 0° mit 1 Mol. NH_4OH versetzen; wenn nach 3—4 Stdn. bei $10\text{--}15^\circ$ der Titer um ca. 5% gesunken ist, mit 10-n. H_2SO_4 eben ansäuern. Ausbeute $85\text{--}90\%$. — *Iminomethansulfonsaures Kalium* (nach XI.). Man bereitet eine konz. Lsg. des K-Salzes von II. durch Sättigen von ca. 13-n. KOH mit SO_2 u. Lösen des Krystallkuchens in 1 Mol. 40% ig. HCHO. Dazu gibt man $\frac{1}{2}$ Mol. konz. NH_4OH . — *Nitrosoderiv.*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{N}_2\text{S}_2\text{K}_2$ (nach XII.). Aus dem vorigen mit KNO_2 u. Essigsäure. Gibt mit sd.

verd. H_2SO_4 im Vakuum N u. N_2O . — *Hydroxylaminomethansulfonsaures Kalium*, $CH_2O_4NSK + H_2O$ (nach XIII.). Aus K-Salz von II. (vgl. oben), je 1 Mol. NH_2OH , HCl u. konz. KOH . Krystalle aus W. von höchstens 60° , Zers. unscharf bei 102° , zl. in W. (neutral). Reagiert in verd. Lsg. nicht mit KCN . Zerfällt mit sd. HCl in SO_2 , NH_2OH u. $HCHO$, spaltet mit J in essigsaurer Lsg. langsam NH_2OH ab. — *Nitrosoderiv.*, $CH_2O_3N_2SK_2 + H_2O$ (nach XIV.). Darst. wie bei XII., gegen Ende noch 1 Mol. KOH zugeben, da das OH durch die NO -Gruppe sauer geworden ist. Glasglänzende Krystalle,



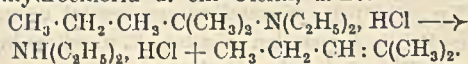
neutral gegen Phenolphthalein. Methylorange wird vor Zusatz von 1 Mol. HCl gerötet. Zers. sich kompliziert in saurer Lsg. — *Oximinomethansulfonsaures Kalium*, $C_2H_5O_7NS_2K_2$ (nach XV.). Aus K-Salz von II. mit $\frac{1}{2}$ Mol. NH_2OH , HCl u. KOH . Krystalle aus W. von höchstens 60° . Verbraucht in wss. Lsg. + Na -Acetat langsam J, reagiert nicht mit HNO_2 u. KCN . — *Hydrazomethansulfonsaures Kalium*, $C_2H_6O_6N_2S_2K_2$ (nach XVI.). Aus K-Salz von II. (auf 0° gekühlt) mit $\frac{1}{2}$ Mol. N_2H_4 -Hydrat u. K -Acetat. Aus W. von höchstens 50° , bläht sich bei ca. 220° auf, zl. in W. (neutral). Gibt mit konz. KOH eine *bas. Salz*, $[SO_3K \cdot CH_2 \cdot NK -]_2$, mit H_2SO_4 bei 0° ein *saures Salz*, $C_2H_7O_6N_2S_2K + H_2O$. — *Mononitrosoderiv.*, $C_2H_5O_7N_3S_2K_2 + H_2O$. Mit 1 Mol. KNO_2 u. Eg. in wenig W. bei -5° . Schwefelgelbe Krystalle aus W. von höchstens 70° , beständig. — *Dinitrosoderiv.*, $C_2H_4O_6N_4S_2K_2$ (nach XVII.). Mit KNO_2 u. H_2SO_4 bei -10° . Sehr unbeständig, spaltet mit w. W. NO ab. — *Azomethansulfonsaures Kalium*, $C_2H_4O_6N_2S_2K_2$ (nach XVIII.). 1. Aus K-Salz von XVI. in wenig W. + K -Acetat mit J. 2. Besser durch Erwärmen des vorigen mit W. Schm. nicht bei 300° . Die Spaltung wurde durch Dest. mit verd. H_2SO_4 ausgeführt. — *Dimethylhydrazomethansulfonsaures Kalium*, $C_4H_{10}O_6N_2S_2K_2$ (nach XIX.). Aus K-Salz von II. u. Dimethylhydrazin in wenig W. bei 50° . Amorph. Reagiert nicht mit J u. HNO_2 . — *Verb.* $C_6H_{10}O_2N_2 + 3H_2O$ (XX.). Aus X. u. 3 Moll. sd. Acetanhydrid (8 Stdn.), dann im Vakuum dest., bis die Fl. 100° zeigt, mit W. durchschütteln. Große Krystalle, wl. in k. W. Wird von sd. Säuren quantitativ in NH_3 , Essigsäure u. $HCHO$ gespalten. Verliert im Vakuum über $CaCl_2$ oder durch Vakuumdest. (Kp_s 214°) das Krystallwasser, besitzt dann die Konsistenz von weichem Pech, wird aus Bzl. in Krystallen erhalten, F. unscharf bei 90° nach Sinterung bei ca. 60° . Liefert mit W. wieder das Hydrat.

Formaldehydthioschwefelsaures Natrium, $CH_2O_4S_2Na$ (XXIII.). 1 Mol. krystallisiertes Na -Thiosulfat + 1 Mol. $HCHO$ -Lsg. bei -10° mit konz. HCl versetzen, $NaCl$ absaugen, A. zugeben, mit Krystallen (durch Fällung einer Probe mit Ä. bereitet) impfen. Krystallpulver, trocken beständig. Zerfällt in wss. Lsg. weitgehend in die Komponenten (Oxydation durch J zu Tetrathionat), mit k. konz. HCl in Trithioformaldehyd u. H_2SO_4 . Die auffallende Erscheinung, daß sich die Thioschwefelsäure in stark saurer Lsg. eher

mit HCHO verbindet als in schwach saurer, ist wohl damit zu erklären, daß Na-Thio-sulfat die Formel $\text{Na} \cdot \text{SO}_2(\text{S}) \cdot \text{ONa}$, das saure Salz dagegen die Formel $\text{HS} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{ONa}$ besitzt. — *Sulfoaminomethansulfonsaures Kalium*, $\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$. Aus K-Salz von XIII. u. n. KHSO_3 bei Zimmertemp. Krystalle aus schwach alkal. W. von höchstens 50° , wl. in W. Mit h. HCl spaltet die am N gebundene Sulfogruppe als H_2SO_4 ab. — *Sulfohydrazomethansulfonsaures Kalium*, $\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ (?). Aus K-Salz von XIV. mit 4 Moll. n. KHSO_3 bei Zimmertemp. in noch un- aufgeklärter Rk. Aus W. von 60° , wl. in W. Wird von h. HCl in 2 HCHO, 2 SO_2 , H_2SO_4 u. N_2H_4 gespalten. — Die anderen obigen NO-Verbb. spalten mit KHSO_3 das NO als $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3$ ab, indem NO durch H ersetzt wird. Letztere Rk. tritt auch mit Al-Amalgam ein. — *Sulfomethylacetessigester* (XXIV.). Durch 17-std. Schütteln des K-Salzes von II. in wenig W. mit Acetessigester u. 0,1 Mol. KOH, wss. Lsg. nach Trennung von Öl mit viel A. verdünnen, Salze nach Verrühren mit Speckstein abfiltrieren, Filtrat einengen. *K-Salz*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6\text{SK}$, krystallisiert aus. — β -*Sulfopropionsaures Barium*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{SBa} + 5 \text{H}_2\text{O}$ (nach XXV.). Aus dem vorigen mit h. gesätt. alkoh. KOH (Wasserbad, 12 Std.), nach Zusatz von W. neutralisieren, einengen, alkal. machen, mit BaCl_2 fällen. Krystalle aus W. — *Methyläthylketonsulfonsaures Kalium*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{SK}$ (nach XXVI.). Aus K-Salz von XXIV. mit h. verd. H_2SO_4 neutralisieren, eindampfen. Krystalle aus A. — *K-Salz* $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Aus dem vorigen mit N_2H_4 -Hydrat. Amorph. — *Acetoxymethansulfonsaures Kalium*, $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{COCH}_3) \cdot \text{SO}_3\text{K}$. Aus K-Salz von II. mit sd. Acetanhydrid. Seidige Nadeln aus viel A., F. $225-230^\circ$ (Zers.), sl. in W. Die Haftfestigkeit der Sulfogruppe ist durch das Acetyl erheblich gestiegen, so daß die freie Säure annähernd rein darstellbar ist. — Im Original sind die Leitfähigkeiten des methylschwefelsauren K u. des K-Salzes von II. bei 25° angegeben. Sie weichen nur wenig voneinander ab. — *Methoxyisopropylsulfonsaures Natrium*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4\text{SNa}$ (nach XXVII.). Darst. nach SCHRÖTER (l. c.). Sternförmige Nadeln oder Blättchen aus Aceton. (LIEBIGS Ann. 448. 265—312. Ludwigshafen a. Rh.) LI.

— *Über Umesterung beim Erhitzen von Fettsäureglyceriden mit Harzsäuren*. Bei der Einw. von Harzsäuren auf Fettsäureglyceride tritt Umesterung ein, wobei sich ein Gleichgewicht der verschiedenen Säuren u. Ester einstellt. (Farben-Ztg. 31. 1746.) BRA.

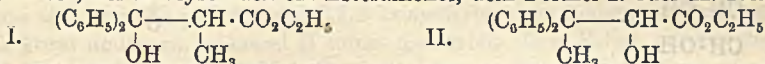
Marthe Montagne, *Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf einige fette Dialkylamide*. BLAISE u. MONTAGNE (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1345; C. 1925. II. 393) hatten beim Glutarsäuretetraäthyldiamid gefunden, daß sich die eine Säureamidgruppe mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ wie folgt umsetzt: $-\text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow -\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, u. daß diese Rk. von starker Gasentw. begleitet ist. Vf. hat daraufhin $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ u. CH_3MgJ auf *N-Diäthylacetamid*, *N-Dimethyl-* u. *N-Diäthylbutyramid* einwirken lassen. Auch in diesen Fällen treten bedeutende Mengen Gas auf. Die Ausbeute an Koton (n. Rk.-Prod.) wechselt mit der Natur der Komponenten, ist aber schwach. Als Hauptprodd. entstehen aus den beiden Dialkylbutyramiden — das Diäthylacetamid reagiert andersartig — tertiäre Basen der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CR}_2 \cdot \text{NR}'_2$ (R = Alkyl des Grignardreagens). Diese werden von Acetanhydrid nicht angegriffen. Erhitzt man aber ihre Hydrochloride auf $160-200^\circ$, so erfolgt Zers. in Dialkylaminhydrochlorid u. ein Olefin, z. B.:



Die Konst. dieser KW-stoffe wurde durch KMnO_4 -Oxydation u. Synthese bewiesen. Schließlich gelang auch die Synthese des *2-Methyl-2-diäthylaminopentans* durch HOFMANNschen Abbau des α, α -*Dimethylvaleramids*, $\text{C}_5\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CONH}_2$, über den entsprechenden Harnstoff u. nachfolgende Äthylierung. — *3-Äthyl-3-diäthylaminohexan*, $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Kp.₁₈ 98° . *Pikrat*, F. 97° . *Chloraurat*, F. 124° . *Chloroplatinat*, F. 175° . — *2-Methyl-2-diäthylaminopentan*, $\text{C}_5\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Kp.₇₆₀ 170° , Kp.₁₄ 60° . *Pikrat*, F. 124° . *Chloraurat*, F. 82° . *Chloroplatinat*, F. 207° .

— 2-Methyl-2-dimethylaminopentan, $C_5H_7 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$, Kp.₇₆₀ 140—142°. Pikrat, F. 214°. Chloroaurat, F. 103°. Chloroplatinat, Zers. oberhalb 230°. — Mit CH_3J entstehen neben obigen Basen noch Basen, die 1 C mehr enthalten, u. aus ihren Hydrochloriden erhält man Olefine mit C_7 . Ihre B. scheint durch die Ggw. von CH_3J verursacht zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 216—18.) LINDENBAUM.

Bardon und Ramart, Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Glycidsäureester. Aus Glycidsäureestern u. $RMgX$ können sehr verschiedene Prodd. entstehen: Glykole, wenn sowohl die Äthylenoxydgruppe wie die Estergruppe in Rk. tritt, Äthylenoxydalkohole oder Esteralkohole, wenn nur eine der beiden Gruppen reagiert. Außerdem können aus der Äthylenoxydgruppe zwei stellungsisomere Alkohole hervorgehen. — Vff. haben auf den Diphenylglycidsäureester 4 Moll. CH_3MgJ zur Einw. gebracht. Die Rk. verläuft heftig, u. man erhält, gleich ob man nur unter Kühlung arbeitet oder nach Zugabe des Reagens erhitzt, ein Prod. vom Kp.₂₃ 210°, Kryställchen aus A., F. 73°, der Analyse nach ein Esteralkohol, dem Formel I. oder II. zukommen

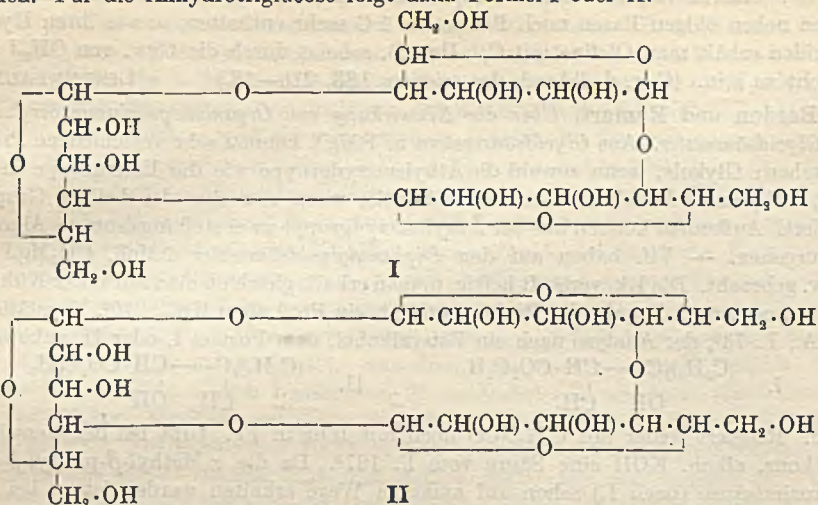


kann. Reagiert weder mit C_6H_5NCO noch mit HBr in Eg. Gibt bei der Verseifung mit konz. alkoh. KOH eine Säure vom F. 167°. Da die α -Methyl- β -phenyl- β -oxyhydrozimtsäure (nach I.) schon auf anderem Wege erhalten worden ist u. bei 101° schm., so handelt es sich hier um die α -Oxy- β - β -diphenylbuttersäure (nach II.). — Mit C_6H_5MgBr wurde ebenfalls ein Esteralkohol vom F. 130° erhalten, daneben jedoch in ziemlicher Menge ein Prod. vom F. 203—205°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 214—16.) LINDENBAUM.

John G. William Maltby, Die Klassifikation der Zucker. Vf. schlägt vor, daß bei den n. Formen der Aldosen die Konfiguration der mittleren Gruppe innerhalb des O-Ringes (Gruppe 3) ausschlaggebend für die Einteilung in d- u. l-Reihen sei. Natürlich vorkommende Arabinose würde somit zur d-Reihe gehören. Aus der angegebenen Tabelle ist die Konfiguration an den einzelnen C-Atomen der Zucker, die spezif. Drehung der α - u. β -Formen u. die Konfiguration an den C-Atomen des bei der Cyanhydrink. resultierenden Hauptprod. ersichtlich. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1629—30. Kenmare, Derby Park, Rock Ferry.) BEREND.

James Colquhoun Irvine und George James Robertson, Die Konstitution der Polysaccharide. IX. Der Abbau der Cellulose zu einem Anhydrotrisaccharid. (VIII. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 942; C. 1924. II. 622.) Wird die Acetolyse der Cellulose unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln ausgeführt, so kann sie vor der B. von Cellobioseacetat unterbrochen werden. Neben sehr wenig unl. Dextrinen resultiert ein weißes, amorphes Pulver mit vom n. Acetat der Cellulose verschiedenen Eigenschaften. Die Rechtsdrehung des Prod. spricht für weitgehende Depolymerisation. Die Verseifung mit wss. Dimethylamin führte zu Dextrinen u., in der Hauptsache, zu einem Gemisch, aus dem ein amorphes Disaccharid zu 20% isoliert werden konnte. Die Methylierung des Depolymerisationsprod. verlief glatt u. lieferte als Hauptprod. 50% eines weißen, amorphen Pulvers, II. in organ. Lösungsm. Die Hydrolyse dieses Prod. ergab, daß 70% als Tri-(trimethylanhydroglucose) vorlagen, während der Rest aus dem entsprechenden, methylierten Trisaccharid bestand, denn beim Erhitzen mit säurehaltigem CH_3OH resultierte ein Gemisch von 90% Trimethylmethylglucosid u. 10% Tetramethylmethylglucosid. Hieraus konnte 2,3,6-Trimethylglucose u. 2,3,5,6-Tetramethylglucose isoliert werden. — Cellulose liefert also unter bestimmten Bedingungen ein Gemisch von Acetaten von Dextrinen (6%), Anhydrotriglucose (35%), Triglucose (15%) u. Diglucose (20%). Hieraus folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß Anhydrotriglucose am Aufbau der Cellulose beteiligt ist. Die Möglichkeit, daß Anhydrodiglucose an der Polymerisation teilnimmt, bleibt daneben bestehen. — Nimmt man für Glucose

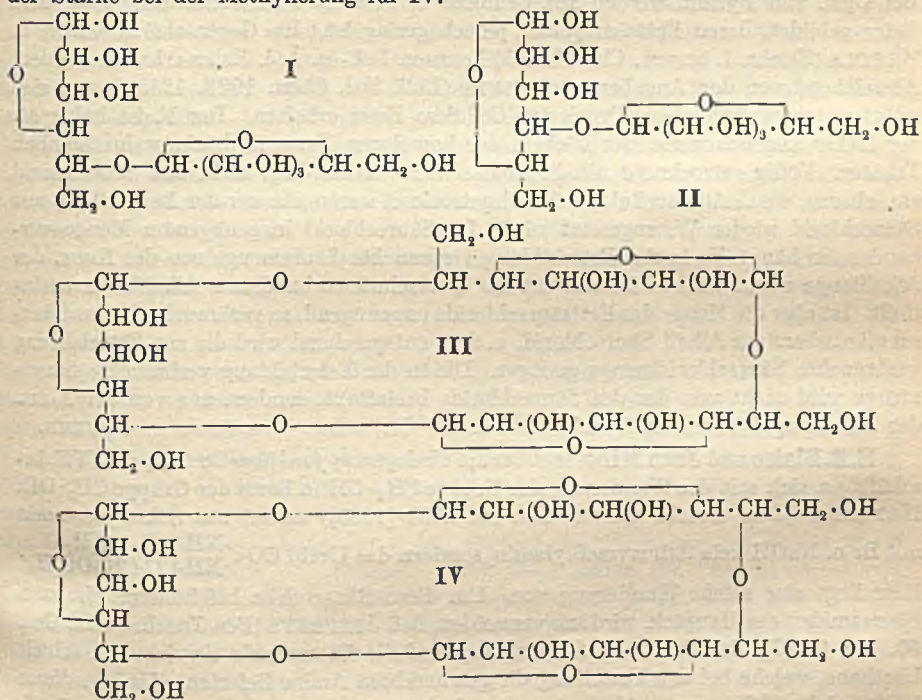
die 1,5-Sauerstoffbrücke an, so muß Cellulose als Poly-(1,4-anhydroglucose) formuliert werden. Für die Anhydrotriglucose folgt dann Formel I oder II.



Versuche. 40 g bei 110° getrockneter Cellulose wurden allmählich zu einem Gemisch von 400 ccm Acetanhydrid u. 40 ccm H₂SO₄ hinzugefügt u. bei 15° 5 Stdn. gerührt. Nach 24 Stdn. war die Cellulose gel. Nach 72 Stdn. war die gelbliche Färbung der Lsg. orange geworden, ohne daß Trübung auftrat. Die ultramkr. Unters. zeigte das Ende der Rk. an. In 4 l W. erstarrte die Fl. zu einem flockigen Pulver Aus h. A. mit W. umgefällt. Ausbeute 50 g. F. für verschiedene Präparate schwankend zwischen 120 u. 160°; $[\alpha]_D = +20,3^\circ$ (Chlf.; c = 1,75). Fehlingsche Lsg. wurde vor u. nach der Hydrolyse im Verhältnis 1 : 2,2 red. Das Prod. war von wenig Dextrin verunreinigt. — Die entsprechend häufig wiederholte Methylierung mit Methylsulfat in alkal. Lsg. ergab als Gemisch in der Hauptsache Tri-(trimethyl-1,5-anhydroglucose) u. das entsprechende, methylierte Trisaccharid als glasige M. vom F. 40°. $[\alpha]_D = +7,0^\circ$. (Chlf.; c = 3,564). — Die Hydrolyse u. folgende Kondensation mit CH₃OH ergab 90% Trimethylmethylglucosid u. 10% Tetramethylmethylglucosid, wenn das methylierte Gemisch als zu 70% aus Tri-(trimethylanhydroglucose) u. zu 30% aus einem vollständig methylierten Trisaccharid bestehend angenommen wird. Die Analyse bestätigte diese Annahme. — Die Hydrolyse der Glucosidgemische ergab 2,3,6-Trimethylglucose vom F. 105° u. $[\alpha]_D = +71,8^\circ$ (W.; c = 1,058) u. 2,3,5,6-Tetramethylglucose. — Die Behandlung des abgebauten Celluloseacetats mit Dimethylamin bei 15° ergab nach 9 Tagen ein von Cellobiose verschiedenes Disaccharid als weißes amorphes Pulver, Sintern bei 170°; F. 180° (Zers.). $[\alpha]_D^{20} = +14,04^\circ$ (c = 4,2735). Innerhalb 24 Stdn. keine Mutarotation. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1488—1501. United College of St. Salvator u. St. Leonard, St. Andrews Univ.) BEREND.

James Colquhoun Irvine und John Macdonald, *Die Konstitution der Polysaccharide*. X. *Die molekulare Einheit der Stärke*. (IX. vgl. vorst. Ref.) Die Methylierung der Stärke mit Methylsulfat u. Alkali gelingt ziemlich glatt bis zu einem Methoxylgehalt von 36—37%. Von den 9 freien Hydroxylgruppen sind also nur 7 alkyliert worden. Das hierbei resultierende Prod. II zeigt $[\alpha]_D = +169,5^\circ$ (CHCl₃). Dagegen gelang die Acetylierung der restlichen Hydroxylgruppen ohne Schwierigkeit. — Verwendet man Ag₂O u. CH₃J als Methylierungsmittel, so werden nur 6 der vorhandenen OH-Gruppen methyliert, u. man erhält eine *Dimethylstärke* I von $[\alpha]_D = +135,7^\circ$ (CHCl₃). — Bei der Methylierung verhält sich die Stärke also ähnlich wie die Polyamylosen u. Maltose. Erst wenn Stärke 24-mal mit Methylsulfat u. Alkali behandelt wurde,

konnte ein völlig methyliertes Prod. *Trimethylstärke* III erhalten werden; hierfür ist $[\alpha]_D = +216,5^\circ$ (CHCl_3). — Die Hydrolyse der einzelnen Methylierungsprodd. mit HCl-haltigem CH_3OH lieferte aus I ein Dimethylmethylglucosid, aus II ein Gemisch, bestehend aus 1 Mol. 2,3,6-Trimethylmethylglucosid u. 2 Moll. Dimethylmethylglucosid, aus III in ausgezeichneter Ausbeute 2,3,6-Trimethylmethylglucosid vom F. $57,5^\circ$. Die isomere 2,3,4-Form konnte nicht nachgewiesen werden. Ein Vergleich der Konstanten des isomeren 2,3,6- u. 2,3,4-Trimethyl- β -methylglucosids zeigt, daß eine Unterscheidung der beiden Formen hierdurch nur in reinstem Zustande der Verbb. möglich ist u. daher hierin die Erklärung für Fehlschlüsse zu suchen ist. (Vgl. CHARLTON, HAWORTH u. PEAT, Journ. Chem. Soc. London 1926. 99; C. 1926. I. 3025; HAWORTH, HIRST u. RUELL, Journ. Chem. Soc. London 123. 3131; C. 1924. I. 1509.) — Vff. schließen, daß *Stärke* im wesentlichen aus verschiedenen Polymerisationsprodd. einer Grundsubstanz, die alle in 2,3,6-Trimethylglucose umgewandelt werden können, aufgebaut ist. Für *Maltose* wird Formel I, für *Cellobiose* II als wahrscheinlich angenommen. Aus I würde sich erst die γ -Form der 2,3,6-Trimethylglucose bilden, u. diese sich in die stabile Form umlagern, während II sofort die stabile Form liefert. — Aus der B. von 2 Moll. Dimethylglucose u. 1 Mol. Trimethylglucose bei der Hydrolyse von Prod. II folgt, daß der einfachste Baustein ein Trihexosan oder ein Multiplum davon sein muß. Das Vorhandensein von Polyamylosen mit einer geraden Anzahl von C_6 -Ketten fordert die Annahme von Hexahexosan als Grundbaustein. Die unter III u. IV für Stärke angegebenen Formeln müssen daher verdoppelt werden. Eine Entscheidung zwischen beiden Formulierungen konnte bisher nicht getroffen werden, doch spricht das Verh. der Stärke bei der Methylierung für IV.



Versuche. *Dimethylstärke* wurde mit geringen Abänderungen nach dem Verf. von IRVINE u. STEELE (vgl. Journ. Chem. Soc. London 117. 1474; C. 1921. I. 728) dargestellt. Die Zugabe von NaOH muß langsam unter Rühren erfolgen. Dimethylstärke ist ein weißes Pulver, l. in W. $[\alpha]_D = +135,7^\circ$ (CHCl_3 ; $c = 1,916$). — Die

Hydrolyse ergab geringe Mengen einer noch Methoxylgruppen enthaltenden Substanz, in der Hauptsache jedoch 2,3-Dimethylglucose, $[\alpha]_D = +50,3^\circ$ (Aceton; $c = 1$). — Die Darst. „methylierter Stärke“, wobei 7 der vorhandenen 9 OH-Gruppen methyliert wurden, geschah analog der Darst. von Dimethylstärke. Die Einw. von Ag_2O u. CH_3J erhöhte den Methoxygehalt nicht. $[\alpha]_D = +186,3^\circ$ (CH_3OH ; $c = 1,934$). Die Acetylierung dieses Prod. führte zu einer Verb. von $[\alpha]_D = +191,7^\circ$ ($CHCl_3$). — Die Hydrolyse mit HCl-haltigem CH_3OH ergab ein Gemisch von Trimethyl- u. Dimethylmethylglucosid. Daraus 2,3,6-Trimethylglucose u. amorphe Dimethylglucose von $[\alpha]_D = +56,6^\circ$ (Aceton). Das Ausbleiben der Phenylsazonrk. u. eines Kondensationsprod. mit Aceton läßt auf 2,3-Dimethylglucose schließen. — Wird die Einw. von Methylsulfat auf Stärke entsprechend oft (24-mal) wiederholt, so resultiert *Trimethylstärke* als weißes, amorphes Pulver. F. 143—146°, $[\alpha]_D = +216,5^\circ$ ($CHCl_3$; $c = 1,7$). In h. W. weniger l. als in k., unl. in Ä. — Die Hydrolyse mit HCl-haltigem CH_3OH ergab in der Hauptsache Trimethylmethylglucosid u. daraus nur 2,3,6-Trimethylglucose. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1502—18. United College of St. Salvator u. St. Leonard, St. Andrews, Univ.)

BEREND.

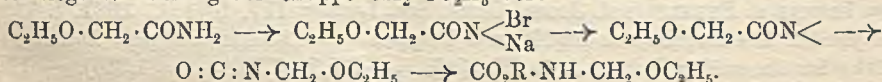
Harold Hibbert und John L. Parsons, *Die Oxydation der Cellulose*. (Cellulosechemie 7. 97—110. Beilage zu Papierfabr. 24. — C. 1926. I. 883.) BRAUNS.

G. Kita, T. Mazume, J. Sakrada und T. Nakashima, *Untersuchungen über die Celluloseester der höheren Fettsäuren*. I. Mitt. *Über die Esterbildung aus ursprünglicher Cellulose und über die Eigenschaften der erzielten Ester*. II. Mitt. *Über die Esterbildung aus Alkalicellulose und Fettsäurechlorid und über die Zusammensetzung der Alkalicellulose*. Bei Ggw. von Pyridin werden aus Cellulose u. Stearin- oder Palmitinsäureanhydrid Ester gebildet, deren Fettsäuregehalt jedoch gering ist. Im Gegensatz zu GRÜN u. WITTKA (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 145) konnten Bzl.- u. Ä.-l. Ester erhalten werden. Abweichend von den Angaben von GAULT (Bull. Soc. Chim. 1923. 1235) lassen sich selbst unter gewöhnlichem Druck aus Cellulose Ester erhalten. Der F. ist höher als der früher angenommene, der höchste der homologen Ester ist höchstwahrscheinlich Triester. Völlig getrocknete Alkalicellulose wirkt in Bzl.-Lsg. nicht auf Säurechlorid ein, ebenso, wenn Alkalicellulose einmal getrocknet war u. ihr vor der Behandlung mit Säurechlorid wieder W. zugesetzt wird. Ist Säurechlorid in genügender Menge vorhanden, so hängt die in der Esterbildung verbrauchte Säuremenge von der Konz. der Alkalilauge ab u. wird nicht von der im Überschuß vorhandenen Alkalilauge beeinflusst. Ist aber die Menge des Fettsäurechlorids ungenügend, so verbraucht das im Überschuß vorhandene Alkali Säurechlorid, u. dem entsprechend wird die zur Esterbildung verbrauchte Säurechloridmenge geringer. Die in der Esterbildung verbrauchte Säuremenge wird nicht von der des Säurechlorids beeinflusst, sondern nur von der Konz. der Alkalilauge. (Kunststoffe 16. 41—43. 69—70.)

SÜVERN.

E. E. Blaise und Jean Miliotis, *Über die Umlagerung funktioneller Gruppen*. Vff. beschäftigen sich mit der Wanderung der Gruppe $CH_2 \cdot OH$ in Form der Gruppe $CH_2 \cdot OR$. HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2734 [1885]) erhielt aus Äthoxyacetamid mit Br u. NaOH kein Äthoxymethylamin, sondern das Ureid $CO \begin{matrix} \text{NH} \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5 \\ \text{NH} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5 \end{matrix}$.

Hier liegt eine solche Wanderung vor. Um diese Rk., welche bei höhermolekularen Säureamiden zur Hauptrk. wird, zu vermeiden, ließ JEFFREYS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 898 [1897]) das Br in Na-Alkoholatlsg. auf die Säureamide einwirken u. erhielt Urethane, welche bei der Verseifung die gewünschten Amine lieferten. Als Vff. dieses Verf. auf das Äthoxyacetamid übertragen, erhielten sie sehr glatt Äthoxyurethane. Auch hier liegt Wanderung der Gruppe $CH_2 \cdot OC_2H_5$ vor:



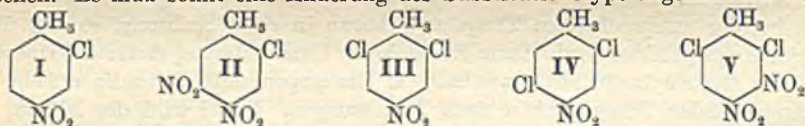
Es wurden dargestellt: $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2CH_3$, $Kp_{16} 97^\circ$, u. $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$, $Kp_{16} 105^\circ$, bewegliche Fl. Von h. 1%ig. HCl werden sie quantitativ in C_2H_5OH , $HCHO$ u. $NH_2 \cdot CO_2R$ gespalten. Die beiden letzteren Spaltprodd. kondensieren sich jedoch gleich weiter zu *Methylendurethan*, $CH_2(NH \cdot CO_2R)_2$, so daß nur ein Teil des HCHO frei wird. Es entsteht keine Spur NH_4Cl u. CO_2 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 218—20.)

LINDENBAUM.

Rudolf Klingner, *Über den Abbau substituierter Guanidine bei erhöhter Temperatur*. Beim Erhitzen von substituiertem Guanidin mit einem Überschuß von Amin findet Umaminierung statt. Aus *a. Triphenylguanidin* entsteht mit Anilin *s. Triphenylguanidin*, ebenso aus *s. Diphenylguanidin* *s. Triphenylguanidin*. Aus *N,N'- α -Naphthylbenzylguanidin* bildet sich beim Erhitzen mit Benzylamin *s. α -Naphthyl-dibenzylguanidin*. Die Umaminierung ist aber nicht als eine direkte Umaminierung unter B. eines intermediären Tetraaminomethanderiv. aufzufassen (vgl. SCHENCK, Ztschr. f. physiol. Ch. 153. 150; C. 1926. II. 191), sondern es findet ein lediglich durch die Temp. bedingter Abbau der Guanidine in Cyanamide u. Amine bezw. in Cyanamide, Amine u. Carbodiimide u. Amine statt, wie das Erhitzen der Guanidine für sich allein auf analoge Temp. zeigte. Bestehen 2 Möglichkeiten des Abbaues, so daß substituiertes Cyanamid u. disubstituiertes Carbodiimid entstehen können, so treten beide Komp. zu einem bei der entsprechenden Temp. beständigen trisubstituierten Dicarbimid zusammen: *s. Diphenylguanidin* u. *N,N'- α -Naphthylbenzylguanidin*. Durch den Überschuß von Amin findet nur eine Gleichgewichtsverschiebung statt; es tritt das Amin mit einem Cyanamid oder mit einem Carbodiimid zu einem neuen Guanidin zusammen. Durch Erhöhung des Aminüberschusses wird auch die B.-Geschwindigkeit des neu entstehenden Guanidins erhöht u. in größerer Ausbeute erhalten. Wenn andere sekundäre Rk.-Prodd., z. B. trisubstituierte Dicarbimide, auftreten können, so wird deren B.-Geschwindigkeit durch den Aminüberschuß verringert. Die Ausbeute daran sinkt mit steigendem Aminüberschuß oder verschwindet fast ganz. Tritt das im Überschuß vorhandene Amin aber als Prod. des Temp.-Abbaues des angewandten substituierten Guanidins auf, so wird durch genügenden Überschuß des Amins der Abbau verhindert. Es können dann 2 Fälle eintreten. 1. Das angewandte Guanidin erleidet bei der entsprechenden Temp. nur Abbau in einer Richtung, so daß überschüssiges Amin gebildet wird. Dann findet keine Umaminierung statt: *a. Triphenylguanidin* u. *Diphenylamin* im Überschuß. 2. Das angewandte Guanidin erleidet bei der entsprechenden Temp. Abbau nach 2 Richtungen. Dabei wird der Abbau, der das überschüssige Amin liefern würde, zurückgedrängt. Der Abbau in der anderen Richtung aber findet ungehindert statt u. das überschüssige Amin tritt mit einem Prod. dieses Abbaues zu einem neuen Guanidin zusammen. Es findet eine Umaminierung statt: *s. Diphenylguanidin + Anilin* im Überschuß, *N,N'- α -Naphthylbenzylguanidin + Benzylamin* im Überschuß. Die Umaminierung substituierter Guanidine bei erhöhter Temp. durch einen Überschuß von Amin ist also so zu erklären, daß in erster Phase ein Temp.-Abbau der substituierten Guanidine stattfindet. In zweiter Phase tritt eine Gleichgewichtsverschiebung durch den Einfluß des überschüssigen Amins unter B. eines neuen Guanidins ein. Entsteht durch diese beiden Rk.-Phasen, also durch Aufbau ein neues Guanidin, das bei der entsprechenden Temp. noch eine Abbaumöglichkeit besitzt, bei der das überschüssige Amin nicht als Prod. auftritt, so findet ein Abbau in dieser Richtung statt. Das überschüssige Amin beeinflußt dann ebenfalls wieder das Gleichgewicht unter B. eines neuen Guanidins, d. h. es bestehen 4 Rk.-Phasen: *a. Triphenylguanidin* mit *Anilin* im Überschuß. Durch eine Umaminierung mit 6 analogen Rk.-Phasen erklärt sich möglicherweise die B. des von SCHENCK (l. c.) aus Guanidin u. Methylamin im Überschuß erhaltenen *s. Trimethylguanidins*. Aus $BrCN$ u. Alkylguanidin wurden einige substituierte Alkylcyanamide u. daraus substituierte Guanidine dargestellt (KLINGNER, Dissertation Leipzig).

α -Naphthylcyanamid. F. 135°, Ausbeute 65%. Benzylcyanamid, F. 43°, Ausbeute 86%. α -Naphthylguanidin, $C(NH)(NH_2)NHC_{10}O_7$. Freie Base, Blättchen aus W., F. 129—130°. L. in A., PAe. Nitrat, $C_{11}H_{12}N_4O_3$, l. in A., wl. in k. W. Aus h. W. in langen Prismen, F. 196—197°, Ausbeute 71%. N,N' - α -Naphthylbenzylguanidin, $C_{18}H_{17}N_3$, B. aus Benzylcyanamid u. Naphthylamin wie aus Naphthylcyanamid u. Benzylaminbromhydrat mit NH_3 bereitet. Ausbeute 77 bzw. 88%, farblose dünne Blättchen, F. 121°. Unl. in W. u. PAe., ll. in A. u. Ä. Chlorhydrat, $C_{18}H_{17}N_3 \cdot HCl$, l. in A., unl. in Ä., F. 197—198°. a. Diäthylguanidin, $C(NH)(NH_2)N(C_2H_5)_2$. Bromhydrat, $C_8H_{21}N_3Br + 2H_2O$. Aus W., F. 50°. Das W.-freie Salz krystallisiert in Sphärolythen. Sintert bei 46°. F. unscharf zwischen 75—80°. Sll. in W. u. A. Sulfat, $(C_6H_{13}N_3)_2 \cdot sll.$ in W., wl. in A., sintert bei 280°, Zers. bei 287°. Pikrat, F. 224—25°, aus W., wl. in k. W., swl. in A. N,N' -*p*-Methoxyphenylphenylguanidin, $C(NH)NH(C_7H_7O)NHC_6H_5$, aus A. 6-eckige Platten. Aus W. Nadeln, F. 132—33°, Ausbeute 54%, ll. in h. W. u. A., l. in Ä. s. α -Naphthylphenyl-*o*-methoxyphenylguanidin, $C(NC_2H_5O)(NHC_6H_5)NHC_{10}H_7$, B. aus s. Phenyl- α -naphthylthioharnstoff u. *o*-Anisidin bei Ggw. von HgO . Sulfat, $C_{48}H_{44}N_6O_6S + 1C_2H_5OH$, F. 184—185°, l. in W., A., unl. in Ä., PAe. Die freie Base fällt aus der wss. Lsg. der Salze mit NH_3 . Sll. in A., Bzl., Ä., PAe. u. Essigester. s. Allylmethyläthylguanidin, $C(NCH_3)(NHC_2H_5) \cdot NHC_3H_7$. Aus s. Methylallylthioharnstoff u. Äthylamin bei Ggw. von HgO . Sulfat, $C_{14}H_{30}N_6 \cdot H_2SO_4$, F. 190°, ll. in W., l. in A., unl. in Ä. (Ztschr. f. physiol. Ch. 155. 206—39. Leipzig, Univ.) GUGGENHEIM.

William Davies und Geoffrey Winthrop Leeper, *Eine Untersuchung zur Regel der Erhaltung des Substitutionstyps in aromatischen Substanzen. I. Chlorierung des 2-Chlor-4-nitrotoluols*. Die Monochlorierung des 2-Chlor-4-nitrotoluols (I) bei Ggw. von $SbCl_3$ hatte früher (Journ. Chem. Soc. London 121. 806; C. 1922. III. 1255) ein Resultat von über 30% an 2,6-Dichlor-4-nitrotoluol (III) geliefert. MORGAN u. DREW (Journ. Chem. Soc. London 117. 793; C. 1920. III. 512) hingegen haben gezeigt, daß bei der Nitrierung von I 85% des 5-Nitroderiv. (II) entstehen. Eine Nachprüfung ihrer eigenen Verss. seitens der Vff. ergab, daß außer bedeutenden Mengen nicht im Kern substituierter Verbb. 47,9% an III, als 2,6-Dichlor-3,4-dinitrotoluol (V) bestimmt, entstehen. Es muß somit eine Änderung des Substitutionstyps angenommen werden.



Versuche. 2,6-Dichlor-4-nitrotoluol (III) liefert mit H_2SO_4 u. HNO_3 (D. 1,52) bei 65° nitriert 2,6-Dichlor-3,4-dinitrotoluol (V), F. 129—130°. Das bei der Red. mit Zn u. NH_4Cl entstehende oxydable *o*-Diamin läßt sich als 1,3-Dichlor-2-methylbenzophenanthrazin, $C_{21}H_{12}N_2Cl_2$, aus Anisol F. 279—286° (korr.) identifizieren. V gibt mit alkoh. NH_3 $\frac{1}{2}$ Stde. auf 90—98° (10 Atm.) u. nach dem Wiederherstellen von Atmosphärendruck 2 Stdn. auf 127° (7,3 Atm.) erhitzt 2,6-Dichlor-4-nitro-*m*-toluidin, $C_7H_6 \cdot O_2N_2Cl_2$, aus Bzl. oder A. F. 136°. Mit Acetylchlorid 2,6-Dichlor-4-nitraceto-*m*-toluidid, aus A. oder Bzl. F. 185° Benzoylderiv., $C_{11}H_{10}O_3N_2Cl_2$, F. 215°, 2,6-Dichlor-4-nitrochloraceto-*m*-toluidid, $C_9H_7O_3N_2Cl_2$, aus A. F. 170°. III gibt bei Ggw. von $FeCl_3$ bei 65—80° monochloriert u. das Reaktionsprod. nitriert, reduziert u. mit Phenanthrachinon in Eg. kondensiert 1,3,4-Trichlor-2-methylbenzophenanthrazin, $C_{21}H_{11}N_2Cl_3$, aus Anisol F. 343° (korr.). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1413—19. Melbourne, Univ.) TAU.

Wilhelm Steinkopf, Johannes Roch und Karl Schultz, *Über Verbindungen von Jodoform mit quartären Salzen*. III. (II. vgl. STEINKOPF u. BESSARITSCH, Journ. f. prakt. Ch. [2] 109. 230; C. 1925. I. 1871.) Nachdem sich gezeigt hatte, daß beim Ersatz von wenigstens zwei Alkylen in aliphat. quartären Salzen durch Benzyl oder C_6H_5 das molekulare Verhältnis 1:1 der CHJ_3 -Verbb. in 2:3 verändert wird, haben

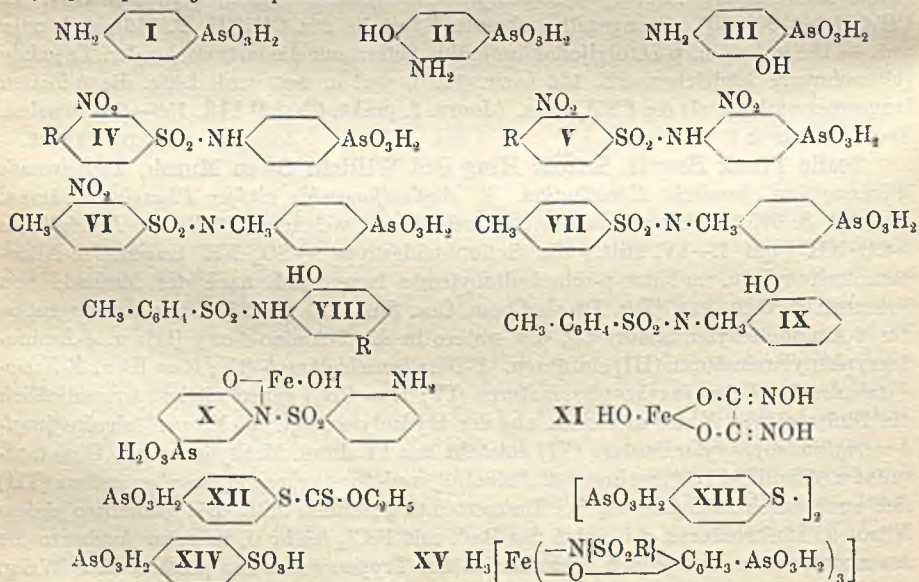
Vff. 2—4 Benzyle eingeführt, soweit dies präparativ angängig war. Tetrabenzylammoniumjodid u. Dibenzylalkylarsoniumsalze konnten nicht erhalten werden. Auch *Diphenyljodoniumjodid* addiert CHJ_3 . Es hat sich ergeben, daß die Häufung von Benzylen an sich durchaus nicht zu Verb. 2:3 zu führen braucht. Es wurden mehrere Verb. 1:1 erhalten. Die Prüfung der Frage, ob Homologe vom gleichen Typus immer die gleiche Art von Verb. liefern, scheiterte an der Zersetzlichkeit dieser Verb. Immerhin ließ sich zeigen, daß *Propyltribenzylammoniumjodid* sich wie die Methylverb. mit CHJ_3 im Verhältnis 2:3 verbindet.

Versuche. *Diäthylbenzylphenylammoniumjodid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NJ}$. Aus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ u. $\text{C}_7\text{H}_7\text{J}$. Aus Aceton, F. 111° , l. in Eg., Aceton, wl. in A., unl. in Ä., Bzl., Bzn. — *Jodoformverb.*, $2\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NJ}, 3\text{CHJ}_3$. In h. Aceton. Citronengelbe Tafeln aus A., F. 123° . An der Luft Braunfärbung. — *Dimethyltribenzylammoniumjodid-Jodoform*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NJ}, \text{CHJ}_3$. In sd. A. (2 Min.), Öl in Ä. aufnehmen. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 128° , l. in A., Eg., unl. in W., Aceton, Lg. — *Propyltribenzylammoniumjodid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{NJ}$. Aus $\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ u. $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ (165° , 16 Stdn.). Honiggelbe Krystalle aus A., F. $194\text{—}195^\circ$. — *Jodoformverb.*, $2\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{NJ}, 3\text{CHJ}_3$. In k. A. Gelbe Krystalle, F. $101\text{—}102^\circ$, nicht umkrystallisierbar. — *Trimethylbenzylarsoniumjodid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AsJ}$. Aus $\text{As}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{CH}_3)_2$ u. CH_3J unter Eiskühlung. Blättchen aus A., F. 191° , l. in A., Aceton, Eg., wl. in W. — *Jodoformverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AsJ}, \text{CHJ}_3$. In A. bei $40\text{—}50^\circ$. Chromgelbe Blättchen aus A., F. 99° , l. in A., Aceton, Chlf., Eg., wl. in Bzl., CCl_4 , unl. in Ä. — *Dimethyltribenzylarsoniumtrijodid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{AsJ}_3$. Aus 1 Mol. $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J}$ u. 3 Moll. $\text{C}_7\text{H}_7\text{J}$. Rotbraun, F. $78\text{—}82^\circ$, nicht umkrystallisierbar. Das Monojodid ließ sich wegen Zers. daraus nicht erhalten. — *Methyltribenzylarsoniumjodid-Jodoform*, $2\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{AsJ}, 3\text{CHJ}_3$. In A. bei $40\text{—}50^\circ$. Orangegelbe, rhomb. Krystalle aus A., F. 91° , wl. in k. A., Aceton, Eg., Chlf. — *Tetrabenzylarsoniumjodid-Jodoform*, $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{AsJ}, \text{CHJ}_3$. Ebenso. Weinrote Prismen durch Verdunsten der Acetonlsg., F. 137° , zl. in Aceton, wl. in A., h. Bzl., unl. in Ä. — *Tribenzylsulfoniumjodid-Jodoform*, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{SJ}, \text{CHJ}_3$. In k. Aceton. Honiggelbe Würfel aus A. (dabei leicht Zers.), F. 95° . — *Diphenyljodoniumjodid-Jodoform*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{J}_2, \text{CHJ}_3$. In CH_3OH bei $50\text{—}60^\circ$. Orangegelbe, rhomb. Krystalle aus CH_3OH , F. 156° , swl. oder unl. — Die swl. o- u. p-Ditolyljodoniumjodide liefern nur die entsprechenden Trijodide (blauschwarze Nadelchen, FF. 146 bezw. 140°), weil in den verd. Lsgg. die Addition langsamer verläuft als die CHJ_3 -Zers. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 159—65. Dresden, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

Leslie Frank Hewitt, Harold King und William Owen Murch, *Trypanocide Wirkung und chemische Konstitution. V. Arylsulfonamide einiger Phenylarsinsäuren*. (IV. vgl. S. 395.) Vff. untersuchen Arylarsinsäuren, welche an Stelle des Amidglieders $-\text{CO}\cdot\text{NH}$ (vgl. I.—IV. Mitt.) die Sulfonamidgruppe $-\text{SO}_2\cdot\text{NH}$ tragen. m-Nitrobenzolsulfonyl- u. m-Nitro-p-toluolsulfonylreste lassen sich nach der Methode von FISCHER u. BERGELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3779 [1902]) in die Aminogruppe der 4-Aminophenylarsinsäure (I), der erstere in die 3-Amino-4-oxy (II)- u. 4-Amino-2-oxyphenylarsinsäuren (III) einführen. 3'-Nitrobenzolsulfonyl- (IV; $\text{R} = \text{H}$) u. 3'-Nitro-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäuren (IV; $\text{R} = \text{CH}_3$) geben nitriert ausschließlich die Dinitrosäuren V, deren Konst. aus der Hydrolyse folgt. 3'-Nitro-4'-toluolsulfonyl-4-methylaminophenylarsinsäure (VI) entsteht aus IV durch Methylieren mit Dimethylsulfat u. Alkali bei 100° , während 4'-Toluolsulfonyl-4-methylaminophenylarsinsäure (VII) sich auch durch Methylierung bei Zimmertemp. gewinnen läßt. Die genannten sieben Nitro- u. Dinitrosäuren geben bei der Red. mit FeCl_2 leicht u. in guter Ausbeute die Aminoderivv., welche jedoch ausnahmslos auf Trypanosoma equiperdum ohne Wrkg. sind. Auch von den 3'-Amino-4'-toluolsulfonyl- u. 3,3'-Diamino-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsenoxyden erweist sich das erstere 20-mal so tox. wie seine Muttersubstanz u. vollkommen wirkungslos am infizierten Versuchstier. Bei Verdünnung 1:10000 u. 30 Min. Einw. in vitro werden Trypanosomen ihrer Infektionsfähigkeit

beraubt. Die Arsenoderivv. der 3'-Aminobenzolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure u. 3'-Amino-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure sind farblos, während die Arsenoverbb. der analogen Benzamide gelb bis gelbrot gefärbt sind. Diese Farbe wird häufig auf die R·As=As·R-Bindung, analog der Azobindung —N=N— zurückgeführt. Das Fehlen der Farbe bei den oben erwähnten Verb. könnte durch B. eines As-Vierringes erklärt werden, doch konnten Vff. eine Lsg. mit kryoskop. Mitteln nicht erreichen. Die Verb., welche neben der Sulfonamidgruppe ein o-ständiges Hydroxyl tragen, geben mit Fe, Ni, Co u. Cu charakterist. Farbrkk. Die dunkelrote, alkal. Lsg. der Fe-Verb. der 3'-Aminobenzolsulfonyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure gibt beim Neutralisieren einen grau-schwarzen Nd., welcher das Anion der fällenden Säure nicht enthält, ein Verhältnis von Fe: S von nahezu 1: 1 aufweist u. teilweise in Na-Bicarbonat unter Regenerierung der roten Farbe l. ist. Vff. formulieren die in Lsg. befindliche Verb. nach WEINLAND u. BINDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 148; C. 1912. I. 574) (XV), welche Forscher ähnliche Komplexverb. des Brenzcatechins hergestellt haben. Eine Stütze findet diese Annahme in der Tatsache, daß die analogen Benzamide die Rk. nicht, *N,p*-Toluolsulfonyl-*o*-aminophenol (VIII; R = H) u. *Toluolsulfonyl-3-amino-4-oxybenzoesäure* (VIII; R = COOH) wohl u. *N,p*-Toluolsulfonyl-*o*-methylaminophenol (IX) nicht geben. Der oben erwähnten Fällung geben Vff. Konst. X, ähnlich wie HANTZSCH u. DESCH (LIEBIGS Ann. 323. 24 [1902]) das oxaldihydroxamsaure Eisen formulieren. III u. seine 3'-Nitrobenzolsulfonyl- u. 3'-Aminobenzolsulfonylderivv. geben ebenfalls in Bicarbonat mit Fe u. Cu Färbungen, welche vielleicht auf Koordinationsverb., umfassend die Arsinsäure u. das angrenzende Hydroxyl, zurückzuführen sind. Resultatlose Vers., das Thiolanalogon des Salvarsans herzustellen, führten zur Synthese der *p*-Xanthylphenylarsinsäure (XII) u. diese gibt mit 3-n. HNO₃ ein Gemisch von *Diphenyldisulfid-p,p'*-diarsinsäure (XIII) u. *p*-Sulfophenylarsinsäure (XIV), welche letztere ein unreines Arsenoderiv. liefert. Feiner stellten Vff. fest, daß REVERDINS *o*-Toluolsulfonyl-*N,p*-methylaminophenol (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1523 [1909]) als *N-Toluolsulfonyl-N,p*-methylaminophenol aufzufassen ist.



Versuche. Toluolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure (aus Na-*p*-Aminophenylarsinat u. *p*-Toluolsulfochlorid) liefert mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. bei 100° methyliert 4'-Toluolsulfonyl-4-methylaminophenylarsinsäure, C₁₁H₁₆O₅NSAs (VII), aus A. Nadeln,

aus 90% HCOOH rechteckige Platten, ll. in h. W. Die Verseifung mit konz. H_2SO_4 führt zu *4-Methylaminophenylarsinsäure*. *p*-Toluolsulfosäure gibt mit HNO_3 (D. 1,42) 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, die HNO_3 durch Verdampfen im Vakuum entfernt u. der Rückstand mit Na_2CO_3 neutralisiert *Na-3-Nitro-4-toluolsulfonat*, $C_7H_5O_5 \cdot NSNa \cdot H_2O$, *Ba-Salz*. *Na-p*-aminophenylarsinat gibt mit *m*-Nitro-*p*-toluolsulfochlorid *3'-Nitro-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure*, $C_{13}H_{13}O_7N_2SAs$ (IV; $R = CH_3$) aus W. rechteckige Platten. Durch Methylieren wie oben *3'-Nitro-4'-toluolsulfonyl-4-methylaminophenylarsinsäure*, $C_{14}H_{15}O_7N_2SAs$ (VI) aus A. sechseckige Platten. Die Red. der Nitrosäure mit $FeCl_2$ u. Alkali liefert *3'-Amino-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure*, $C_{13}H_{15}O_5N_2SAs$, *Hydrochlorid*, *Mg-Salz*. Die Säure bildet in konz. HCl u. KJ u. nachfolgender Behandlung mit SO_2 *3'-Amino-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsinoxyd*, $C_{13}H_{13}O_3N_2SAs$. Das Oxyd red. ammoniakal. Ag in der Wärme, ist ll. in n. HCl , $\frac{1}{2}$ -n. Na_2CO_3 u. 2-n. NH_4OH u. ist diazotierbar. Das Oxyd gibt bei der Behandlung mit Hypophosphorsäure u. einer Spur KJ *3'-Aminotoluolsulfonyl-4-aminoarsenobenzol*, $C_{26}H_{26}O_4N_4S_2As_2$, mkr. Nadeln. Aus der entsprechenden Nitrosäure durch Red. mit $FeCl_2$ u. Alkali *3'-Amino-4'-toluolsulfonyl-4-methylaminophenylarsinsäure*, $C_{14}H_{17}O_6N_2SAs$ aus W. dünne Platten, *Hydrochlorid*, *Sulfat* u. *Nitrat*. *3'*-Nitrotoluolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure gibt mit HNO_3 (D. 1,42) u. H_2SO_4 nitriert *3,3'-Dinitro-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure*, $C_{13}H_{12}O_9N_3SAs$ (V; $R = CH_3$), aus W. oder Eg. Nadeln. Durch Red. mit $FeCl_2$ u. Alkali *3,3'-Diamino-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure*, $C_{13}H_{16}O_5N_3SAs$, aus saurer Lsg. mit *Na*-Acetat gefällt rhomb. Platten, *Mg-Salz*. Die Säure gibt wie oben mit KJ u. SO_2 *3,3'-Diamino-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsinoxyd*, $C_{13}H_{14}O_3N_3SAs$. Aus *Na-p*-Aminophenylarsinat u. Nitrobenzolsulfochlorid *3'-Nitrobenzolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_7N_2SAs$ (IV; $R = H$) aus 90% HCOOH kurze Prismen. Durch Red. mit $FeCl_2$ u. Alkali *3'-Aminobenzolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure*, $C_{12}H_{13}O_5N_2SAs$, *Hydrochlorid*. Durch Red. mit Hypophosphorsäure *3'-Aminobenzolsulfonyl-4-aminoarsenobenzol*, $C_{24}H_{22}O_4N_4S_2As_2$. *3'*-Nitrobenzolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure gibt mit H_2SO_4 u. HNO_3 (D. 1,42) bei 0° nitriert *3,3'-Dinitrobenzolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure*, $C_{12}H_{10}O_9N_3SAs$ (V; $R = H$), aus W. kurze Nadeln. Durch Red. mit $FeCl_2$ u. Alkali *3,3'-Diaminobenzolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure*, $C_{12}H_{14}O_5N_3SAs$. *3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure* gibt mit Nitrobenzolsulfochlorid bei geeigneter Aufarbeitung *3'-Nitrobenzolsulfonyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_8N_2SAs$, aus W. ein Dihydrat. Mit $FeCl_3$ in *Na*-Bicarbonat eine grau-schwarze Fällung (s. im theoret. Teil). Die Red. mit $FeCl_2$ u. Alkali liefert *3'-Aminobenzolsulfonyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_{12}H_{13}O_6N_2SAs$, aus W. glitzernde Prismen, *Hydrochlorid*, *Sulfat* u. *Nitrat*. Mit $FeCl_3$ in Bicarbonat grau-schwarze Fällung. *4-Amino-2-oxyphenylarsinsäure* gibt mit Nitrobenzolsulfochlorid *3'-Nitrobenzolsulfonyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_8N_2SAs$, aus W. als Dihydrat. Mit $FeCl_2$ u. Alkali *3'-Aminobenzolsulfonyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure*, $C_{12}H_{13}O_6N_2SAs$, in Bicarbonat mit $FeCl_3$ eine dunkelgelbe, mit $CuSO_4$ eine blaugrüne Färbung. Nach der Methode von REVERDIN u. DE LUC (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1537; C. 1914. II. 25) *N,p*-Toluolsulfonyl-*o*-aminophenol (VIII; $R = H$) u. *N,p*-Toluolsulfonyl-*o*-methylaminophenol, $C_{14}H_{15}O_3NS$ (IX) aus Eg. F. 127—128°. Aminoxybenzoesäure gibt in Pyridin mit Toluolsulfochlorid *N,4-Toluolsulfonyl-3-amino-4-oxybenzoesäure*, $C_{14}H_{13}O_5NS$ (VIII; $R = COOH$), aus 50% Eg. in keilförmigen Prismen vom F. 250° (Zers.). In Bicarbonat mit $FeCl_3$ dunkelrote Färbung. Ferner nach REVERDIN (l. c.) *N,p*-Toluolsulfonyl-*p*-methylaminophenol vom F. 136—137°. *Na-p*-aminophenylarsinatpentahydrat liefert bei 0° diazotiert u. die Diazolsg. mit *K*-Xanthat umgesetzt *p*-Xanthylphenylarsinsäure, $C_9H_{11}O_4S_2As$ (XII), die Verb. ist nicht krystallin. Die Oxydation mit HNO_3 führt zu *Diphenyldisulfid-p,p*-diarsinsäure, $C_{12}H_{12}O_6S_2As_2$ (XIII) aus viel W. oder 2-n. HNO_3 Krystalle, *Ba-Salz* u. *p*-Sulfophenylarsinsäure, $C_6H_7O_6SAs$ (XIV), aus W. mit 1 H_2O . Das Disulfid gibt mit Hypophosphorsäure reduziert *Thiolarzenobenzol*, XIV analog

p-Sulfophenylarsenobenzol. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1355—70. Hampstead, Nat. Inst. f. Med. Unterss.)

TAUBE.

E. J. van der Kam, *Über die Austauschbarkeit des Halogenatoms im 2-Chlor- und 2-Brom-1,6,8-trinitronaphthalin*. Da bei der Nitrierung von 2-Chlor (Brom)- u. 2-Methoxy (Äthoxy)-naphthalin die NO₂-Gruppen vorzugsweise die Stellungen 1, 6 u. 8 aufsuchen, war zu erwarten, daß bei gleichzeitiger Einführung von 3 NO₂-Gruppen die 1,6,8-Trinitroderivv. mit guter Ausbeute entstehen würden. Das ist in der Tat der Fall. — Bzgl. der Austauschbarkeit der in Stellung 2 befindlichen Substituenten läßt die Einw. von alkoh. NH₃ auf die verschiedenen Nitroderivv. obiger 2-substituierter Naphthaline (Tabelle im Original) erkennen, daß sie mit der Anzahl der NO₂-Gruppen steigt, aber auch von deren Stellung abhängt. Vf. hat die Reaktionsfähigkeit der Halogene im 2-Chlor- (I) u. 2-Brom-1,6,8-trinitronaphthalin (II) eingehend untersucht, indem er die Geschwindigkeitskonstanten der Rkk. mit NaOCH₃ u. NaOC₂H₅ bei 25, 15 u. 0° festgestellt hat. Er hat sich dazu des von LULOFF (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 292 [1901]) zuerst angegebenen, von MATTAAR (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 103; C. 1922. III. 961) u. BAUDET (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 707; C. 1924. II. 2646) verbesserten Verf. bedient. Äquimolekulare Mengen der Komponenten wurden in CH₃OH bezw. A. bei obigen Tempp. konstant gehalten, nach bestimmten Zeitabständen 50 ccm herauspipettiert, in CO₂-freies, eine bekannte Menge HCl enthaltendes W. übergeführt u. die nicht verbrauchte HCl zurückgemessen. Wegen der geringen Löslichkeit von I u. II in CH₃OH u. besonders in A. kamen nur relativ geringe Konz. in Betracht. Zusammengefaßt hat sich folgendes ergeben: 1. Das Cl in I ist beweglicher als das Br in II. Verhältnis der Konstanten für die Rk. mit NaOCH₃: $K^{25} = 37:10$, $K^{15} = 8,7:3,2$, $K^0 = 2,2:1,2$. — 2. Die Rk. mit NaOC₂H₅ verläuft schneller als die mit NaOCH₃, so daß die Konstanten für 25° u. bei I auch für 15° nicht meßbar sind. II besitzt $K^{15} = 5,7$. I besitzt $K^0 = 3,1$. II ist bei 0° in A. zu wenig l. — 3. Das Cl in I ist reaktionsfähiger als im 2,4-Dinitrochlorbenzol. Verhältnis der Konstanten: $K^{25} = 37:1,50$, $K^{15} = 8,7:1,1$, $K^0 = 2,2:0,11$. — 4. Das Cl in I ist weniger reaktionsfähig als im 2,4,6-Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid), dessen Konstanten nicht meßbar sind.

Versuche. 2-Chlornaphthalin. β -Naphthylamin in konz. HCl diazotieren u. vorsichtig zu Lsg. von CuCl in konz. HCl bei 60—70° geben. Trennung von β -Naphthol durch Dampfdest. aus alkal. Lsg., F. 55°. — 2-Chlor-1,6,8-trinitronaphthalin, C₁₀H₄O₆N₃Cl (I). Aus dem vorigen mit HNO₃ + H₂SO₄, erst bei 0°, dann bei 50—70°, schließlich kurz im sd. Wasserbad. Weiße Nadeln aus Eg., dann Bzl., F. 194°, ll. in Eg., Aceton, l. in Bzl., Chlf., wl. in A., swl. in Ä., PAe. — 2-Bromnaphthalin. β -Naphthylamin in HBr (D. 1,48) + wenig W. diazotieren, dann in Lsg. von CuBr in HBr bei 70—80°. Weiter wie oben. Platten aus A., F. 57°. — 2-Brom-1,6,8-trinitronaphthalin, C₁₀H₄O₆N₃Br (II). Das vorige in konz. HNO₃ bei 0° lösen, ganz kurz im Wasserbad erhitzen. Aus Eg., dann Bzl., F. 205°. — 2-Methoxy-1,6,8-trinitronaphthalin, C₁₁H₇O₇N₃. 2-Methoxynaphthalin in konz. HNO₃ + etwas Eg. bei 0° lösen, dann auf Eis gießen. Nach Extraktion mit wenig Ä. Nadeln aus Eg., dann Aceton, F. 215°, ll. in Eg., zl. in A., Ä., Bzl., Chlf., Lg. — 2-Äthoxy-1,6,8-trinitronaphthalin, C₁₂H₉O₇N₃. Darst. analog. Goldgelbe Nadeln aus Eg., F. 186°, sll. in Aceton, ll. in Eg., zl. in A., Ä., Chlf., Lg. — Daß in allen Nitroderivv. die NO₂-Gruppen dieselben Stellen einnehmen, folgt daraus, daß sie bei der Umsetzung mit alkoh. NH₃ bezw. NH₂CH₃ (Rohr, 100°) dieselben Prodd. liefern. Diese Rkk. sind bei I u. II in 2—3, bei den Alkoxyderivv. in 5 Stdn. beendet. — 2-Amino-1,6,8-trinitronaphthalin, C₁₀H₆O₆N₄, gelbe Krystalle aus Aceton mit 1 Mol. Krystallaceton, welches teilweise schon an der Luft abgegeben wird, F. 300° (Zers.), ll. in Eg., Aceton, sonst zl. — 2-Methylamino-1,6,8-trinitronaphthalin, C₁₁H₈O₆N₄, rotbraune Krystalle aus Acetanhydrid, F. 257°, ll. in Acetanhydrid, sonst zl. — Die beiden Alkoxytrinitronaphthaline wurden auch aus I u. II mit NaOCH₃- bezw. NaOC₂H₅-Lsgg.

dargestellt. — Der endgültige Konst.-Beweis für sämtliche Verbb. wurde erbracht durch Oxydation des 2-Aminotrinitronaphthalins mittels KMnO_4 in alkal., schließlich saurer Lsg. zur bekannten 4,6-Dinitro-*o*-phthalsäure, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2$, aus Ä. + PAe., F. 225 bis 226°, ll. in W., A., Ä., unl. in Bzl., PAe., CS_2 . (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 564 bis 81. Leiden, Univ.)

LINDENBAUM.

Yoshihito Sakurada, *Über Thioncarbonsäuren und ihre Ester*. I. Diese Verbb. wurden nach dem Verf. von MATSUI (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto 1. 286 [1908]. 3. 247 [1912]) dargestellt. — *Thionbenzoesäureäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ Aus Benziminoäthylester u. trockenem H_2S in Ä. Gelbliche Fl., Kp.₃₋₅ 124—127°, Kp. ca. 240° (teilweise Zers.), D_4^{20} 1,0452, spezif. Refr. $[(n-1)/d]_D = 0,5570$, Viscosität bei 27° = 1,8169. Gibt mit NH_3 in A. hauptsächlich den Iminoester, in Ä. das entsprechende Säureamid. — *Freie Säure*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{OS}$. Aus dem vorigen mit k. alkoh. KOH über das K-Salz. Gelb, kristallin., meist l. (gelblich grün), äußerst unbeständig wegen Zerfalls in Benzoesäure u. H_2S . *Ag-Salz*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{OSAg}$, durch Schütteln der äth. Lsg. mit AgNO_3 -Lsg., weißer Nd. Pb- u. Ba-Salz, gelb, kristallin. — *Thionessigsäureäthylester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CSOC}_2\text{H}_5$. Aus Acetiminoäthylester. Hellgelbe, bewegliche Fl., Kp. 105 bis 107°, D_4^{17} 0,8980, spezif. Refr. = 0,5002, Viscosität bei 17° = 0,7167, leicht verseifbar. Freie Säure äußerst zersetzlich. — *Amylester*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OS}$, Kp.₅₅ 72—74°, D_4^{23} 0,8639, spezif. Refr. = 0,4977, Viscosität bei 23° = 0,8592. — *Phenylester*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{OS}$, Kp.₃₈ 90—94°, D_4^{20} 0,9914, spezif. Refr. = 0,5008. — *Thionphenyllessigsäureäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CSOC}_2\text{H}_5$, Kp.₉₉ 170°, D_4^{12} 1,0142, spezif. Refr. = 0,5317, Viscosität bei 12° = 1,9276. — *Thionpropionsäureäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}$, Kp. 125—129°, D_4^{20} 0,8912, spezif. Refr. = 0,4844, Viscosität bei 20° = 0,6519. Freie Säure sehr zersetzlich. — *Amylester*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OS}$, Kp.₃₀ 84—86°, D_4^{22} 0,8595, spezif. Refr. = 0,5050, Viscosität bei 22° = 0,8784. — *Thion-p-toluylsäureäthylester*, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{CSOC}_2\text{H}_5$, Kp.₇₀ 140—145°, D_4^{20} 0,9992, spezif. Refr. = 0,5527, Viscosität bei 20° = 2,1141. — *Thion-β-naphthoesäureäthylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CSOC}_2\text{H}_5$, fest, gelb, Kp.₃₀ 188—194°. Reagiert mit konz. HNO_3 weniger heftig als die anderen Thionsäureester. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto. Serie A. 9. 237—41. Kyoto, Univ.)

LINDENBAUM.

E. de Barry Barnett, M. A. Matthews und **J. L. Wiltshire**, *Über den Mechanismus von Substitutionsreaktionen im aromatischen Kern*. VII. (VI. vgl. BARNETT, COOK u. MATTHEWS, S. 571.) Vorliegende Arbeit handelt über das recht stabile 1,4-Dichloranthracendibromid (I), welches sich in allen Rkk. so verhält, als ob ihm die cis-Konfiguration zukommt. Von sd. Toluol wird es glatt in 1,4-Dichloranthracen zurückgeführt. Beide Br-Atome werden leicht gegen Aminreste ausgetauscht. Mit Dimethylanilin entsteht hauptsächlich 1,4-Dichloranthracen, zum Teil werden die Br-Atome durch den Rest- $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ersetzt. In keinem Fall wird HBr unter Wiederherstellung der Brückenbindung abgespalten, selbst nicht durch sd. alkoh. KOH. Nur das leicht erhaltliche *Dipyridiniumsalz* verliert beim Kochen mit W. 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$, aber diese Rk. ist allen bisher untersuchten Dihydroanthrachinyldipyridiniumsalzen gemeinsam. Während 1,5-Dichloranthracendibromid von wss. Aceton zu zwei stereoisomeren *Dihydroanthrachinolen* hydrolysiert wird (3. Mitt.), liefert I nur eine Verb. dieser Art. — Anschließend werden Verss. mit 2,3-Dichloranthracen beschrieben. Dasselbe gibt kein Dibromid, da den Cl-Atomen in β die stabilisierende Wrkg. fehlt. Nur bei der Nitrierung in Eg. wird unter gewissen Bedingungen Addition von $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ an das 9-Nitroderiv. erzielt.

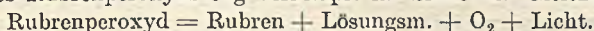
Versuche. 1,4-Dichloranthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2$. Aus 1,4-Dichloranthrachinon (ULLMANN u. CONZETTI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 831; C. 1920. III. 253), Zn-Staub u. NH_4OH (Wasserbad). Gelbe Krystalle aus Eg., dann Methyläthylketon, F. 180°. — *Dibromid*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Br}_2$ (I). In CS_2 -Suspension (Zimmertemp.). Aus Bzl., kristallin., F. 169° (Zers.) nach Sinterung bei 155°. — 1,4-Dichlor-9,10-dianilino-9,10-dihydroanthracen, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Aus I u. Anilin (Zimmertemp.), mit A. fallen. Aus A., kristallin.,

F. 141°. — *1,4-Dichlor-9,10-di-[methylamolino]-9,10-dihydroanthracen*, $C_{28}H_{24}N_2Cl_2$, aus Pyridin, dann Bzl., mikrokristallin., F. 214°. — *1,4-Dichlor-9,10-di-[dimethylamino-phenyl]-9,10-dihydroanthracen*, $C_{30}H_{28}N_2Cl_2$. Trennung von 1,4-Dichloranthracen mit h. konz. HCl, Lsg. mit NaOH fallen. Aus Pyridin, F. 297°. — *1,4-Dichlor-9,10-dipiperidino-9,10-dihydroanthracen*, $C_{24}H_{28}N_2Cl_2$, nach Umfällen aus verd. HCl mit NH_4OH kristallin. Pulver aus A., F. 198°. — *1,4-Dichlor-9,10-dihydroanthrachinyl-9,10-dipyridiniumdibromid*, $C_{24}H_{18}N_2Cl_2Br_2$. Mit Pyridin (Zimmertemp.). Aus A.-Ä. — *1,4-Dichloranthranthrylpyridiniumbromid*, $C_{10}H_{12}NCl_2Br + H_2O$, gelbe Krystalle aus W., F. 315° (Zers.). — *1,4-Dichlor-9,10-dihydroanthrachinol*, $C_{14}H_{10}O_2Cl_2$. Aus I mit sd. wss. Aceton + $CaCO_3$ (6 Stdn.) neben wenig 1,4-Dichloranthracen. Trennung mit A. Aus Toluol, F. 204° (Zers.) nach Sinterung bei 193°. Zers. KJ in h. Eg. — *2,3-Dichloranthracen*. Man erhitzt 9,10-Dichloranthracentetrachlorid (F. 205—207°) 4 Stdn. mit Pyridin (Wasserbad), wäscht das gebildete 2,3,9,10-Tetrachloranthracen (F. 245°) mit sd. W., kristallisiert es aus Toluol um, oxydiert es zu 2,3-Dichloranthrachinon (F. 264°) u. reduziert dieses mit Zn-Staub u. verd. NH_4OH (Wasserbad, ca. 5 Tage), F. 261°. — *9,10-Dibromderiv.*, $C_{14}H_8Cl_2Br_2$. In CS_2 . Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 244°. — *9-Nitroderiv.*, $C_{14}H_7O_2NCl_2$. Mit HNO_3 (D. 1,42) in sd. Eg. Gelbe Nadeln aus Pyridin, dann Eg., F. 232°. — *2,3-Dichlor-9-nitro-9,10-dihydroanthranthrylacetat*, $C_{16}H_{11}O_4NCl_2$. Mit HNO_3 (D. 1,50) in sd. Eg. Beim Abkühlen fällt erst vorige, später bei Kratzen der Gefäßwand genannte Verb. aus. Aus Bzl.-PAe., F. 181° (Zers.). — *2,3-Dichloranthron*, $C_{14}H_8OCl_2$. Aus 2,3-Dichloranthrachinon: 1. Mit Sn u. konz. HCl in sd. Eg. 2. Besser mit Al-Pulver in konz. H_2SO_4 unter Kühlung bis zur Hellgelbfärbung, dann in W. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 202°. Gibt mit Zn-Staub u. HCl in sd. Eg. ein Prod. vom F. 210° (Pinakon?). — *2,3-Dichloranthranthrylacetat*, $C_{16}H_{10}O_2Cl_2$. Aus dem vorigen mit Acetanhydrid in Pyridin (Wasserbad). Gelbe Prismen aus Eg., F. 168°. — Obiges 1,4-Dichloranthrachinon wurde auch aus Chinizarin u. PCl_5 in sd. Nitrobenzol darzustellen versucht. Es entstand wenig *1,4-Dichloranthrachinontetrachlorid*, $C_{14}H_6Cl_6$, Nadeln aus Toluol, F. 255—257° (Zers.). Oxydation desselben mit CrO_3 lieferte das Chinon mit schlechter Ausbeute. Kondensation von Phthalsäureanhydrid, p-Dichlorbenzol u. $AlCl_3$ war erfolglos. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 558—63. London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.)

LINDENBAUM.

Charles Moureu, Charles Dufraisse und C. L. Butler, Über Rubrenperoxyd: neue Versuche. (Vgl. MOUREU, DUFRAISSE u. DEAN, S. 1145.) Für die Darst. des *Rubrenperoxyds* braucht das Rubren nicht völlig gel., sondern nur suspendiert zu sein, vorausgesetzt, daß sich stets eine gewisse, selbst sehr geringe Menge in der Lsg. befindet. Suspensionen in W. oder Eg., in denen Rubren völlig unl. ist, werden auch bei starker Belichtung nicht verändert, ebensowenig wie trockenes Rubren. Von anti-oxygener Wrkg., etwa des Eg., kann nicht die Rede sein, da die Lsg. in Bzl. auch in Ggw. von Eg. oxydiert wird. In Lsgg. von Benzaldehyd oder Propionaldehyd, die selbst sehr oxydabel sind, wird Rubren zuerst oxydiert. — Das Ende der Oxydation kann außer an der Entfärbung noch schärfer am Verschwinden der grünlichgelben Fluorescenz erkannt werden. Doch muß das Rubren völlig rein sein, da sonst bei der Oxydation ein swl. Prod. vom F. 477° (korr.) entsteht, welches in Lsg. intensiv violett fluoresciert. — Als künstliche Lichtquelle kann eine Bogen- oder Glühlampe benutzt werden. Im Dunkeln tritt auch innerhalb eines Monats keine Oxydation ein. — Anti-oxygen wirkende Katalysatoren wie Hydrochinon, Brenzcatechin, ihre Monomethyläther u. J wirken verzögernd auf die Oxydation des Rubrens. Der Einwand, daß der Katalysator vielleicht die wirksamen Lichtstrahlen absorbiere, ist hinfällig, denn wenn man das Licht nur durch eine Lsg. des Katalysators hindurchgehen läßt, ohne diesen der Rubrenlsg. zuzusetzen, so macht sich eine verzögernde Wrkg. nicht bemerkbar. Letztere ist also rein chem. Art. — CO u. NO werden von Rubren in Bzl. auch bei Belichtung nicht absorbiert. — Weiter wurde gefunden, daß bei der Dissoziation des

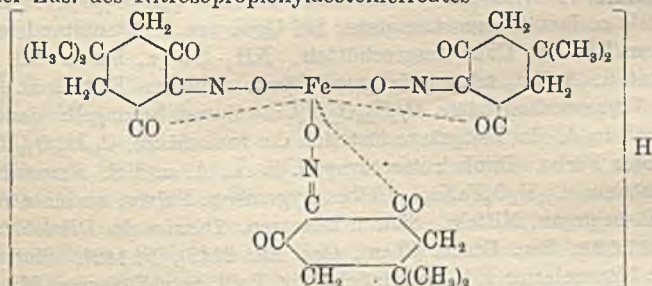
Rubrenperoxyds Licht entwickelt wird. Taucht man ein Rohr mit wenig Substanz in ein auf 180° erhitztes Bad, so tritt im Dunkeln eine lebhaft grünlichgelbe Luminescenz auf, welche allmählich schwächer wird u. nach einigen Min. verschwindet. Im Rohr befindet sich jetzt Rubren. Diese Erscheinung ist unabhängig vom kristallisierten Zustand, denn auch eine Lsg. in Vaselineöl zeigt dieselbe. Daß sie auch nicht von einer Autoxydation des organ. Lösungsm. herrührt, folgt schon daraus, daß sie in Benzaldehyd nicht stärker ist als in anderen Fl. Wenn man unter sonst gleichen Bedingungen durch Benzaldehyd allein O leitet, so tritt zwar sehr schwache Luminescenz auf, aber nicht in der Fl. selbst, sondern in dem aus dem Bad herausragenden Rohrteil, während es bei der Peroxydsg. umgekehrt ist. Auch in dem sicher nicht oxydablen Pentachloräthan tritt die Luminescenz des Peroxyds auf. Diese ist demnach mit der Dissoziation des Rubrenperoxyds eng verknüpft im Sinne der Gleichung:



Andererseits wäre die B. des Peroxyds, falls das Licht hierbei keine rein katalyt. Rolle spielt, im umgekehrten Sinne zu formulieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 101 bis 105.)

LINDENBAUM.

William Küster, *Über komplexe Ferrosalze*. Nach Versuchen von **E. Erfle**, **E. v. Roil** und **K. Schiller**. Die blaugefärbten Fe^{++} -Salze von Nitrosoverb. u. Dioximen (vgl. z. B. **WHITELEY**, Journ. Chem. Soc. London **83**. 24; **C. 1903**. I. 440; **Tschugajew**, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1681; **C. 1908**. II. 65) entsprechen in ihrer Konst. wahrscheinlich dem Wasserstoff[trinitrosopropionylacetonferroat] (**KÜSTER** u. **KURTZ**, Chemie der Zellen u. Gewebe **12**. 16; **C. 1925**. I. 2079). Sie enthalten alle die im Nitrosopropionylaceton vorhandene Gruppierung, $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{NOH})\text{CO}\cdot\text{R}$. Die Ferroate waren jedoch nur in wenigen Fällen genügend beständig, um sich in kristallisierter Form isolieren zu lassen. Die Isolierung gelang beim Nitrosodipropionylmethan u. beim Nitrosoacetessigester. Isolierbar erwies sich auch ein Wasserstoff(trinitrosoacetessigesterkobaaltoat), $\text{H}[(\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{NOH})\text{COOC}_2\text{H}_5)_3\text{Co}]$. Nitrosomalonester gibt mit Fe^{++} -Salzen nur vorübergehende Blaufärbung. Mit Nitrosomalonsäure entsteht ein blaues Fe^{++} -Salz von der wahrscheinlichen Zus. $(\text{C}_3\text{O}_5\text{NFe})_2\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, mit Violursäure $(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_3)_2\text{Fe}$. Auch Nitrosophenylmethylpyrazolon gibt kein Ferroat, sondern ein dunkelgrünes, in W. u. fast allen organ. Solventien unl. Salz, $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Fe}$. Das Ferroat des Nitrosoäthylmethylketons ist vorübergehend haltbar, das Ferroat des Nitrosobenzylmethylketons nur sekundenlang. Vom Monoxim des Benzils konnte kein Ferroat erhalten werden, auch nicht die Ferroate des Nitrosoacetons u. des Nitrosoacetophenons. Es wird geschlossen, daß erst die Existenz zweier β -ständiger Carbonyl imstande ist, eine Koordinationsstelle am Fe^{++} fest zu besetzen, so daß das schwere Phenyl die Haftfestigkeit des Fe herabdrückt. Oxalylaceton u. das Oxalylmethyläthylketon geben komplexe Fe-Salze, die auf 2 Moll. des organ. Restes ein Fe enthalten. Auch in den Nitrosoderivv. von β -Diketonen beeinflusst die Carboxyäthylgruppe die Zus. der Fe-Salze. Das Nitrosoäthoxalylacet(methyl)anilid, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$, gibt ein hellrotes, in Chlf. l. Salz, $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Fe}$. Das Fe-Salz des Nitrosodimedons, $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{O}_9\text{N}_3\text{Fe}$, entspricht der Zus. des Nitrosopropionylacetonferroates



Für die von BLAU (Monatshfte f. Chemie 19. 670) beschriebenen komplexen *Ferrosalze* des α -Dipyridins u. des Phenanthrolins, welche das Fe im Kation enthalten, werden Formelnbilder in Vorschlag gebracht, die den leichten Übergang von Fe^{+++} - in Fe^{++} -Salze, d. h. den Übergang einer Wertigkeit in eine koordinative Bindung veranschaulicht. Die von CAMBI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 23. 812; C. 1914. II. 1099) studierte *Rk. zwischen Acetophenon u. Nitroprussidnatrium* ließ sich auf verschiedene β -Dicarbonylverb. übertragen u. im Sinne CAMBIS bestätigen. Nach der Zerlegung des gebildeten komplexen Salzes durch W. in das Hofmannsche Salz $\text{Na}_3 \left[\text{Fe}(\text{CN})_5 \right] \cdot \text{H}_2\text{O}$ u.

das Nitrosokoton-Na, $\text{RCO} \cdot \text{C}(\text{:NONa}) \cdot \text{COR}$, ließ sich ersteres isolieren, letzteres nur beim Acetessigester. Aus Nitrosodipropionylmethan entsteht mit Acetessigester *2-Propionyl-3-äthyl-5-methyl-4-carboxäthylpyrrol* (I), mit Dipropionylmethan *2,4-Diäthyl-3,5-dipropionylpyrrol* (II).



Mit K. Schiller. *Ferroverb. des Nitrosoacetylacetons*. B. aus 1 Mol Mohrschem Salz u. 3 Moll. Nitrosoacetylaceton. Bei Zugabe von einigen Tropfen NH_3 oder $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ tiefblaue Färbung, noch positiv bei einer 0,0075%ig. FeSO_4 -Lsg. Aus dem in Chlf. unl. NH_4 - oder Na-Salz läßt sich die komplexe Säure nach vorsichtigem Ansäuern mit Chlf. ausschütteln, aber wegen Zersetzlichkeit nicht rein darstellen. *Kobaltsalz des Nitrosoacetylacetons*, $(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2\text{Co}$, rote Nadeln vom F. 158° . Ll. in A., Ä. u. Chlf. *Isonitrosodipropionylmethan*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. B. aus Dipropionylmethan u. Amylnitrit bei Ggw. von etwas HCl. Man entzieht die Verb. der Amylalkohollsg. mit NaOH u. bringt sie dann bei saurer Rk. in Ä. Blättchen vom F. 49° , ll. in W., A. u. Ä., Ausbeute 43%. *Ferroat des Nitrosodipropionylmethans*, $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_3\text{Fe}$. Blauvioletter Nd. vom F. 142° , wl. in W., ll. in organ. Lösungsm., ausgenommen PAe. Zersetzlich durch Säuren u. Basen. *Co-Salz des Isonitrosodipropionylmethans*, $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N})_2\text{Co}$. Gelbbraunes Pulver, unl. in W., ll. in A., Ä. u. Chlf. — Entwässertes $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ bildet mit $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2 \cdot \text{COCH}_2\text{CH}_3$ in methylalkoh. Lsg. bei Ggw. von CH_3ONa *Ferroisonitrosodipropionylmethanprussidnatrium*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3\text{Na}_4\text{Fe}$. Zerfließlich, ll. in A. u. W., unl. in absol. A. *2-Propionyl-3-äthyl-5-methyl-4-carboxäthylpyrrol*, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$. B. bei der Einw. von Zn auf Nitrosodipropionylmethan u. Acetessigester in Eg. Farblose Nadeln aus A., Ausbeute 96%, F. 148° , l. in organ. Mitteln außer PAe. Beim Erhitzen mit 25%/ig. KOH entsteht das *K-Salz der 2-Propionyl-3-äthyl-5-methylpyrrol-4-carbonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}$. Die Säure kristallisiert aus Eg. Nadeln, F. 252° . *2,4-Diäthyl-3,5-dipropionylpyrrol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$. B. aus Nitrosodipropionylmethan u. Dipropionylmethan, Ausbeute 60%, Nadeln aus wss. A., F. 128° , unl. in W., ll. in organ. Mitteln außer PAe. Fichtenspanrk. nach dem Erhitzen mit Zn-Staub. Beim Erwärmen mit $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO} + \text{HCl}$ schwache Rotfärbung. Kein Nd. mit Pikrinsäure u. äth. Sublimatlg.

Mit E. Erfle. *Ferroat des Nitrosoacetessigesters*, $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3\text{Fe}$. Die aus dem Mohrschen Salz u. Isonitrosoacetessigester bei Ggw. von NH_3 entstandene Verb. wird bei essigsaurer Rk. mit Chlf. ausgeschüttelt. NH_4 -Salz, blauer Nd. Zersetzlich. Mit Pb-Acetat u. AgNO_3 schmutzig graue bezw. schwarze Fällungen. *Ammoniumkobaltoat des Nitrosoacetessigesters*, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{N}_4\text{Co}$. Zuerst braungelb, dann karminrot. Wl. in W., swl. in A. In Essigsäure löst sich die freie Säure, $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_{12}\text{N}_3\text{Co}$, in Chlf. mit karminroter Farbe. Dunkelroter Sirup, l. in Ä., A. u. Bzl. *Ferronitrosoacetessigesterprussidnatrium*, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4\text{FeNa}_4$. Gelbes hygroskop. Pulver, zu einer roten M. zerfließlich. Unl. in organ. Mitteln. Säuren zersetzen. *Dioxim des Diketobuttersäureesters* (vgl. NUSSBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2142), F. 142° . Sintern bei 140° . Mit Fe^{II} -Salz blauvioletter Nd., zersetzlich. Mit FeCl_3 rote Färbung. Mit CuSO_4 oliv-

grüner, mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ schmutziggrüner, mit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ rotvioletter Nd. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4\text{Ni}$, feine Nadelchen, F. 201° , l. in Alkalien u. A., unl. in Ä., Chlf., Bzl. u. verd. Eg. *Nitrosoacetone*. 5,8 g Aceton u. 30 g Eg. werden bei 0° mit einer konz. Lsg. von 15 g NaNO_2 versetzt. Das Nitrosoacetone wird mit Ä. extrahiert. Blättchen aus Ä., F. 65° , Ausbeute 6 g. Mit Cu-, Ni-, Co- u. Fe^{III} -Salzen keine Farbrk. Mit Mohrschem Salz Blaufärbung. *Nitrosoacetophenone*. Mit Fe^{II} -Salzen Blaufärbung. Mit Ä., Chlf. oder Bzl. nicht extrahierbar. Mit Säuren Zers. *Nitrosomethyläthylketonammoniumferroat*, $(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_3\text{Fe})\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Tiefblaue Fällung. In W., A. u. Pyridin mit grünblauer Farbe etwas l., Chlf. mit blauer Farbe. *Cu-Salz des Nitrosomethyläthylketons*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu}$. Grün. Swl. in W., A., unl. in Chlf. u. Ä. In Pyridin l. Kein F. Sintert bei 175° . *Nitrosomethyläthylketone*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ (KOLB, LIEBIGS Ann. 291. 280), F. 165° . Das blaue Ferroat ist zersetzlich. Unl. in Chlf. u. Ä. Mit $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_3$ dunkelgrün, mit Co-Salzen braunrot. *Nitrosodimethyläthylhydroresorcin* (Nitrosodimedon), $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. B. durch Einleiten von CH_3NO_2 in absol. alkoh., mit NaOC_2H_5 versetzte Lsg. des Dimedons. Abscheidung des Nitrosoderiv. mit 10% ig. HCl. Kristalle aus Ä. Ferroat $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{O}_9\text{N}_3\text{Fe}$. Blau. Lsg. in Chlf. *Ferroat der Violursäure*, $(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_3)_2\text{Fe}$, blaues Pulver, l. in W. Zersetzlich durch Säuren u. Lauge. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ entfärbt die blaue Lsg. u. bildet einen blauen Nd. Mit Pyridin erfolgt Lsg. unter B. eines Additionsprod. Violursäure gibt mit FeCl_3 Rotfärbung. *Fe-Salz der Nitrosomalonsäure*, $(\text{C}_3\text{O}_2\text{NFe})_2\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Blauvioletter Nd. Verpufft bei 170° . Unl., auch in Eg. Wird durch NH_3 , Basen u. Säuren zerlegt. *Nitrosomalonesterprussidnatrium*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_6\text{Na}_4\text{Fe}$. Braunrotes Pulver. *Ferrosalz des Nitrosophenylmethylpyrazolons*, $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Fe}$. Grüne Nadeln aus A., F. 231° (Zers.). Etwas l. in Chlf., ll. in Anilin u. Pyridin.

Mit E. v. Roll. *Fe-Salz des Oxalylacetons*, $(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Fe}$. Blauvioletter Nd. In A. u. Pyridin mit blauer, mit Chlf. in gelbbrauner Farbe l., F. 158° . *Nitrosooxalylacetoneprussidnatrium*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_6\text{Na}_4\text{Fe}$. Rötlichbraunes Pulver. In W. mit gelber Farbe l. *Nitrosooxalylmethylketoneprussidnatrium*, $(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_6\text{Fe})\text{Na}_4$. Braungelbes, in absol. A. unl. Pulver. In W. l. In der wss. Lsg. bildet sich mit FeCl_3 ein grüner Nd. von $(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_6\text{Fe})\text{Fe}_2$. Mit Mohrschem Salz entsteht $(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_6\text{Fe})\text{Fe}(\text{NH}_4)_2$. *Nitrosooxallessigesterprussidnatrium*, $(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_6\text{Fe})\text{Na}_4$. Gelbe Nadeln. *Methylschwefelsäures Methylanilin*, $\text{H}_3\text{C}_6\text{N}(\text{CH}_3)\text{H} \cdot \text{SO}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)$. B. bei der Einw. von $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, F. $146\text{--}147^\circ$. *Nitrosooxalylacetylmethylanilid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$. B. aus Äthoxalacetmethylanilid u. Amylnitrit in A. bei Ggw. von Na-Äthylat. Das abgesetzene Na-Salz liefert beim Ansäuern die Nitrosoverb., Nadeln aus A., F. 143° , Ausbeute 1,8 g, l. in A., Ä., Chlf., Bzl. u. Alkalien. Mit Fe^{II} -Salzen in alkoh. Lsg. hellrote Fällung, $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Fe}$, l. in Ä., Chlf. u. Bzl., F. über 280° . *o-Phenanthrolinsäure*. B. aus 20 g 8-Aminochinolin, 20 g H_3AsO_4 , 56 g Glycerin u. 48 g konz. H_2SO_4 bei 140° . Beim Eintropfen in die berechnete Menge KOH erfolgt Abscheidung einer harzigen M. Diese wird in A. gel., das o-Phenanthrolin mit Ä. ausgeschüttelt u. der äth. Lsg. mit verd. HCl entzogen. Ausbeute 6 g Chlorhydrat. Das freie o-Phenanthrolin bildet mit FeSO_4 in wss. Lsg. ein Komplexsalz, das mit KCNS ein Rhodanat abscheidet. Zackige hygroskop. Nadeln. Pikrinsäure fällt einen amorphen roten Nd., $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Fe} \cdot [\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2$. (Ztschr. f. physiol. Ch. 155. 157—85. Stuttgart, Techn. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

Edward C. Kendall und John M. Ort, *Die Oxydationsreduktionspotentiale von 2-Oxydihydroindol-3-propionsäure und einiger ihrer Halogenderivate*. Die Darst. der untersuchten Verbb. ist an anderer Stelle (KENDALL, OSTERBERG u. MAC KENZIE, S. 757) beschrieben. *2-Oxydihydroindol-3-propionsäure* verliert leicht, schon durch den atmosphär. O_2 , 2H-Atome unter Übergang in *2,3-Iminophenyl- α -glutarsäure*. Ein Gemisch dieser beiden Formen, der reduzierten u. der oxydierten, erzeugt in auf $\text{pH} = 7,4$ gepufferter Phosphatlsg. kein Potential, das nach der üblichen Gleichung auf die Konz. beider zurückgeführt werden könnte. Die Potentiale geben sich nur durch Schwankungen

u. Strömungen zu erkennen, die durch Veränderungen in Temp. u. Licht oder Ggw. von Verunreinigungen erklärt werden können. Werden mild oxydierende Mittel, wie *Indophenole*, der Lsg. zugesetzt, so tritt langsame Oxydation des Lactams ein, wodurch das Reduktionspotential weit höher als das durch die reduzierende Form allein bedingte steigt. Weitere Zusätze des oxydierenden Mittels setzen es zeitweise herab, worauf aber eine Rückkehr bis zu dem Werte folgt, der der völlig reduzierten Form des Oxydationsmittels entspricht. Das aktuelle Potential wird zu jeder Zeit durch das Verhältnis von reduziertem zum oxydierten Indophenol bestimmt oder bei dessen vollständiger Red. durch die Konz. seiner reduzierten Form. Bei Anwendung von *2,6-Dibromindophenol* verschwinden die vorher erwähnten Schwankungen u. Strömungen, u. werden reproduzierbare Werte von quantitativem Werte erhalten. — Bei Einfügung von Halogenatomen in die *2-Oxydihydroindol-3-propionsäure* wird die Oxydationsgeschwindigkeit des Lactams gesteigert, ohne daß sich das Potential der Lsg. nach Erreichung des Gleichgewichtes erheblich ändert.

Zu keiner Zeit während der Oxydation des Lactams zeigt sich eine autokatalyt. Wrkg., das oxydierende Agens scheint in stöchiometr. Verhältnis mit dem Lactam zu reagieren. Doch kann die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch eine mono- oder dimolekulare Gleichung ausgedrückt werden; anscheinend wird ein Additionsprod. zwischen Lactam u. Oxydationsmittel gebildet, das bei der Entfernung von 2H-Atomen leicht zerfällt. — Zunahme der Reduktionspotentiale nach Erhitzen der Lsg. u. Abnahme nach Zusatz von H_2O_2 weisen darauf hin, daß das Lactam in einem hochakt. Zustande auftreten kann, da diese Veränderungen Änderungen des Lactams durch die Aktivität der NH_2 -Gruppe bei offenem Pyrrolidonring anzeigen. Der Zusatz von wenig H_2O_2 unterdrückt die Reaktionsgeschwindigkeit des Lactams mit Dibromindophenol, führt aber nicht zu einer Oxydation des Lactams ähnlich derjenigen durch das Dibromindophenol. — Obwohl *2-Oxy-2,3-dihydroindol-3-propionsäure* u. α -*(2,3-Iminophenyl)glutarsäure* die völlig reduzierte bzw. oxydierte Form dieses Indolinoderiv. sind, bildet nach allem das Gemisch beider kein umkehrbares Oxydations-Reduktionssystem. Es wurde keine Substanz gefunden, die beide Verbb. in ein Gleichgewicht zueinander zu bringen vermag. (Journ. Biol. Chem. 68. 611—30. Rochester [Minnesota], MAYO Foundation.) SPIEGEL.

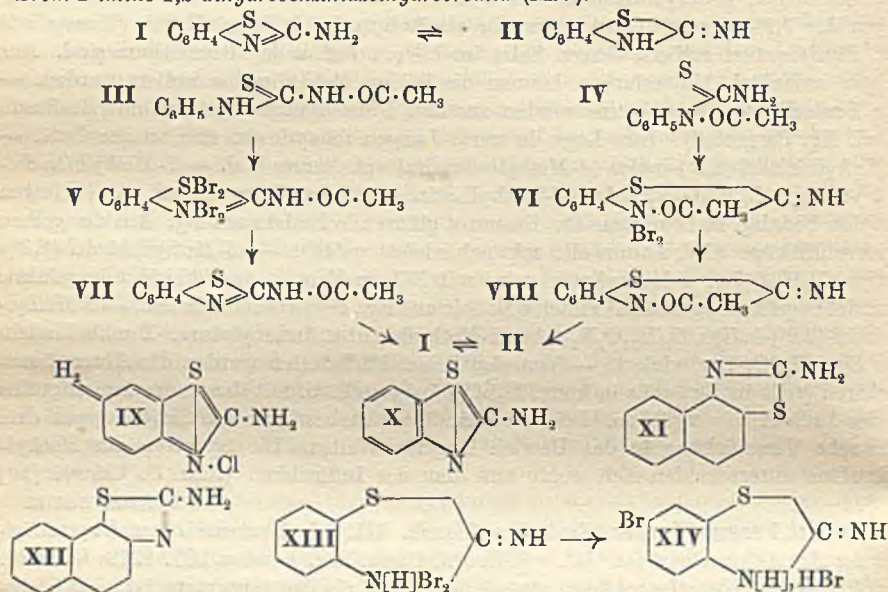
A. Wahl und Th. Faivret, Über Methylisoindigotine und Methylindirubine. Das Ziel vorliegender Arbeit u. ein Teil des experimentellen Materials wurden schon kurz nach C. r. d. l'Acad. des sciences referiert (vgl. C. 1925. I. 1870. 1926. I. 1646). Experimentell ist folgendes nachzutragen: *7-Methylisatin*. Darst. nach dem Verf. von SANDMEYER (Helv. chim. Acta 2. 234; C. 1919. III. 491) aus *o*-Toluidin, Chloralhydrat u. NH_2OH über das Isonitrosoacet-*o*-toluidid, welches mit konz. H_2SO_4 15—20 Min. auf 60—75° erhitzt wird. Goldgelbe Blätter aus A., F. 266°. *Phenylhydraxon*, aus A.-Eg., F. 242°. — *5-Methylisatin*. Ebenso mit *p*-Toluidin. Dunkelrote Krystalle aus A. oder W., F. 187°. — Mit *m*-Toluidin entsteht ein Gemisch von 4- u. 6-Methylisatin. — *7-Methyldioxindol*, $C_9H_9O_2N$. Aus 7-Methylisatin mit Na-Hydrosulfit in sd. W. Gelbliche Krystalle aus A. oder verd. A., F. 212°, wl. in k. W., zl. in A., Eg., swl. in Ä., Bzl. — *5-Methyldioxindol*, gelbliche Nadeln aus W., F. 210°. — Red. der beiden letzten Verbb. mit Na-Amalgam unter verschiedensten Bedingungen gab schlechte Resultate. Eine kleine Menge reines *5-Methyloxindol*, gelbliche Nadeln aus W., F. 168°, konnte isoliert werden. — *Isatyd*, $C_{16}H_{12}O_4N_2$. Durch Hydrierung von Isatin in A. (+ Pt). *Tetraacetylderiv.*, aus A., F. 221°. — *5,5'-Dimethylisatyd*, $C_{18}H_{16}O_4N_2$. Ebenso aus 5-Methylisatin. Hellgelbes, swl. Prod., F. 230—232°. — *5-Methylisatyd*, $C_{17}H_{14}O_4N_2$. Aus 5-Methylisatin u. Dioxindol in h. A. + einigen Tropfen Piperidin (vgl. HANSEN, Ann. de Chemie [10] 1. 94; C. 1924. I. 2697). Gelbliches Pulver, F. 229—230°, meist unl., l. in Laugen. — 7-Methylisatyd konnte analog nicht erhalten werden. Ebenso wenig gelang die Kondensation von Isatin mit 5-Methyldioxindol. — *5-Methylisatin*,

$C_{17}H_{14}O_3N_2$. Aus 5-Methylisatin u. Oxindol in sd. A. + Piperidin. Tafeln aus Eg., Zers. bei 195—200°. H_2SO_4 -Lsg. blutrot infolge Dehydratisierung zur folgenden Verb. — 5-Methylisoidigotin, $C_{17}H_{12}O_2N_2$. Aus 5-Methylisatin u. Oxindol in Eg. + einigen Tropfen konz. HCl (Wasserbad). Dunkelrote Krystalle aus Eg., unl. in A., unl. in Bzn., l. in Eg., Pyridin. — *Leukoderiv.*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Mit Zn-Staub in h. Eg., dann in W. Krystalle aus CH_3OH , Zers. beim Erhitzen, l. in Alkalien. — *Na-Salz der 5-Methylisoidigotinsulfonsäure*, $C_{17}H_{11}O_6N_2SNa + 3H_2O$. Aus 5-Methylisoidigotin in konz. H_2SO_4 (Zimmertemp., 2 Tage), dann in W., Filtrat mit gesätt. NaCl-Lsg. versetzen. Braune Nadeln aus wss. A. Die Säure färbt Wolle rot. — Da Indigo die 5,5'-Disulfonsäure liefert, so enthält die im kurzen Ref. beschriebene 7-Methylisoidigotindisulfonsäure wahrscheinlich die Sulfogruppen auch in 5,5', u. die B. einer Monosulfonsäure (5') aus 5-Methylisoidigotin erscheint dann erklärlich. — 5,5'-Dimethylisoidigotin wurde aus 5,5'-Dimethyldisulfatylid durch Erhitzen der alkoh. Lsg. mit 10%ig. Sodalg. (Wasserbad) u. Umkrystallisieren aus Pyridin oder Chinolin rein erhalten, nicht dagegen das 7,7'-Isomere. Letzteres wurde als Rohprod. mit konz. H_2SO_4 (Wasserbad) zur Disulfonsäure sulfiert, dessen Salze im kurzen Ref. schon beschrieben sind. Aus obigen sodaalkal. Mutterlaugen können die beiden Methylisatine isoliert werden. — Die *Leukodimethylisoidigotine* werden aus den Dimethylisoidigotinen mit Zn-Staub in sd. Eg. dargestellt. Ihre Lsgg. in verd. Laugen reoxydieren sich an der Luft. — 7-Methylbisindol-(2,3')-indigo (7-Methylindirubin) vgl. kurzes Ref. — 7-Methylbisindol-(3,2')-indigo, $C_{17}H_{12}O_2N_2$. Aus 7-Methylisatin u. Indoxylsäure in sd. A. + einigen Tropfen Sodalg. in Leuchtgas-at. Braunrot glänzende Nadeln aus Eg. Aus der gelben Hydrosulfidküpe wird Baumwolle schwach violett gefärbt. — 5-Methylbisindol-(2,3')-indigo, $C_{17}H_{12}O_2N_2$. 5-Methylisatin wird mit PCl_5 in Bzn. in das Chlorid übergeführt, Oxindol zugefügt u. gekocht. Violette Nadeln aus Eg., dem vorigen ähnlich. — 5-Methylbisindol-(3,2')-indigo, $C_{17}H_{12}O_2N_2$. Aus 5-Methylisatin u. Indoxylsäure. Dunkle Nadeln aus Eg. H_2SO_4 -Lsg. violett. — Von sämtlichen Farbstoffen wurden die Absorptionsspektren (teils in Eg., teils in konz. H_2SO_4) festgestellt u. mit denen des Isoindigotins u. des Indirubins verglichen. Bei den Isoindigotinen bewirken die CH_3 -Gruppen eine schwache Verschiebung in das Bereich längerer Wellen. Die Spektren der Methylindirubine unterscheiden sich wenig von dem des Indirubins. (Ann. de Chimie [10] 5. 314—62.)

LINDENBAUM.

Robert Fergus Hunter, *Aminobenzthiazole*. III. Die Tautomerie und Ungesättigtheit des Aminothiazolsystems. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 2270; C. 1926. I. 932.) 1-Aminobenzthiazol kann als solches I oder als das tautomere 1-Imino-1,2-dihydrobenzthiazol (II) reagieren. Die stabile u. labile Formen des Acetylphenylthiocarbamids (HUGERSHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3649 [1899] u. WHEELER, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 270 [1902]) geben bromiert die Bromide V u. VI u. diese 1-Acetylaminobenzthiazol (VII) u. 1-Imino-2-acetyl-1,2-dihydrobenzthiazol (VIII), wodurch beide oben erwähnten Formen als Derivv. festgelegt sind. Die Verseifung der Acetylkörper liefert ein u. dasselbe 1-Aminobenzthiazol. Die Verb. wird fast ausschließlich in der Iminoform II methyliert, es entsteht 1-Imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol, welche Verb. auch aus as-Methylphenylthiocarbamid über das Dibromid synthetisiert werden kann. Als Nebenprod. entsteht 1-Methylaminobenzthiazol in unreinem Zustande, welches ebenfalls aus s-Methylphenylthiocarbamid über das Tetrabromid zugänglich ist. Die Äthylierung verläuft weniger glatt, es entsteht als Hauptprod. 1-Imino-2-äthyl-1,2-dihydrobenzthiazol, dessen Konst. aus der Synthese aus as-Äthylphenylthiocarbamid über das Tetrabromid folgt. Die Acetylierung der Base verläuft fast quantitativ in der Aminoform I. Die Base liefert ferner ein instabiles Diazoniumchlorid, welches beim Vers. zum 1-Oxybenzthiazol zu gelangen 1-Aminoazobenzthiazolhydrochlorid bildet. Die Benzoylierung führt zu 1-Benzoylaminobenzthiazol, dieses gibt mit Br ein Tetrabromid, welches in verd. A. 5-Brom-1-benzoylaminobenzthiazol liefert. Mit Hypochlorit ent-

steht ein dunkelroter Farbstoff des Rosanilintyps. Mit alkoh. Äthylnitrit entsteht gegen Erwärmen das *Hydrochlorid* einer neuen *Base*, welchen vielleicht Formeln IX u. X zukommen. Das Hexabromid des 1-Acetylaminobenzthiazols läßt sich in das 5-Brom-1-acetylaminobenzthiazol überführen, analog das Dibromid des 1-Imino-2-acetyl-1,2-dihydrobenzthiazols in das 5-Brom-1-imino-2-acetyl-1,2-dihydrobenzthiazol. Durch Verseifung entsteht aus beiden dasselbe 5-Brom-1-aminobenzthiazol. o-Tolylthiocarbamid gibt leicht das *Dibromid* des 1-Amino-3-methyl-, m-Tolylthiocarbamid das *Tetrabromid* des 1-Amino-4-methyl- u. p-Tolylthiocarbamid das *Tribromid* des 1-Amino-5-methylbenzthiazols. Bromierung des m-Xyllylthiocarbamids führt zum *Tetrabromid* des 1-Amino-3,5-dimethylbenzthiazols, ebenso aus α - u. β -Naphthylthiocarbamid die *Tetrabromide* von XI u. XII. Ferner aus 1-Imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol durch Bromierung ein *Tribromid*. Das Dibromid des 1-Aminobenzthiazols (XIII) (HUGERSHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3130 [1901] u. 36. 3121 [1903]) gibt mit w. W. unter p-Wanderung 5-Brom-1-imino-1,2-dihydrobenzthiazolhydrobromid (XIV).

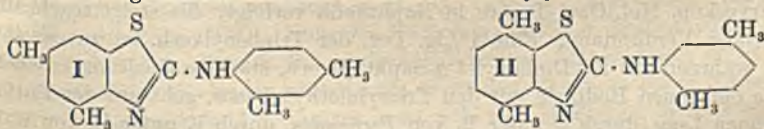


Versuche. 1-Aminobenzthiazol gibt mit CH_3J 5 Stdn. auf 100° erhitzt 1-Imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol vom F. 115° , die Äthylierung analog 1-Imino-2-äthyl-1,2-dihydrobenzthiazol vom F. 85° . Die Acetylierung der Base in sd. Essigsäureanhydrid liefert 1-Acetylaminobenzthiazol vom F. 186° . as-Methylphenylthiocarbamid gibt in Chlf. mit Br 1-Imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazoldibromid, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}$, Sintern u. Erweichen der gelbroten Nadeln bei 125° . Mit SO_2 1-Imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$, F. 123° . Hieraus in Chlf. mit Br 1-Imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazoltribromid, $(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_3\text{S})_2$, gelbrote Prismen, Aufhellung bei 230 — 245° , farblos bei 245° . s-Methylphenylthiocarbamid gibt in Chlf. mit Br 1-Methylaminobenzthiazoltetrabromid, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}$, scharlachrote Nadeln vom F. 65 — 67° (Zers.). Beim Liegen an der Luft (20 Stdn.) ein Dibromid, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}$, Sintern bei 136° , Zers. bei 191° . Beim Lösen des Tetrabromids in h. A. entsteht ein Gemisch der mono- u. dibromsubstituierten Derivv. vom F. 203° . Aus dem Tetrabromid mit SO_2 1-Methylaminobenzthiazol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$, aus A. F. 138° . Aus as-Äthylphenylthiocarbamid u. Br in Chlf. 1-Imino-2-äthyl-1,2-dihydrobenzthiazoltetrabromid, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}$, F. 160 — 161° (Zers.). Durch Red. 1-Imino-2-äthyl-1,2-dihydrobenzthiazol, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$, aus A. F. 86° . Das labile Acetylphenylthiocarbamid vom F. 138° (HUGERSHOFF, l. c.) gibt in Chlf. mit Br 1-Imino-

2-acetyl-1,2-dihydrobenzthiazoldibromid, $C_9H_8ON_2Br_2S$ (VI), F. 130—132° (Zers.). Unter wenig veränderten Bedingungen ein *Dibromid* vom F. 173° (Zers.). Wird die chloroform. Lsg. nach Zugabe des Br erwärmt, so entsteht *1-Imino-2-acetyl-1,2-dihydrobenzthiazoldibromidhydrobromid*, $C_9H_8ON_2Br_2S \cdot HBr$, F. 180° (Zers.), Verfärbung bei 178°. Mit SO_2 *1-Imino-2-acetyl-1,2-dihydrobenzthiazol*, $C_9H_8ON_2S$ (VIII), aus 20% A. F. 118—120°. Die Einw. von Br in Chlf. auf das stabile Acetylphenylthiocarbamid, F. 170—171°, führt zu *1-Acetylaminobenzthiazoltetrabromid*, $C_9H_8ON_2Br_4S$ (V), F. 137—139°. Hieraus *1-Acetylaminobenzthiazol* (VII) aus A. F. 186°. 1-Benzoylaminobenzthiazol vom F. 186° (HUGERSHOFF, l. c.) gibt in Chlf. bromiert *1-Benzoylaminobenzthiazoltetrabromid*, $C_{14}H_{10}ON_2Br_4S$, Verfärbung bei 170°, Br-Verlust bei 185°. Beim Erhitzen in A. *5-Brom-1-benzoylaminobenzthiazol*, $C_{14}H_9ONBrS$, aus Essigester F. 226°. Aminobenzthiazol gibt diazotiert u. mit β -Naphthol gekuppelt *Benzthiazol-1-azo- β -naphthol*, $C_{17}H_{11}ON_3S$, F. 146°, Sintern bei 140°. Beim Erwärmen der Diazolsg. des Thiazols entsteht *1-Aminoazobenzthiazol*, $C_{14}H_9N_5S_2$, aus W. F. 135°, *Hydrochlorid*, aus A. F. 232° (Zers.). Das Hydrochlorid des Aminobenzthiazols liefert mit alkoh. Lsg. von Äthylnitrit *ψ -Aminobenzthiazol*, $C_7H_6N_2S$ (X), aus Bzl. F. 131°. Sintern bei 129°, *Hydrochlorid* (IX) aus A. F. 239—240°. Analog *ps-Amino-3-toluthiazolhydrochlorid*, $C_8H_9N_2ClS$ u. *ψ -Amino-5-toluthiazolhydrochlorid*. Wie oben aus p-Bromphenylthiocarbamid *5-Brom-1-aminobenzthiazoldibromid*, $C_7H_5N_2Br_2S$, Sintern bei 80—82°. Aus 1-Acetylaminobenzthiazol mit Br in Chlf. *1-Acetylaminobenzthiazolhexabromid*, $C_9H_8ON_2Br_6S$, Entfärbung bei 160°. Hieraus in A. *5-Brom-1-acetylaminobenzthiazol*, $C_9H_7ON_2BrS$, aus Essigester F. 223°. Aus dem Dibromid des 1-Imino-2-acetyl-1,2-dihydrobenzthiazols in wss. A. *5-Brom-1-imino-2-acetyl-1,2-dihydrobenzthiazol*, $C_9H_7ON_2BrS$, aus A.-Essigester F. 199—200°. Aus o-Tolylthiocarbamid u. Br *1-Amino-3-methylbenzthiazoldibromid*, $C_8H_8N_2Br_2S$, in A. das *Hydrobromid* des Br. Deriv., $C_8H_7N_2BrS \cdot HBr$, Zers. bei 290°, *freie Base*, aus A.-Essigester F. 212°. Mit SO_2 wie oben *1-Amino-3-methylbenzthiazol*, $C_8H_8N_2S$, aus 50% A. F. 136°. Analog aus p-Tolylthiocarbamid *1-Amino-5-methylbenzthiazoldibromidhydrobromid*, $C_8H_8N_2Br_2S \cdot HBr$, F. 134° (Zers.) in A. die *Base*, $C_8H_7N_2BrS$, aus 80% A. F. 210°. Mit SO_2 *1-Amino-5-methylbenzthiazol*, $C_8H_8N_2S$, aus 50% A. F. 142°. Aus m-Tolylthiocarbamid *1-Amino-4-methylbenzthiazoltetrabromid*, $C_8H_8N_2Br_4S$, Zers. bei 250°. Mit SO_2 *1-Amino-4-methylbenzthiazol*, $C_8H_8N_2S$, aus 50% A. F. 145°. Aus m-Xyllythiocarbamid *1-Amino-3,5-dimethylbenzthiazoltetrabromid*, $C_9H_{10}N_2Br_4S$, Entfärbung bei 80—90°. Mit SO_2 *1-Amino-3,5-dimethylbenzthiazol*, $C_9H_{10}N_2S$, aus verd. A. F. 116°. Aus β -Naphthylthiocarbamid *2-Amino- β -naphthothiazoltetrabromid*, $C_{11}H_8N_2Br_4S$, Aufhellung bei 130°. *2-Aminonaphthothiazol*, $C_{11}H_8N_2S$ (XI), aus A.-Essigester F. 235—237° *2-Amino- α -naphthothiazoltetrabromid*, F. 165° (Zers.) u. *2-Amino- α -naphthothiazol*, $C_{11}H_8N_2S$ (XII), aus A.-Essigester F. 249—251°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1385—1401. London, Imp. Coll. für Wiss. u. Techn.)

TAUBE.

Robert Fergus Hunter, *Aminobenzthiazole*. IV. *Die Beständigkeit der Bromide des 1-Xylidinodimethylbenzthiazols*. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der Bromide der *1-Xylidinodimethylbenzthiazole* (I u. II) zeigt, daß die Xylidinogruppe eine starke stabilisierende Wrkg. auf die Bromide ausübt. s-Di-m-xyllythiocarbamid gibt in Chlf.



mit Br leicht ein stabiles *Tetrabromid* III, mit einem Überschuß an Halogen eine instabile *Heptabromverb.*, wahrscheinlich das Hydrobromid eines Hexabromids. Analog

liefert s-Di-p-xylylthiocarbamid das *Tetrabromid* IV, welches sich ebenfalls durch Beständigkeit auszeichnet.

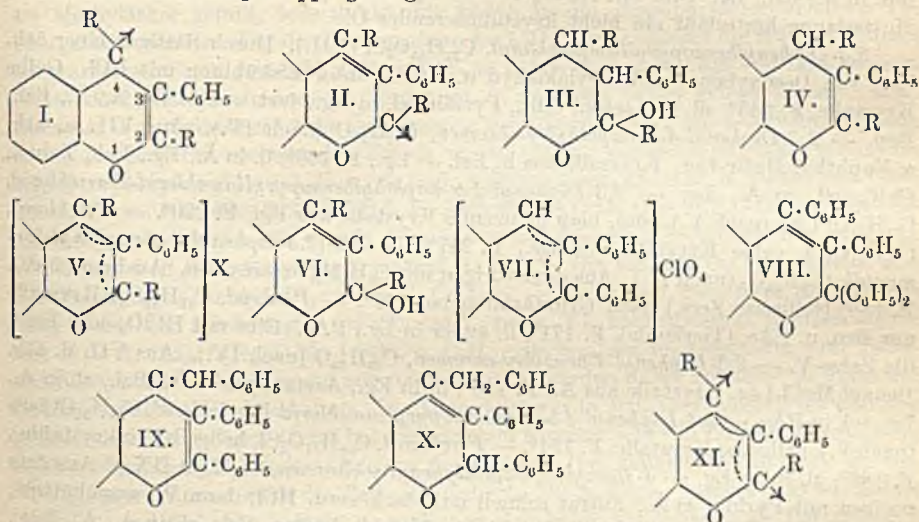
Versuche. s-Di-m-xylylthiocarbamid gibt in Chlf. mit Br *1-m-Xylidino-3,5-dimethylbenzthiazolhexabromidhydrobromid*, $C_{17}H_{18}N_2Br_6 \cdot S \cdot HBr$, F. 158° (Zers.). Unter veränderten Bedingungen *1-m-Xylidino-3,5-dimethylbenzthiazoltetrabromid*, $C_{17}H_{18}N_2Br_4S$ (III), F. 130° (Zers.). Mit SO_2 *1-m-Xylidino-3,5-dimethylbenzthiazol* (I), aus A.-Essigester oder PAc. F. 175° , *Acetylderiv.* F. $131-132^\circ$. Analog aus s-Di-p-xylylthiocarbamid (aus p-Xylidin u. CS_2 in alkoh. KOH) *1-p-Xylidino-3,6-dimethylbenzthiazoltetrabromid*, $C_{17}H_{18}N_2Br_4S$ (IV), Zers. bei 200° u. *1-p-Xylidino-3,6-dimethylbenzthiazol*, $C_{17}H_{18}N_2S$ (II), aus Essigester F. 200° . (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1401—04. London, Imp. Coll. für Wiss. u. Techn.)

TAUBE.

A. Löwenbein und B. Rosenbaum, Über 2,3,4-trisubstituierte Chromenylradikale.

1. Mitt. über *Chromenylradikale*. Den 9-Arylxanthylradikalen entsprechen formell die *2,3,4-trisubstituierten Chromenylradikale* (I. oder II.). Es ist Vff. gelungen, einige Radikale dieser Art aus den entsprechenden *Benzopyryliumperchloraten* (V.) darzustellen. Letztere werden nach den von LÖWENBEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1517; C. 1924. II. 2155) angegebenen Verf. gewonnen. Entweder geht man vom 3-Phenylumarin aus, führt dasselbe mit Aryl-MgBr in *2,3,4-Triarylchromanol*-(2) (III.) über, anhydriert dieses zum *2,3,4-Triaryl- γ -chromen* (IV.), welches man schließlich mit $FeCl_3$ zu V. ($X = FeCl_4$) oxydiert. Dieses Salz wird über die Pseudobase VI. in das Perchlorat umgewandelt. Oder man benutzt das leicht zugängliche *2,3-Diphenylbenzopyryliumperchlorat* (VII.) als Ausgangsmaterial u. führt es mittels $RMgX$ in IV. über. Weiter wie oben angegeben. Nach dem ersten Verf. gelangt man zu Verb. mit gleichen, nach dem zweiten auch zu Verb. mit verschiedenen Substituenten in 2 u. 4. — Läßt man auf die Perchlorate V. unter Luftabschluß C_6H_5MgBr einwirken, so färbt sich die Lsg. tiefgrün, u. es fällt ein farbloser Nd. aus. Letzterer ist das durch Vereinigung von zwei Radikalen II. gebildete *Bischromenyl*, während die grüne Lsg. das Radikal selbst enthält. Es ist also das ClO_4^- einfach fortgenommen worden. Aus dem *2,3,4-Triphenylperchlorat* V. entsteht noch eine zweite Verb., die aus der Mutterlauge gewonnen wird u. durch Austausch des ClO_4^- gegen C_6H_5 zustande gekommen ist. Vff. erteilen ihr die Formel VIII. eines *2,2,3,4-Tetraphenyl- α -chromens*, weil POPPER (Diss., Berlin [1925]) bewiesen hat, daß das *2,4-Diphenylbenzopyryliumperchlorat* mit C_6H_5MgBr das *2,2,4-Triphenyl- α -chromen* liefert. Verb. vom Typus VIII. entstehen nicht, wenn sich in 4 ein anderes Radikal (α -Naphthyl, Benzyl) befindet oder wenn das Triphenylsalz mit α -Naphthyl-MgBr umgesetzt wird. In allen diesen Fällen erhöht sich entsprechend die Ausbeute an II. bezw. seinem Dimeren. — Bzgl. der Konst. der *Bischromenyle* bevorzugen Vff. die Verknüpfung der Radikale in 2,2'-Stellung aus zwei Gründen: Erstens wegen der Verb. VIII. Wenn ihre Formel zutrifft, so erscheint die gleichzeitige B. von II. u. VIII. als das Ergebnis zweier durch ihre Geschwindigkeiten konkurrierenden Rkk. u. der C in Stellung 2 gleichsam als „Zentralatom“. Zweitens, weil sich das 4-benzylierte Radikal ebenso leicht bildet wie das 4-naphthylierte, obwohl das Benzyl nur wenig Affinität beansprucht, woraus folgt, daß der 2-C der Hauptträger der Radikalvalenz sein muß. — Die Radikaldissoziation der *Bischromenyle* wurde durch kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Naphthalin verfolgt. Sie steigt regelmäßig mit zunehmender Verdünnung. Eine 1%ig. Lsg. der Triphenylverb. ist zu ca. 45% gespalten, während die *2,3-Diphenyl-4- α -naphthylverb.* stärkere Spaltung erleidet. Die Analogie der neuen Radikale mit den Triarylmethylen usw. geht aus der Entfärbung ihrer grünen Lsgg. durch O unter B. von *Peroxyden*, durch K unter B. von K-Verb. u. durch HCl hervor. Im letzteren Falle sollte ein *Benzopyryliumchlorid* (nach V.) u. ein von IV. verschiedenes α -Chromen (mit H in 2) entstehen; doch konnte bisher nur ersteres kristallisiert erhalten werden. — Besondere Beachtung verdient das *2,3-Diphenyl-4-benzylchromenyl* (nach II.), indem es sehr leicht Disproportionierung erleidet.

Von den beiden zu erwartenden Prodd., *4-Benzyliden-2,3-diphenyl- γ -chromen* (IX.) u. *4-Benzyl-2,3-diphenyl- α -chromen* (X.), wurde bisher nur IX. krystallisiert erhalten. Es entsteht auch aus dem entsprechenden Perchlorat V. durch Abspaltung von HClO_4 u. addiert spontan Mineralsäuren unter Rückbildung der Salze V. — Für die Radikale wird angenommen, daß der 2-C nicht der Träger der gesamten freien Valenz ist (Formel II.), sondern daß sich diese auch auf die benachbarten Atome verteilt, etwa im Sinne der Formel XI., wobei allerdings dem am 2-C verbliebenen Valenzteil die größte Aktivität zukommt, so daß alle Rkk. mittels dieser Restvalenz eingeleitet werden. Die Disproportionierung des am 4-C benzylierten Radikals wird jetzt begreiflicher, indem unter dem Einfluß des am 4-C befindlichen Valenzrestes die Beweglichkeit der H-Atome der CH_2 -Gruppe gesteigert wird.



Versuche. *2,3,4-Triphenylchromanol-(2)*, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (nach III.). Aus 3-Phenylcumarin u. sd. äth. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lsg. (1 Stde.). Krystalle aus A., F. 159° , zl. in A., Ä., Bzl., Eg., Acetanhydrid. H_2SO_4 -Lsg. ziegelrot, vergänglich. — *2,3,4-Triphenyl- γ -chromen*, $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}$ (nach IV.). Aus dem vorigen mit sd. Eg. (1 Stde.). Nadelbüschel, F. 131° . H_2SO_4 -Lsg. orangerot, mit W. farblos. Entfärbt Br. Geht mit sd. alkoh. KOH + wenig W. teilweise in das vorige zurück. — *2,3,4-Triphenylbenzopyryliumchlorid-Ferrichlorid*, $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{OCl}_4\text{Fe}$ (nach V., $\text{X} = \text{FeCl}_4$). Aus dem vorigen in sd. Acetanhydrid mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, gel. in sehr wenig Eg. ($1/2$ Stde.). Gelbe, metallglänzende Krystalle aus Eg., F. 189° , zl. in k. Acetanhydrid, h. Eg., fast unl. in Ä., Bzl., Bzn., W. — *2,3,4-Triphenylchromenol-(2)*, $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (nach VI.). Durch Schütteln der Acetonlsg. des vorigen mit viel W., in Ä. aufnehmen. Krystalle aus Toluol + PAc., F. 158° , sl. außer in Lg., PAc. — *Methyläther*, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Aus dem vorigen mit sd. methylalkoh. HCl , dann wenig W. zusetzen. Krystalle, F. 139° . — *Äthyläther*, $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_2$, F. 126° . — *2,3,4-Triphenylbenzopyryliumperchlorat*, $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}$ (nach V., $\text{X} = \text{ClO}_4$). Aus der äth. Lsg. von VI. mit 70% ig. HClO_4 . Hellgelbe Blättchen aus Eg. u. Acetanhydrid, F. 268° , unl. in A., Ä., Bzl., Lg., wl. in k. Eg., zl. in Acetanhydrid, Aceton, Chlf., sl. in Pyridin u. fl. SO_2 (tiefarbig). Die beiden letzten Lsgg. leiten den Strom. — *Bis-[2,3,4-triphenylchromenyl]*, $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{O}_2$ (nach II.). Voriges in sd. äth. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lsg. in N-at eintragen, $1/2$ Stde. kochen, sd. Lsg. mit NH_4Cl -Lsg. versetzen, krystallin. Nd. absaugen, mit NH_4Cl , W., A., Ä. waschen, nochmals mit A. unter Luftabschluß auskochen. F. unscharf 150 – 165° nach Grünfärbung bei 130° , zl. in Bzl. u. Homologen, Eg., Acetanhydrid, Chlf. (grün), wl. in A., Ä., Aceton, Lg. — *2,2,3,4-Tetraphenyl- α -chromen*, $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}$ (VIII.).

Aus der äth. Mutterlauge des vorigen Vers. durch Zusatz von A. Krystalle aus A. oder Bzl.-PAe., F. 195°, ll. in Ä., Bzl. u. Homologen, wl. in A., Lg. Durch FeCl_3 nicht oxydierbar. — *Bis*-[2,3,4-triphenylchromenyl]-peroxyd, $\text{C}_{64}\text{H}_{38}\text{O}_4$. In die sd. Bzl.-Lsg. von II. Luft einleiten, gelbrote, filtrierte Lsg. mit PAe. fällen, weiße Flocken aus Bzn. u. PAe. umkrystallisieren. F. 152°, ll. in Bzl. u. Homologen, weniger in A., Ä., Bzn., wl. in PAe. Liefert mit HClO_4 oder FeCl_3 in Eg. die Salze V. — 2,3,4-Triphenylchromenylkalium. Durch Schütteln von II. in Ä. mit fl. K-Na-Legierung unter Luftabschluß. Die dunkel-purpurrote Lsg. scheidet Krystalle aus. — 2,3,4-Triphenylbenzopyryliumchloridhydrochlorid, $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{OCl}_2$ (nach V., $\text{X} = \text{Cl}, \text{HCl}$). Durch Schütteln von II. mit Bzl. u. HCl -gesätt. A. unter Luftabschluß. Gelbe Krystalle, F. 167°, l. in Eg., Aceton, Pyridin, unl. in Ä., Bzl., Lg. Gibt mit HClO_4 oder FeCl_3 die entsprechenden Salze. Die Bzl.-Ä.-Mutterlauge hinterläßt ein nicht krystallisierendes Öl.

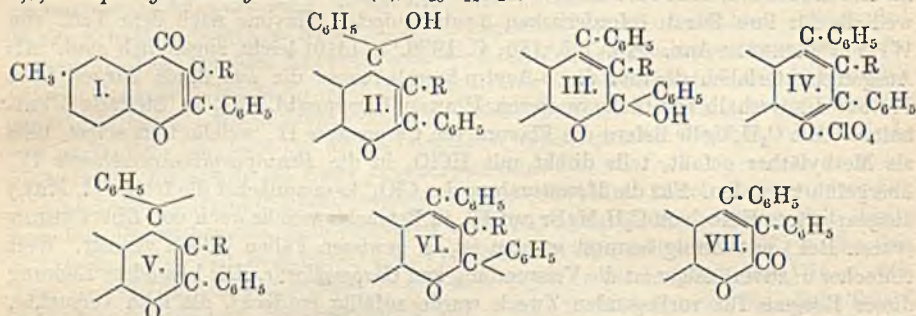
2,3-Diphenylbenzopyryliumperchlorat, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Cl}$ (VII.). Durch Sattigen einer äth. Lsg. von Desoxybenzoin, Salicylaldehyd u. HClO_4 unter Eiskühlung mit HCl . Gelbe Krystalle, F. 248°, sll. in Aceton, Chlf., Pyridin, zl. in Eg., fast unl. in W., A., Ä., Bzl., Bzn. — 2,3-Diphenyl-4- α -naphthyl- γ -chromen, $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$ (nach IV.). Aus VII. u. äth. α -Naphthyl-MgBr-Lsg. Krystalle aus h. Bzl. + Lg., F. 166°, ll. in Ä., Eg., Bzl., Toluol, Chlf., wl. in A., Lg. — 2,3-Diphenyl-4- α -naphthylbenzopyryliumchlorid-Ferrichlorid, $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{OCl}_4\text{Fe}$ (nach V.), rote, blau glänzende Krystalle aus Eg., F. 220°. — Perchlorat, $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{Cl}$, gelbe Krystalle aus Eg., F. 247°. — *Bis*-[2,3-diphenyl-4- α -naphthylchromenyl], $\text{C}_{62}\text{H}_{42}\text{O}_2$ (nach II.). Aus dem vorigen mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ wie oben. Ausbeute 90%. F. 185° (teilweise Zers.) nach Grünfärbung bei 140°. — Peroxyd, $\text{C}_{62}\text{H}_{42}\text{O}_4$, Krystalle aus Bzn. u. PAe. (Tierkohle), F. 171°, ll. außer in Lg., PAe. Gibt mit HClO_4 oder FeCl_3 die Salze V. — 2,3-Diphenyl-4-benzyl- γ -chromen, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}$ (nach IV.). Aus VII. u. äth. Benzyl-MgCl-Lsg. Krystalle aus A. F. 118°, ll. in Eg., Acetanhydrid, Ä., Bzl., zl. in A., Lg., wl. in PAe. — 2,3-Diphenyl-4-benzylbenzopyryliumchlorid-Ferrichlorid, $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{OCl}_4\text{Fe}$ (nach V.), hellgelbe Krystalle, F. 181°. — Perchlorat, $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{Cl}$, hellgelb, feinkrystallin., F. 186°, zl. in h. Eg. — 4-Benzyliden-2,3-diphenyl- γ -chromen, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}$ (IX.). Aus dem vorigen mit Pyridin in Ä., Filtrat schnell mit stark verd. HCl , dann W. ausschütteln, trocknen. Aus Lg., F. 154°, ll. in Eg., Acetanhydrid, Aceton, Bzl., zl. in A., Ä., Bzn., wl. in Lg., PAe. — *Bis*-[2,3-diphenyl-4-benzylchromenyl], $\text{C}_{56}\text{H}_{42}\text{O}_2$ (nach II.). Ausbeute 85%. Weiß, feinkrystallin., F. 160° (Zers.) nach Grünfärbung bei 140°. Die 40° w. Lsgg. sind grün u. absorbieren unter Entfärbung O; jedoch wurde nicht das Peroxyd, sondern IX. erhalten. Beim Erhitzen der Lsgg. unter Luftabschluß tritt unter Entfärbung schnell Disproportionierung ein. Aus den Lsgg. kann IX. isoliert werden. Kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Naphthalin gibt schon nach 3—5 Min. Werte von 370—375. — 2,4-Di- α -naphthyl-3-phenyl- γ -chromen, $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{O}$ (nach IV.). Aus 3-Phenyleumarin u. α -Naphthyl-MgBr. (Verb. III. ist hier nicht existenzfähig.) Krystalle aus h. Bzl. + Lg., F. 204°, ll. in h. Bzl., Toluol, Eg., Acetanhydrid, Aceton, zl. in Ä., wl. in A., Lg. — 2,4-Di- α -naphthyl-3-phenylbenzopyryliumchlorid-Ferrichlorid, $\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{OCl}_4\text{Fe}$ (nach V.), tiefrote Krystalle aus Acetanhydrid u. Eg., F. 233°. — Perchlorat, $\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{Cl}$, aus Eg., zinnoberrot, feinkrystallin., F. 223°. — *Bis*-[2,4-di- α -naphthyl-3-phenylchromenyl] konnte selbst nicht isoliert werden. Die tiefgrüne äth. Lsg. wird an der Luft orangefarbig u. liefert dann das Peroxyd, $\text{C}_{70}\text{H}_{46}\text{O}_4$, Krystalle aus Bzl., F. 252—253°, wl. in k. Bzl., A., Ä., Lg., l. in Eg., Acetanhydrid, Aceton. Gibt mit HClO_4 oder FeCl_3 die Salze V. — In einer Fußnote wird noch mitgeteilt, daß sämtliche Bischromenyle glatt u. rein durch Einw. von Zinkwolle auf die Perchlorate in Aceton erhalten werden. (LIEBIGS Ann. 448. 223—48. Berlin, Techn. Hochsch.) LB.

K. Ziegler, F. A. Fries und F. Sälzer, Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs. V. Über dissoziationsfähige Bischromenyle und die Verwendbarkeit des Chromchlorürs zur Darstellung freier Methylradikale. (IV. vgl. ZIEGLER u. FRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 242; C. 1926. I. 2353.) Nach Entdeckung des Tetraphenylallyls (1. Mitt.)

haben sich Vff. der Unters. von mehrfach substituierten *cycl. Allylradikalen* zugewandt, von denen bisher nur das 1,2,3-Triphenylindenyl von KOHLER (Amer. Chem. Journ. 40. 217 [1908]) bekannt geworden ist. Erweitert man dessen Fünfring durch Einschlebung zweiwertiger Atome oder Gruppen, so gelangt man zu *cycl. Allylradikalen* des Chromens, Thiochromens, Dihydrochinolins usw. Vff. haben sich zuerst mit den mehrfach substituierten *Chromenylen* (zu demselben Thema vgl. vorst. Ref.) beschäftigt, weil die für ihre Darst. erforderlichen 3-substituierten Flavone nach dem Verf. von WITTIG (LIEBIGS Ann. 446. 155. 166; C. 1926. I. 1410) leicht zugänglich sind. Als Ausgangsmaterialien dienten die o-Acyl-p-kresole bzw. die aus ihnen dargestellten *Flavone I.*, weshalb sämtliche weiteren Umwandlungsprodd. CH_3 in Stellung 6 enthalten. Mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ liefern die Flavone die *Chromenole II.*, welche teils selbst, teils als Methyläther gefaßt, teils direkt mit HClO_4 in die *Benzopyryliumperchlorate IV.* übergeführt wurden. Für die Herausnahme des ClO_4^- kam zunächst die früher (1. Mitt.) ausgearbeitete Einw. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ auf IV. in Betracht, welche auch von LÖWENBEIN (vorst. Ref.) mit Erfolg benutzt worden ist, in gewissen Fällen jedoch versagt. Weit einfacher u. zuverlässiger ist die Verwendung von *Chromchlorür*. Die besondere Eignung dieses Reagens für vorliegenden Zweck wurde zufällig entdeckt, als man versuchte, 9-[β,β -Diphenylvinyl]-xanthyliumsalz (vgl. 1. Mitt.) nach TRAUBE u. PASSARGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1692; C. 1916. II. 550) mittels CrCl_2 zum 9-[β,β -Diphenyläthyl]-xanthen zu hydrieren. Es wurde jedoch nur der Säurerest fortgenommen unter B. von freiem 9-[β,β -Diphenylvinyl]-xanthylium (1. Mitt.). Die Rk. mit CrCl_2 entspricht also der Gleichung: $\text{R} \cdot \text{Ac} + \text{CrCl}_2 = \text{R} - + \text{CrCl}_2\text{Ac}$. — Dieses Verf. gestattete, die Existenz einer Reihe von *Chromenylen* der Formel V. bzw. VI. nachzuweisen, nämlich solche mit $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{u. } \text{C}_6\text{H}_5$. Sie besitzen im Gegensatz zum Tetraphenylallyl erhebliche Neigung zur Assoziation u. werden daher zunächst in Form der farblosen *Bischromenyle* erhalten. Die Lsgg. letzterer in Bzl. sind gelblich bis schwach grün u. zeigen sehr charakterist. bei vorsichtigem Einschütteln von Luft die Erscheinung des Verschwindens u. Wiederauftretens der Färbung (bei einigen 20—30-mal). In einzelnen Fällen wurden auch die *Peroxyde* isoliert. Die h. Lsgg., besonders in sd. Toluol u. Xylol, sind tief grün gefärbt u. entfärben sich beim Abkühlen unter Luftabschluß wieder. Die endgültige Feststellung des Dissoziationsgrades der verschiedenen Bischromenyle steht noch aus. Die bisherigen Bestst. der scheinbaren Mol.-Gew. in sd. Toluol (Einzelheiten vgl. SÄLZER, Diss., Marburg [1926]) ergaben, daß die Verb. mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ am stärksten, die mit $\text{R} = \text{H}$ oder Alkyl viel schwächer dissoziieren. — Bzgl. der Frage, ob die Chromenyle nach V. oder VI. zu formulieren sind, neigten Vff. anfangs zu V. Bei der Hydrolyse von IV. ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) erhielten sie nämlich ein Chromenol, welches mit dem aus I. ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ synthetisierten ident. war u. demnach nicht ein Chromenol-(2) (nach III.), sondern ein Chromenol-(4) (nach II.) zu sein schien. Dies hat sich indessen als Trugschluß erwiesen, da dasselbe Chromenol auch aus 3,4-Diphenyl-6-methylcumarin (VII.) entsteht. Als daraufhin das Umsetzungsprod. von I. mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ vorsichtig in der Kälte aufgearbeitet wurde, resultierte zunächst ein tiefer schm. Isomeres, zweifellos das echte *Chromenol-(4)*, welches sich schon bei ca. 100° leicht in das höher schm. stabile *Chromenol-(2)* umlagert. Der Fall beweist, daß eine Tendenz zur Herausbildung des 2-C als „Zentralatom“ besteht, womit Formel VI. wahrscheinlicher als V. wird. Zu demselben Resultat ist auch LÖWENBEIN (vorst. Ref.) gelangt. Zur exakten Konst.-Best. sollen die Chromenylperoxyde mit K zu den Carbinolen (Chromenolen) aufgespalten werden.

Versuche. Darst. der Flavone I. nach WITTIG (l. c.). Umsetzung mit 3 Moll. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$. Überführung der rohen Chromenole III. mit HClO_4 in Acetanhydrid in die Perchlorate IV. — 2,4-Diphenyl-6-methylbenzopyryliumperchlorat, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Cl}$, citronengelbes Krystallpulver. — 3-Athylderiv., $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{Cl}$, gelblich, F. 205°. — 3-Propylderiv., $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{Cl}$, F. 194°. — 3-Phenylderiv., $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{Cl}$, intensiv citronengelb, F. 282°.

— Die 3-Methyl- u. 3-Isopropylderivv. haben schlechte Eigenschaften. Statt ihrer wurden die Chromenolmethyläther (nach III.) durch Lösen der rohen Chromenole in CH_3OH u. Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 dargestellt. — 2,4-Diphenyl-3,6-dimethyl-2-methoxychromen-(3), $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Nadelchen aus CH_3OH , F. 123°. — 2,4-Diphenyl-3-isopropyl-6-methyl-2-methoxychromen-(3), $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_2$, Krystalle aus CH_3OH , F. 117—118°. — 2,3,4-Triphenyl-6-methylchromenol-(4), $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (nach II.). Nach Zers. mit k. NH_4Cl



Lsg. aus der Bzl.-Ä.-Schicht Lösungsm. bei Zimmertemp. absaugen, Prod. mit PAc. verreiben. Krystallpulver aus Bzl. + PAe., F. 139—140°. — 2,3,4-Triphenyl-6-methylchromenol-(2), $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (nach III.). 1. Aus dem vorigen auf Wasserbad (1 Stde.) oder bei dessen Darst. Lösungsm. bei höherer Temp. abdampfen. 2. Aus 3,4-Dimethyl-6-methylcumarin (VII.) u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$. [Ersteres, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$, durch Erhitzen von Na-Phenylacetat u. Phenylacetylchlorid auf 150°, Zugabe von o-Benzoyl-p-kresol u. Erhitzen auf 180°. Aus Eg., F. 208—209°.] 3. Aus IV. ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) durch Schüttern mit verd. NaOH u. Ä. Aus Bzl. + PAe., F. 163°. — Zur Darst. der *Bischromenyle* (nach VI.) wird in geeignetem App. in N-at gearbeitet. Man bereitet aus $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. Zn-Spänen in wenig W. CrCl_2 u. gibt dieses zur Lsg. von IV., III. oder Chromenoläther in Eg. + konz. HCl . Der voluminöse Nd. wird von der Fl. nach dem Prinzip der umgekehrten Filtration getrennt, mit W. gewaschen, W. nacheinander durch CH_3OH , Bzl., CH_3OH , Ä. verdrängt, der jetzt krystallin. Nd. im N-Strom getrocknet, zuletzt im Hochvakuum bei 60°. Die trockenen Substanzen sind nicht merklich O-empfindlich. F. (in N-at) zwischen 200 u. 230° unter Grünfärbung. Die so hergestellten Präparate erwiesen sich ohne weitere Reinigung auf Grund ihrer O-Absorption als prakt. rein. — *Bis*-[2,4-diphenyl-3,6-dimethylchromenyl], $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O})_2$. — *Bis*-[2,4-diphenyl-3-äthyl-6-methylchromenyl], $(\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O})_2$. Dissoziationsgrad 14—16%. — *Bis*-[2,3,4-triphenyl-6-methylchromenyl], $(\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O})_2$. Dissoziationsgrad 44—58%. (LIEBIGS Ann. 448. 249—64. Marburg u. Frankfurt, Univ.)

LINDENBAUM.

Emil Aberhalden und **Richard Haas**, *Spektrographische Untersuchungen von Aminosäuren, 2,5-Dioxopiperazinen, Peptonen und Eiweißkörpern*. Zur Feststellung von Tautomerieverhältnissen bei Diketopiperazinen u. Polypeptiden, sowie zur Aufklärung der Struktur der Proteine wurde das Absorptionsvermögen einiger Diketopiperazine im ultravioletten Licht spektrograph. untersucht. Zur Unterscheidung der Enol- u. Ketoform der 2,5-Dioxopiperazine wurden auch die Unterschiede im Brechungsvermögen der Lsg. dieser Körper verwendet. Die Lsg. der Enolform hat stets den höheren Brechungsindex u. das höhere spezif. Gewicht. Die Absorption der *Glutaminsäure* ist größer als diejenige der Monoaminosäuren (vgl. LEY u. ZSCHACKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1700; C. 1924. II. 2480). Das aus A. gefällte *Alanin* absorbiert zwischen 2340—2460 Å. stärker als das aus W. krystallisierte. Dioxopiperazine absorbieren stärker als die ihnen entsprechenden Dipeptide. Sehr deutlich sind die Unterschiede der tautomeren Form des *d,l-Leucylglycinanhydrids*. Die Ketoform zeigt ein Bandenspektrum, während die Enolform hauptsächlich Endabsorption besitzt. Noch deutlicher

sind die Unterschiede bei den beiden Formen des *d,l-Norleucyl-d,l-leucinanhydrids*. Die Ketoform zeigt eine Endabsorption bei 2730 Å an, die Enolform absorbiert alles von 3470 Å abwärts. Die Absorption der *Polypeptide* unterscheidet sich kaum von derjenigen der Aminosäuren. Peptone u. Eiweißkörper absorbieren sehr stark. (Ztschr. f. physiol. Ch. 155. 195—99. Halle a. S., Univ.) GUGGENHEIM.

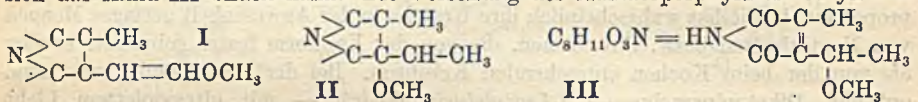
Emil Abderhalden und **Richard Haas**, *Weitere Beobachtungen über das physikalische Verhalten von Aminosäuren, Polypeptiden, 2,5-Dioxopiperazinen in verschiedenen tautomeren Formen und von Proteinen.* (Vgl. vorst. Ref.) Das elektr. Leitfähigkeitsvermögen der wss. Lsgg. der Enolform der *2,5-Dioxopiperazine* steigt beim längeren Kochen an. Die Aufspaltung der Diketopiperazine in Dipeptide, welche normalerweise nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht erfolgt, läßt sich vervollständigen, wenn man die gebildeten Dipeptide fermentativ abbaut. Die bei längerem Kochen der wss. Lsg. der Enolform des Diketopiperazins — *d,l-Leucylglycinanhydrid* — auftretende Leitfähigkeitserhöhung ist innerhalb gewisser Grenzen der Leitfähigkeit der Ausgangslsg. proportional. Sie hat wahrscheinlich ihre Ursache in der Anwesenheit geringer Mengen von Neutralsalzen bzw. ihrer Ionen, die von der Enolform fester gebunden werden als von der beim Kochen entstehenden Ketoform. Bei der Bestrahlung wss. Lsgg. opt.-akt. Diketopiperazine — *d-Leucylglycinanhydrid* — mit ultraviolettem Licht verringert sich die Drehung von Dipeptiden. *Glycyl-d-leucin* u. *d-Leucylglycin* bleiben unverändert. In der Anhydridlsg. fanden sich nach der Bestrahlung NH_3 u. CO_2 . Wahrscheinlich handelt es sich um oxydative Vorgänge unter der Einw. von gebildetem Ozon. Auch gegenüber dem Luft-O zeigt Glycinanhydrid bei Ggw. von Platinmohr eine erheblich größere Oxydierbarkeit als Glycylglycin. Vollzieht man die Bestrahlung in N-Atmosphäre, so verändern auch die Diketopiperazine ihre opt. Aktivität nicht. Auch Seidenpeptonlsgg. ändern mit ultraviolettem Licht die Drehung. Proteine erfahren durch die Bestrahlung keine Änderung des formoltitrierbaren N, jedoch eine geringe Erhöhung des Pufferungsgrades. Die Spaltung Diketopiperazin \rightarrow Dipeptid wird vervollständigt, wenn man zu einer auf $\text{pH} = 8,1$ gepufferten Lsg. von *Alaninanhydrid*, CuO , fügt, wodurch das gebildete Alanylalanin als unl. Cu-Verb. abgefangen wird. Die Spaltung erhöht sich auch, wenn man das gebildete d-Alanylalanin mit Hefepreßsaft abbaut. (Ztschr. f. physiol. Ch. 155. 200—05. Halle a. S., Univ.) GU.

I. Lifschütz und **O. Vietmeyer**, *Isophytosterin im Kaugummi.* Vorbericht. Extrahiert man Kaugummi mit A., verdampft den A. zur Trockne, löst einige mg des Rückstandes in Chlf. u. verd. die Lsg. mit 2 Voll. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, so färbt sich das Gemisch auf Zusatz von 2—3 Tropfen konz. H_2SO_4 grünlichrot oder -braun mit grüngelber Fluorescenz. Im Mikroskop zeigt sich eine Absorption vom Ultraviolett bis zum Grün. Dieses Verh. unterscheidet sich deutlich von demjenigen des Phytosterins, erinnert jedoch an das Isocholesterin. Beim Stehen wird das Rk.-Gemisch bald blutrot, wobei ein Absorptionsband im Grün nahe dem Gelb auftritt. Weitere Veränderung der Absorptionsverhältnisse beim Stehen vgl. Original. Die Rk. gestaltet sich noch prägnanter, wenn man sie nach der Verseifung des Kaugummis mit alkoh. Kali u. Abtrennung des Sterins mit Ä. vornimmt. Wahrscheinlich liegt ein dem Isocholesterin analoges *Isophytosterin* vor. Zur *Darst. von Isocholesterin* wird Lanolin in 10 Voll. w. Amyl-A. gel. u. nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Wachs abfiltriert, das nach dem Abdampfen des Filtrates hinterbleibende Weichfett wird durch 3-std. Kochen mit 2-n. alkoh. Kali verseift, mit $\frac{1}{3}$ Vol. W. verd. u. mit 10 Voll. leichtem Benzin ausgekocht. Die Benzinschicht wird abgehebert u. die Extraktion nochmals mit 5 Voll. Bzn. wiederholt. Die vereinigten Bzn.-Lsgg. werden mit w. A.-haltigem W. ausgewaschen u. dest. Der Rückstand wird mit CH_3OH bei 55—60° behandelt. Das zurückbleibende gelblichweiße Pulver besteht hauptsächlich aus Isocholesterin. Durch Behandlung mit CH_3OH wird dieses von beigemengtem Cholesterin befreit. Zur völligen Vereinigung löst man das Pulver zu etwa 10% in 85—90%ig. A. u. vermischt mit

dem gleichen Vol. w. CH₃OH. Das reine Isocholesterin krystallisiert dann in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen vom F. 127°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 155. 240—44. Hamburg.)

GUGGENHEIM.

W. Küster, *Über den Hämatorporphyrinmonomethyläther*. 10. Mitt. *Über Porphyrine*. Nach Verss. von **A. Müller**. (9. Mitt. vgl. KÜSTER u. ZIMMERMANN, S. 226.) Der durch Verseifung des Hämatorporphyrindimethyläthers mit HCl entstehende Monomethyläther liefert bei der Oxydation neben 2 Moll. Hämaminsäure C₈H₈O₄N ein Mol. eines neutralen methoxylierten Imids C₈H₁₁O₃N. Diese Tatsache steht im Einklang mit der Annahme, daß im Häm in neben einer Vinylseitenkette eine Seitenkette —C≡CH vorhanden ist, weshalb sich nach Addition von 2 Moll. HBr u. Ersatz des Br durch —CH₃O 2 verschiedenartige methoxylierte Seitenketten bilden, von denen die eine (I) ungesätt. ist. Die andere Seitenkette hat im Dimethyläther die Form II. Sie wird durch 5⁰/₁₀ig. HCl nicht verseift u. bleibt bei der Oxydation erhalten, so daß sich das Amid III bilden kann. Die Verseifung des Hämatorporphyrindimethylesters



in alkal. Lsg. führt nicht zu einem entsprechenden Prod. Der *Monomethyläther*, C₃₅H₃₈O₆N₄, entsteht am besten beim Erhitzen des Dimethylesters in Eg. auf 90°. Nach Abdestillieren des Eg. wird das Porphyrin aus W. mit Na-Acetat gefällt u. mit Ä. extrahiert. Nadelchen aus Chlf. + PAe. HCl-Zahl 3,5. Spektrum wie das des Dimethyläthers. Der Monomethylester entsteht auch leicht durch Verseifung des komplexen Zn-Salzes des Dimethylesters (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 51; C. 1913. II. 1223). Das dadurch gebildete komplexe Zn-Salz des *Monomethylhämatorporphyrins*, C₃₅H₃₆O₆N₄Zn ist in Alkali ll., wl. in verd. HCl, unl. in A., Ä., Aceton u. Chlf. Mit Diazomethan entsteht aus dem Dimethylester der *Trimethylester*, C₃₇H₄₂O₆N₄, aus Ä. dunkelrot metall. glänzend. F. 151—152°. HCl-Zahl 12. Mit Na-Amalgam entsteht Porphyrinogen, welches durch Luftoxydation Porphyrin zurückbildet, aus dem bei der weiteren Oxydation 2 Moll. Hämaminsäure u. 1 Mol. *Imid*, C₈H₁₁O₃N, F. 59°, entsteht (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 126; C. 1924. I. 2269). Mit Barytwasser entsteht aus dem Imid ein Öl C₈H₁₀O₄ vom Kp. 210—211°, geruchlos, wahrscheinlich ein Itakonsäurederiv. Dieses liefert bei der Red. mit Zn + Eg. ein Gemisch krystallisierender Stoffe, das nicht getrennt werden könnte. In w. W. l. sich ein Teil vom F. 141° leichter. Der Rückstand schmilzt bei 101—102°. Wahrscheinlich liegt in letzterem ein noch methoxyliertes, in dem in W. leichter l. Teil ein methyloffrees Red.-Prod. vor. (Ztschr. f. physiol. Ch. 155. 113—21. Stuttgart, Techn. Hochsch.)

GUGGENHEIM.

Hans Fischer, *Bemerkung zu den Richtigstellungen Schumms*. Widerlegung der von SCHUMM (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 298. 142. 209. 153. 226; C. 1924. I. 2436. 1925. I. 2019. 1926. II. 440) gegen Vf. erhobenen Vorwürfe. (Ztschr. f. physiol. Ch. 155. 96—98. München, Techn. Hochsch.)

GUGGENHEIM.

P. Pulewka, *Erwiderung auf die Bemerkung von R. Weiss zu meiner Arbeit „Die hornlösende Wirkung der Schwefelalkalien“*. Widerlegung der Prioritätsansprüche von R. WEISS (S. 230). (Ztschr. f. physiol. Ch. 155. 156. Königsberg, Univ.)

E. Biochemie.

E₂. Pflanzenchemie.

L. Schmid und **R. Stöhr**, *Zur Kenntnis des Sterins aus Ulmus campestris*. Da der C-Gehalt des von J. ZELLNER (Monatshefte f. Chemie 46. 309; C. 1926. I. 2368) aus den Rinden von Ulmus campestris gewonnenen Sterins für die Formel C₃₀H₄₈O₂.1H₂O paßt, ließ sich vermuten, daß es in der Hauptsache aus Stigmasterin besteht. Diese

Vermutung ließ sich dadurch erhärten, daß es in ein *Tetrabromstigmasterinacetat* (F. 210^a) übergeführt werden konnte, welches sich durch den Mischschmelzpunkt u. krystallograph. Unters. als ident. mit dem *Tetrabromstigmasterinacetat* aus der Calabarbohne erwies. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1407—08.) WINKELMANN.

L. Schmid und **R. Stöhr**, *Über das Sterin aus Parthenium argentatum*. Dieses Sterin ist nach seinem chem. Verh. (Acetylier- u. Hydrierbarkeit) ein ungesätt. Alkohol, wahrscheinlich von der Molekülgröße $C_{27}H_{46}O$. Nach seinen Eigenschaften könnte es *Sitosterin* sein, seine Derivv. zeigen aber keine Übereinstimmung mit denen des Sitosterins, d. h. in dem Sterin aus *Parthenium argentatum* (*Phytosterin*) liegt eine neue Verb. vor. — Experimentelles: *Phytosterin* schm. bei 137° (korr.). Es bildet beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ein *Acetylderiv.*, F. 196°, sl. in Ä. u. Aceton, l. in A. u. PAe. (Das Acetylderiv. des Sitosterins schm. bei 127°.) *Tetrahydrophytosterin*, F. 149,5°, wurde durch Einw. von Wasserstoff mit Palladium als Katalysator erhalten. Die Hydrierung erfolgt in alkoh. Lsg. auf einer Schüttelmaschine. *Tetrahydroacetylderiv.* aus A., F. 222°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1408—10. Wien, Univ.) WINKELMANN.

Y. Kimura, *Über das ätherische Öl von Acorus gramineus Soland*. Das Rhizom genannter Pflanze (chines. Droge Shi-Chang-pu, japan. Seki-Shō) gab bei der Dampfdest. 0,5—0,9% äth. Öl von D_{20}^{15} 1,058, $n_D^{17} = 1,5522$, $[\alpha]_D^{18} = -0,51^\circ$, SZ. 1,3, VZ. 5,79, nach Acetylierung 9,84, OCH_3 -Gehalt 41,2—41,5%. Mit Soda, dann Lauge werden dem Öl ca. 0,2% Palmitinsäure u. sehr wenig unangenehm riechende phenolartige Substanz entzogen. Nun gehen ca. 86% unter 6 mm zwischen 140 u. 150° farblos über u. zeigen $D_{20}^{16,5}$ 1,093, $n_D^{16,5} = 1,55678$, opt.-inakt., OCH_3 -Gehalt 44,6%. Diese Werte u. die der Analyse passen auf *Asaron*, $C_{12}H_{16}O_3$. Auch wurde bei der $KMnO_4$ -Oxydation *Asarylaldehyd* (F. 114°; Oxim, F. 138°) erhalten. Da das Öl etwas Sesquiterpen (LIEBERMANNsche Cholesterinrk.) enthält, konnte es nicht zum Krystallisieren gebracht werden. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. No. 531. 37—38.) LB.

M. Bridel und **C. Béguin**, *Über ein neues, durch Rhamnodiastase hydrolysierbares Glykosid aus den frischen Blüten von Ulex europaeus L.* Zur Gewinnung dieses Glykosids diente das biochem. Verf. von BRIDEL u. CHARAUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1167; C. 1926. I. 2612). Genannte Blüten (430 g) wurden mit sd. Ä. extrahiert, der Ä. abdest., der wss. Rückstand mit Ä. extrahiert (Beseitigung eines Öls), im Vakuum eingengt. Im Laufe von Monaten krystallisiert das *Ulexosid* (1,75 g) aus u. wird aus W., 30%ig. u. 70%ig. Ä. umkrystallisiert. Mkr. quadrat. Blättchen, die im Vakuum bei 50° 4,46% W. abgeben, F. 247° (bloc), $[\alpha]_D = -51,92^\circ$ in 70%ig. Ä. ($p = 0,0312$, $v = 6$, $l = 2$). Liefert beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 Geruch nach Methylfurfural (Methylpentose). Es ist unl. in W., aber sl. in verd. NaOH mit gelber Farbe, die schnell über hellrot nach bläulichrot umschlägt. Diese Rk. erinnert an Rhamnicosid (BRIDEL u. CHARAUX, C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1047; C. 1925. II. 1452). — Hydrolyse mittels Rhamnodiastase liefert außer einem reduzierenden Zucker ein Spaltprod., welches Vff. *Ulexogenol* nennen, cremeweißes krystall. Pulver, F. 261° (bloc), unl. in W., l. in verd. NaOH mit Farbwechsel von gelb über rot nach grün. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 75—77.) LINDENBAUM.

M. Bridel und **C. Béguin**, *Biochemische Untersuchungen über die Zusammensetzung von Salix triandra L. Gewinnung von Rutosid, Asparagin und einem neuen, durch Emulsin hydrolysierbaren Glykosid eines ätherischen Öls, dem Salidroside*. Vff. haben auf verschiedene Teile von *Salix triandra L.* das biochem. Spaltungsverf. angewandt. In den Blättern wurde ein durch Rhamnodiastase u. ein durch Emulsin, in der Rinde ein durch Emulsin spaltbares Glykosid aufgefunden. Letzteres ist das Glykosid eines äth. Öls u. in den männlichen Pflanzen reichlicher enthalten als in den weiblichen. Das Holz enthält kein Glykosid. — Das durch Rhamnodiastase spaltbare Glykosid ist *Rutosid* (*Rutin*), Krystalle aus der mit Ä. gewaschenen wss. Lsg., $[\alpha]_D =$

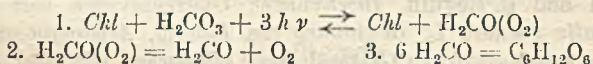
—36,22° (wasserfrei). Gibt bei der Hydrolyse Quercetin (Bromderiv., F. 236—237°), Glykose u. Rhamnose. — Fällt man einen wss. Extrakt mit 4 Voll. A., so erhält man *l*-Asparagin, F. 225° (bloc), $[\alpha]_D = -5,12^\circ$ in W., $+34,45^\circ$ in HCl. Es ist sowohl in den Blättern, wie in der Rinde enthalten. — Das aus der Rinde gewonnene, *Salidrosid* genannte Glykosid wurde nicht kristallisiert, sondern als farb- u. geruchloses, durchsichtiges, sehr bitteres Prod. erhalten. Reduziert nicht FEHLINGSsche Lsg. Hydrolyse mit H₂SO₄ liefert 63,17% reduzierenden Zucker von $[\alpha]_D = +50,0^\circ$. Bei der Hydrolyse mit Emulsin wurde außer kristallisierter Glykose ein äth. Öl von schönem Rosengeruch erhalten. Nimmt man dieses in Ä. auf u. fällt die eingeeugte Lsg. mit PAe., so fallen Blättchen aus, welche viel weniger aromatisch riechen u. vielleicht ein Polymerisationsprod. des äth. Öls sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 231—33.) LINDENB.

E. Deussen, *Beiträge zur Kenntnis der Lindenblüten (Flor. Tiliae)*. Kurze Zusammenstellung unserer Kenntnisse über die *Lindenblüten*. Als einziger charakterist. Bestandteil des aus denselben gewonnenen äth. Öls ist bisher das *Farnesol*, C₁₅H₂₆O, bekannt geworden. (Dermatologische Wochenschrift 82. Nr. 16. 2 Seiten. Sep. Leipzig, Univ.) LINDENBAUM.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

E. F. Hopkins und **F. B. Wann**, *Beziehung der Wasserstoffionenkonzentration zum Wachstum von Chlorella und zur Ausnutzung von Eisen*. In stark gepuffertem Nährmedium von p_H unter 5,7 ist das Wachstum von Chlorella direkt abhängig von der p_H. Säuregrenze für das Leben ist p_H = 3,4. In Lsgg. mit p_H über 5,7 wirkt der Fe-Gehalt als wichtiger Wachstumsfaktor. Organ. Zusätze, vor allem Na-Citrat, halten Fe auch in alkal. Pufferlsg. mit p_H über 7,4 in Lsg. Ggw. von Ca fällt es jedoch in solchen Lsgg. absorptiv mit Ca₃(PO₄)₂. CaO ist für das Wachstum von Chlorella nicht unbedingt nötig. In nicht gepuffertem Nährlsg. beeinflußt p_H das Wachstum insofern, als niedrige p_H-Werte die Löslichkeit des Eisens begünstigen. (Botanical Gazette 81. 353—76. Ithaca [N. Y.]) GRIMME.

Josef Holluta, *Zur Kinetik der Kohlensäureassimilation*. Vf. stellt eine Geschwindigkeitsgleichung der *Kohlensäureassimilation* auf, welche den Versuchsergebnissen von O. WARBURG (Biochem. Ztschr. 100. 230. 103. 188; C. 1920. I. 296. III. 15) genügt: $C_0/t = K \cdot C_{H_2CO_3} \cdot B(O - C_0/2)$. K = Geschwindigkeitskonstante, B = Konz. des durch die ständige Bestrahlung aktivierten Reaktionsteilnehmers, O = Oberfläche der in der Zeit t gebildeten Reaktionsprodd. Vf. folgert: Beim Assimilationsvorgang bestimmt bei allen durchgemessenen CO₂-Konz. ein u. derselbe Teilvorgang die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses, bei dem 1 Mol. CO₂ mit 1 Mol. eines, durch Bestrahlung in reaktionsfähigen Zustand versetzten Bestandteiles der grünen Pflanzenzelle, oder ein in seiner Konz. von ersterer abhängiges Zwischenprod., dessen B. proportional der aufgenommenen Energiemenge erfolgt, an einer Oberfläche unter O₂-Abspaltung reagiert. Vf. weist nach, daß ausgenommen sehr niedriger Beleuchtungsstärken, stets ein u. dieselbe Rk. die Geschwindigkeit des Assimilationsprozesses bestimmt. Das Gesamtschema der CO₂-Assimilation, welches von Vf. aufgestellt wird, läßt sich zusammenzichnen zu:



woraus die obige Geschwindigkeitsgleichung ableitbar ist. Das Schema entspricht dem photochem. Äquivalentgesetz u. den bis jetzt vorliegenden experimentellen Resultaten. (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 429—38. Brünn Techn. Hochsch.) ULMANN.

G. Kögel und **A. Steigmann**, *Über das Wesen der optischen Sensibilisierung. II. Wasser als Sensibilisator*. (I. vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 24. 18; C. 1926. I. 2994.) Vff. dehnen ihre Theorie der Sensibilisierung (I. c.)

auf die Kohlensäureassimilation aus. Dabei wird W. als Sensibilisator angenommen. Folgende Gleichungen sollen den Assimilationsvorgang wiedergeben:

1. Chlorophyll (lichtaktiviert) + 2 H₂O = Chlorophyll (inaktiv) + 2 H (aktiv) + H₂O₂
2. (Chlorophyll + adsorbierte) H₂CO₃ + 2 H (aktiv) = HCHO + H₂O₂.
3. 2 H₂O₂ (+ Katalasen) = 2 H₂O + O₂.

(Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 24. 171—76.) KELLERM.

Paul Fabry, *Die Wirkung des Eucalyptols auf den Tuberkelbacillus „in vitro“*. Vf. fand den Kochschen Bacillus (Typus bovinus) gegen Eucalyptol noch viel empfindlicher, als die Angaben von KARWACKI u. BIERNACKI (Ann. Inst. Pasteur 39. 476; C. 1925. II. 832) erkennen lassen. Die Dämpfe der Verb. hindern seine Entw. u. töten ihn bei genügender Zeit der Einw. sogar ab. (Ann. Inst. Pasteur 40. 521—23. Liège, Univ.) SPIEGEL.

Lopo de Carvalho und Ferreira de Mira Sohn, *Einige Versuche zur Bestimmung der Wirkung des Natriumaurithiosulfats auf die Tuberkelbacillen „in vitro“*. Das Salz, MÖLLGAARDS *Sanocrysin*, wurde dem Petroffschen Nährboden zugefügt, die Wrkg. mit der des Scheringschen *Krysolgans*, Na-Salzes der 4-Amino-2-auromercaptobenzol-1-carbonsäure, verglichen. *Sanocrysin* hinderte bei gleichen Mengen das Wachstum der Tuberkelbacillen ungleich stärker. Die entwickelten Bacillen wiesen Veränderungen in Färbbarkeit u. Morphologie auf. Bei Bebrütung von Tuberkelbacillen mit *Sanocrysin*sgg. wurden derartige Veränderungen noch nicht bei 37—38°, wohl aber bei 40° erreicht. Auf *Sanocrysin*nährböden gewachsene Tuberkelbacillen entwickelten sich auf *sanocrysin*freien nicht mehr, wenn der Gehalt jener an *Sanocrysin* 1% betragen hatte, bei 1:500 u. 1:750 noch schwach. (C. r. soc. de biologie 95. 310—12. Lissabon, Inst. ROCHA CABRAL.) SPIEGEL.

Erich Werner, *Der Erreger der Celluloseverdauung bei der Rosenkäferlarve (Polisia cuprea Fbr.) Bacillus cellulosam fermentans n. sp.* Die Nahrung dieser gewöhnlich in Haufen der roten Waldameise lebenden Larve besteht hauptsächlich aus den diese Haufen zusammensetzenden cellulosereichen Fichten- u. Kiefernadeln. Bei der Verdauung spielt der voluminöse Dickdarm die Hauptrolle. Er ist besonders reich an sich lebhaft vermehrenden Mikroorganismen. Das Bakterienngemisch vergärt reine Cellulose u. das Substrat des Ameisenhaufens Holz nur nach vorheriger Entfernung der Gerbsäure. Das aus diesem Gemisch isolierte cellulosevergärende Bakterium wird als neue Art betrachtet u. mit obigem Namen belegt. Zwischen den Temp., bei denen Wachstum der Larven stattfindet, u. denen, bei welchem der Mikrobe Cellulose vergärt, besteht enger Zusammenhang, so daß die Fähigkeit der Larve zur Verdauung von Cellulose u. die vitale Bedeutung derselben für sie gesichert erscheint. 2 Larven blieben bei ausschließlicher Fütterung mit Filtrierpapier > 1/2 Jahr am Leben, was für direkten Nährwert der Celluloseabbauprod. spricht. Der Bacillus findet sich auch stets im Substrat des Ameisenhaufens, wird daher den jungen Larven mit der Nahrung zugeführt u. ermöglicht ihnen die Ausnutzung derselben. Im Ameisenhaufen erfolgt die Zers. des cellulosehaltigen Substrats nur langsam, im Dickdarm der Larve unter günstigeren Bedingungen beschleunigt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 67. 297—30. 1 Tafel. Greifswald, Univ.) SPIEGEL.

A. Osterwalder, *Die Zersetzung von Äpfelsäure durch verschiedene aus Obst- und Traubenweinen gewonnene Saccharomycesarten und Rassen*. In sterilisierten Obst- u. Traubensäften, die in nur mit Watte u. Papierhauben verschlossenen Flaschen der Gärung durch Reinhefen überlassen blieben, stellte sich nach dieser eine nach Hefeart oder Rasse der Gattung *Saccharomyces* mehr oder weniger starke Hefevermehrung ein, so daß aus dem Hefedepot die sprossende Hefe oft in Form größerer Gebilde herauswuchs. Diese Hefeneubildung dauert bei ca. 15° jahrelang an u. ist offenbar durch den reichlichen Luftzutritt u. das allmähliche Schwindens des A. veranlaßt. In solchen Weinen stellte sich dann mit wenigen Ausnahmen, meist im 2.

u. 3. Jahr ein mehr oder weniger starker Säurerückgang ein, wobei die Weinsäure nicht oder nur ganz unbedeutend in Mitleidenschaft gezogen, offenbar also die Äpfelsäure zers. wird. Die Fähigkeit, Äpfelsäure zu zersetzen, ist bei den einzelnen Hefearten u. -rassen ungleich, kann als konstantes physiol. Merkmal einzelner Hefearten gelten; ein Zusammenhang mit Form oder Größe der Zellen oder mit der Gärkraft ließ sich nicht nachweisen. Im Gegensatz zu dem biolog. Abbau der Äpfelsäure durch Bakterien, mit dem der Säurerückgang durch Hefen sonst große Ähnlichkeit zeigt, wird bei diesem keine Milchsäure gebildet, die Äpfelsäure nach Ansicht des Vf. vielmehr als C-Quelle zum Wachstum der jungen Hefezellen verwendet, entweder zum direkten Aufbau der Zellsubstanz oder mehr als Atmungsmaterial zur Gewinnung von Energie. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 67. 289—96. Wädenswil, Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst- u. Wein- u. Gartenbau.) SPIEGEL.

E. Aubel, L. Genevois und J. Salabartan, Bemerkungen über die Kultur einer Hefe in synthetischem Nährboden. Die Hefe von CRAMANT gedeiht auch mit Glucose, mit Milchsäure u. mit Brenztraubensäure als C-Quelle sowohl in Ggw. wie — wenn auch langsamer u. schwieriger — in Abwesenheit von O₂. In beiden Fällen entsteht mit Glucose außer Alkohol Milchsäure (sehr wenig) u. Brenztraubensäure. Die Menge der beiden erstgenannten Stoffe steigt bei sinkendem O-Zutritt, die des letztgenannten wird geringer. Die entstandene Milchsäure wird, besonders bei Luftzutritt, wahrscheinlich wieder zu Zucker kondensiert. Die synthet. Vorgänge bei der Hefe scheinen sich nicht wesentlich von denen bei *Bacterium coli* (AUBEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 571; C. 1926. I. 2930) zu unterscheiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 989 bis 91.) HAHN.

F. F. Sherwood und E. I. Fulmer, Der Einfluß der Temperatur auf das Wachstum der Bierhefe in verschiedenen Medien. Da von verschiedenen früheren Forschern festgestellt wurde, daß die Bierhefe je nach dem Medium, in dem sie wuchs, auch bei ganz verschiedenen Temp. ein optimales Wachstum aufwies, untersuchte der Vf. die optimalen Bedingungen, die für das Wachstum der Hefe in der künstlichen Nährsg. „E.“ u. in der Würze bei Ggw. verschiedener Konz. NH₄Cl erforderlich sind. Die Lsg. „E.“ enthält außer NH₄Cl noch K₂HPO₄, CaCl₂, CaCO₃ u. Zucker. Bei 42° konnte sowohl in der Nährsg., wie in der Bierwürze das beste Wachstum festgestellt werden. Das NH₄Cl wirkt hier anscheinend als Temp.-Puffer. Für NH₄Cl wie für die anderen Salze der Nährsg. werden die optimalen Konz. bestimmt. Ferner werden die Wachstumsverhältnisse der Hefe bei Abwesenheit von NH₄Cl untersucht, woraus deutlich der Temp.-puffernde Einfluß dieses Salzes hervorgeht. Die optimale Wachstumstemp. liegt infolgedessen auch beträchtlich niedriger. Im Anschluß an diese experimentellen Daten macht Vf. den Vers., diese auch rechner. zu erfassen. (Journ. Physical Chem. 30. 738—56. Ames, Chemistry Dept., Lab. of Biophys. Chemistry.) HA.

E₅. Tierphysiologie.

L. Haberlandt, Über ein Hormon der Herzbewegung. IV. Mitt. *Versuche mit alkoholischen Froschherzextrakten.* (Vgl. Ztschr. f. Biologie 84. 143; C. 1926. I. 2213.) Vf. untersuchte alkohol. Extrakte aus verschiedenen Abschnitten des Froschherzens. Der früher nachgewiesene, im Sinusteil u. der Kammerbasis bzw. im Atrioventrikulärtrichter sich bildende Erregungsstoff, der als Hormon der Herzbewegung zu betrachten ist, löst sich (zumindest teilweise) in A. Diese Reizsubstanz ist also jedenfalls kein Eiweißkörper; sie ist hitzebeständig, was für Hormone charakterist. ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 212. 587—600. Innsbruck, Univ.) WOLFF.

Robert E. Mark und Albert Stradal, Hyperthyreoidisationsversuche an Hunden. IV. Mitt. *Wirkung von jodarmen Schilddrüsenpräparaten.* (III. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 211. 523; C. 1926. I. 2715.) Perorale wie subcutane Gaben großer Mengen eines fast jodfreien Schilddrüsenpräparates (*Thyreoglandol*) bedingte kein Auftreten

von voller Hyperthyreoidisation, während gleiche Mengen von *Thyreoides sicca* stärkste Wrkgg. zeigten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 212. 486—500. Wien, Physiol. Inst.)

WOLFF.

Lester R. Dragstedt und A. C. Sudan, *Studien über die Pathogenese der Tetanie*. V. *Die Verhütung und Bekämpfung der Parathyroidtetanie durch Calciumlactat*. (Vgl. DRAGSTEDT u. PEACOCK, Amer. Journ. Physiol. 64. 424; C. 1923. III. 577.) Erwachsene Hunde konnten nach völliger Thyroparathyroidektomie durch Verfütterung von Ca-Lactat in gutem Zustande erhalten werden. Bei 1,8—4,4 g des Salzes pro kg Körpergewicht u. Tag blieben die Tiere frei von Tetanie, nach 5—11 Wochen auch ohne weitere Ca-Zufuhr. Bei einem 6 Wochen alten Hunde waren hierzu 6—12 g pro kg erforderlich. Auch bei trächtigen Hündinnen gelang die Erhaltung u. Freihaltung von Tetanie nach der Operation, während des letzten Teiles der Trächtigkeit u. unmittelbar nach dem Wurf waren dazu aber weit größere Mengen Ca erforderlich als in früheren Perioden. 500—1500 cem *Milch* täglich konnten bei erwachsenen Hunden die postoperative Tetanie nicht verhindern noch das Leben erhalten, bei einem jungen Hunde noch weniger. 1500—2900 cem verhinderten sie nicht in Schwangerschaft u. Lactation. Ihr bessernder Effekt ist wahrscheinlich mehr dem Lactose- als dem Ca-Gehalt zuzuschreiben. (Amer. Journ. Physiol. 77. 296—306.) SPIEGEL.

Lester R. Dragstedt und A. C. Sudan, *Studien über die Pathogenese der Tetanie*. VI. *Die Verhütung und Bekämpfung der Parathyroidtetanie durch Strontium*. (V. vgl. vorst. Ref.) Zur Vermeidung der Tetanie bei den operierten Hunden waren von Sr-Lactat 1,0—1,5 g pro kg täglich erforderlich. Das Leben erwachsener Hunde nach vollständiger Entfernung der Schild- u. Nebenschilddrüsen konnte dadurch um wenigstens 24 Tage verlängert werden. Die Lebensverlängerung gelingt schwerer als durch das Ca-Salz, vielleicht infolge der starken Reizwrkg., die das Sr-Salz auf die Darmschleimhaut ausübt. Die Tetanie kann auch wiederholt durch intravenöse Injektion großer Mengen Ringerlsg., in der CaCl_2 durch SrCl_2 ersetzt ist, aufgehoben, u. bei mehrmals täglich wiederholter derartiger Injektion kann das Leben um wenigstens 18 Tage verlängert werden. (Amer. Journ. Physiol. 77. 307—13.) SPIEGEL.

Lester R. Dragstedt und A. C. Sudan, *Studien über die Pathogenese der Tetanie*. VII. *Die Verhütung und Bekämpfung der Parathyroidtetanie durch die orale Verabreichung von Kaolin*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Mengen Kaolin von 50—200 g wurden zur Verhütung der Tetanie u. zur Erhaltung des Lebens nach der Operation wirksam befunden. Die Wrkg. wird der Adsorption von tox. Prodd. des Bakterienwachstums u. dem damit verknüpften Überwiegen einer acidur. Darmflora zugeschrieben, würde danach für die Auffassung der Tetanie als einer Intoxikation sprechen, deren Gifte bei nichtträchtigen Tieren hauptsächlich im Darmkanal als Prodd. von Bakterienproteolyse entstehen. (Amer. Journ. Physiol. 77. 314—20.) SPIEGEL.

Lester R. Dragstedt und A. C. Sudan, *Studien über die Pathogenese der Tetanie*. VIII. *Der Einfluß der Guanidinvergiftung auf das Blutcalcium parathyroidektomierter Hunde*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Bei solchen Hunden ist, wenn sie mehrere Monate tetaniefrei gehalten wurden, im Gefolge von akuter oder chron. Guanidinvergiftung keine deutliche Abnahme der Ca-Konz. im Blutserum festzustellen. (Amer. Journ. Physiol. 77. 321—25. Chicago, Northwestern Univ. med. school.) SPIEGEL.

Hermann Vollmer, *Die Bedeutung der inneren Sekretion für die Entstehung der Rachitis*. Übersichtsreferat. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1994—95. 1925. Charlottenburg, Kaiserin Augusta Viktoria-Haus.) FRANK.

J. H. Cascao de Ancaes, *Insulin, Pituitrin und Magensekretion*. Insulin u. Pituitrin erhöhten in einer Anzahl von Fällen den Gehalt des Magensaftes an freier HCl, u. zwar vor der Appetitsteigerung. (C. r. soc. de biologie 95. 313—15. Lissabon, Medizin. Fakultät.) SPIEGEL.

Fernando da Fonseca, I. *Wasserstoffwechsel und Insulin*. II. *Ödeme und Insulin*. Die Verss. ergaben keine Retention des W. nach Insulin, in gewissen Fällen gesteigerter Hydrophilie der Gewebe scheint es sogar die Harnabscheidung zu fördern. (C. r. soc. de biologie 95. 339—42. 343—44. Lissabon, 2. Medizin. Klinik der Fakultät.) SP.

Charles Spencer Williamson und **Harold N. Ets**, *Der Einfluß des Alters auf das Hämoglobin der Ratte*. Der Einfluß des Alters auf den Hämoglobingehalt des Blutes zeigt sich bei der Ratte ähnlich wie beim Menschen. (Amer. Journ. Physiol. 77. 480—82. Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Christen Lundsgaard und **Svend Aage Holbøll**, *Untersuchungen über die Verteilung einiger Nichtelektrolyte auf Blutkörperchen und Plasma des Menschenblutes*. Aceton, Harnstoff, Galactose, Fructose verteilen sich zwischen Blutkörperchen u. Plasma im Verhältnis ca. 70:100. (Biochem. Ztschr. 173. 269—74. Kopenhagen, Med. Klinik.) MEIER.

A. von Beznák, *Vergleichende Untersuchungen über die Hämolyseresistenz von roten Blutkörperchen von normalen und beriberikranken Tauben gegenüber Saponin und Kobragift*. Vf. untersuchte bei der experimentell an Tauben erzeugten Beriberi die Hämolyseempfindlichkeit der roten Blutkörperchen gegenüber Saponin u. Kobragift u. fand, daß die Hämolyseresistenz der erkrankten Tiere in bezug auf Saponin geringer war als die von normalen. Bei Calciumzugaben wird bei normalen wie auch bei beriberikranken Tieren die Blutkörperchenresistenz gesteigert, so daß die bei der Beriberi beobachtete Resistenzabnahme nicht von dem vermehrten Calciumgehalt des Blutes, sondern von dem Cholesteringehalt der Blutkörperchen abhängt, der ja bei der Beriberi erhöht ist. Bezüglich der Hämolyseempfindlichkeit gegenüber Kobragift wurde weder mit noch ohne Komplement (Meerschweinchenserum) ein konstanter Unterschied zwischen n. u. Beriberiblutkörperchen festgestellt. Dieses Verh. bei der Beriberi spricht für einen verschiedenen Mechanismus der Saponin- u. Kobrahämolyse. (PLÜGERS Arch. d. Physiol. 212. 246—52. Debrecen, Physiol. Inst.) HIRSCH-KAUFFM.

Lillian E. Baker und **Alexis Carrel**, *Die Wirkung von Aminosäuren und dialysierbaren Komponenten des embryonalen Saftes auf die Vervielfältigung der Fibroblasten*. Die im Serum oder in einem künstlichen Gemisch enthaltenen Aminosäuren ermöglichen keine Volumvermehrung von Fibroblastenkolonien. Ebenso wenig ist dies bei dem Ultrafiltrat des Embryonalsaftes der Fall, das wohl die Wanderung der Zellen, vielleicht auch ihre Vermehrung anzuregen, aber keine Vermehrung der Masse herbeizuführen vermag. Durch Dialyse erleidet der Saft eine Verringerung seiner Wirksamkeit, die aber nach den verschieden varierten Verss. nicht der Abgabe von Aminosäuren an das Dialysat, sondern einer teilweisen Denaturierung der Eiweißstoffe zuzuschreiben ist. Die durch Spaltung des Saftes mittels Trypsin oder Säure erhaltenen Aminosäuren führten auch zu keiner Steigerung des Wachstums der Fibroblasten, sondern wirkten meist tox. auf sie. (C. r. soc. de biologie 95. 260—62. New York, ROCKEFELLER Inst.) SPIEGEL.

Rudolf Mond und **Hans Netter**, *Über den Zustand des Calciums im Serum*. Nach Leitfähigkeitsmessungen an elektrodialysiertem Rinderserum ist übersätt. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ionisiert; diese Lsgg. sind äußerst stabil. Ausschüttelungsverss. mit Bodenkörper geben über das Verh. der Ausscheidung aus eiweiß- u. glykokollhaltigen Lsgg. im Vergleich zu wss. Lsgg. Aufschluß. Eiweiß schützt unverhältnismäßig stärker als Glykokoll. Ausscheidungsverss. im Serum zeigten prinzipiell das gleiche Bild wie in Eiweißlsgg. Vollständig eiweißfreies Ultrafiltrat besitzt noch eine deutliche, aber sehr schwache Schutzwrkg. Zur Erklärung der stabilen Übersättigungserscheinungen wird angenommen, daß durch die nachweisbare Adsorption des Eiweißes an die Oberfläche des Bodenkörpers der Eintritt der Ionen in das Krystallgitter verhindert u. dadurch eine Ausscheidung vermieden wird. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 212. 558—68. Kiel, Physiol. Inst.) WOLFF.

Robert F. Loeb, *Die Wirkung von reinen Eiweißlösungen und Blutserum auf das Diffusionsvermögen von Calcium*. Unter Mitarbeit von **Emily G. Nichols**. In Lsgg. von krystallin. Eieralbumin, Serumglobulin u. menschlichem Blutserum zeigte sich bei $p_H = 7,4$ die molare Ca-Konz. innerhalb der Membran stets größer als in der Außenfl., wobei das Verhältnis beider direkt mit der Eiweißkonz. wechselte. Auf der sauren Seite vom isoelekt. Punkte kehrte sich in allen Fällen das Verhältnis um, d. h. es wurde die Außenkonz. größer als die Innenkonz. All dies entspricht den Donnan'schen Membrangleichgewichtsregeln, u. die Gleichgewichtswerte erscheinen nur etwas modifiziert, wahrscheinlich durch B. von komplexen Ca-Eiweißionen. (Journ. Gen. Physiol. 8. 451—61. New York, Columbia Univ.; Presbyterian Hosp.) SPIEGEL.

M. Doyon und **J. Vial**, *Antikoagulierende Stoffe aus Geweben. Aktive phosphorfreie Stoffe aus den Mesenterialganglien. Benutzung des Frosches*. Die Mesenterialganglien des Rindes eignen sich besonders gut zur Gewinnung einer auf das Blut in vitro sehr stark wirkenden *Nucleinsäure* u. geben auch durch Autolyse in Ggw. von Chlf. eine besonders wirksame, P-freie, gerinnungswidrige Substanz. Sie ist N-haltig, hat stark saure Rk. gegen Lackmus, ist wl. in W., leichter l. in alkal. Lsgg., gibt schwache, aber deutliche Biuretrk. Bei Hunden u. Fröschen macht die Injektion dieser Substanz in eine Vene bzw. in den Rückenlymphsack das Blut ungerinnbar. (C. r. soc. de biologie 95. 266—67.) SPIEGEL.

Elisabeth Rannenber, *Die Schwankungen der Wasserstoffionenkonzentration des Harns im Verlaufe eines Tages*. p_H des n. Harns schwankt während eines Tages zwischen 7,96 u. 4,98; der Harn reagiert also auch bei gewöhnlicher Diät häufig alkalischer als das Blut. Der Harn- p_H zeigt im Verlaufe eines Tages 2 Erhebungen (morgens u. nachmittags). Bei mehrtägiger Fleisch- bzw. Fleisch-Fettdiät u. bei mehrtägigem Hungern fehlen diese p_H -Schwankungen; Erklärung hierfür fehlt. Die erwähnten Gipfel werden auf HCl-Sekretion zurückgeführt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 212. 601—41. Münster, Physiol. Inst.) WOLFF.

Emil Abderhalden und **Ernst Gellhorn**, *Vergleichende Versuche über die Wirkung von l- und d-Adrenalin auf den Gaswechsel von Organen in verschiedenem Zustande*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 210. 462; C. 1926. I. 1433.) Am quergestreiften Muskel wird durch l- u. d-Adrenalin nur in relativ hohen Konz. (bis 1:50000) eine Steigerung des O₂-Verbrauches herbeigeführt. Am zerkleinerten Muskelgewebe wird schon durch wesentlich geringere Konz. der O₂-Verbrauch erhöht, weil die am intakten Muskel vorhandenen Permeabilitätshemmungen wegfallen. Am intakten wie am zerkleinerten Muskel fehlt ein Unterschied zwischen d- u. l-Adrenalin bzgl. ihrer Wrkg. auf den Gaswechsel. An der Muskulatur des Magens u. des Herzens wird ebenfalls der O₂-Verbrauch durch Adrenalin gesteigert, doch ist die Wirksamkeit der l- hier größer als die der d-Form. Zerkleinertes Magengewebe ist gegenüber Adrenalin relativ unempfindlich. Auch an der Leber wird durch Adrenalin eine Atmungssteigerung hervorgerufen, wobei l-Adrenalin begünstigt wird; in gleichem Ausmaße auch an zerkleinertem Lebergewebe. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 212. 523—34. Halle, Univ.) WOLFF.

O. Kauffmann-Cosla und **Jean Roche**, *Über die Stickstoff- und Kohlensäure-assimilation aus verschiedenen eiweißhaltigen zur Erhaltung geeigneten Nahrungsmitteln (Casein, Weissei, Getreideeiweiß) durch das ausgewachsene Tier*. Hunde erhielten zu einer an Mineralstoffen u. Vitaminen ausreichenden, aber fast N-freien Kost die genannten Eiweißstoffe zugelegt mit folgendem Ergebnis: 1. C i m H a r n wird vermehrt durch Casein (I), mehr noch durch Weissei (II), bleibt fast n. bei Weizeneiweiß (III). — 2. N i m H a r n. Die N-Bilanz, die in allen Fällen positiv wird, ist günstiger bei I als bei III u. II. — Der K o e f f i z i e n t C/N erreicht einen hohen Wert, einen Verlust an nichtoxydiertem C anzeigend, bei I, mehr noch bei III, während er bei II niedriger bleibt. Es zeigt sich hierin Parallelismus zum energet. Wert. (C. r. soc. de biologie 95. 349—51. Straßburg, Fac. de méd.) SPIEGEL.

O. Kauffmann-Cosla und Jean Roche, *Der Einfluß der Art der eiweißhaltigen Ernährung auf die Calciumausscheidung.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Berechnung der Ca-Bilanz bei den vorstehend geschilderten Verss. ergab sie in Parallelismus zu der des Harn-C, also um so ungünstiger, je weniger vollständig die Ausnutzung des Eiweißes ist. (C. r. soc. de biologie **95**. 351—52. Straßburg, Fac. de méd.) SPIEGEL.

Gerald J. Cox und William C. Rose, *Können Purine, Kreatinin oder Kreatin das Histidin in der Ernährung zu Wachstumszwecken ersetzen?* Weder Adenin noch Guanidin noch Kreatinin oder Kreatin noch Mischungen dieser Stoffe sind hierzu imstande, die Purinsynthese aus Histidin u. tier. Organismus muß daher irreversibel sein. (Journ. Biol. Chem. **68**. 769—80. Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Gerald J. Cox und William C. Rose, *Die Verwertbarkeit synthetischer Imidazole zur Ergänzung von histidinerangelnden Nahrungen.* Die zu prüfenden Stoffe wurden einer Grundkost zugefügt, die im übrigen den N in Form von völlig hydrolysierten u. durch Fällung mit Ag_2SO_4 u. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ von der Hauptmenge des Histidins befreitem Casein enthielt. Bei Verss. an Ratten zeigte der Zusatz von Imidazol, 4-Methylimidazol, 4-Oxymethylimidazol, 4-Imidazolformaldehyd, 4-Imidazolcarbonsäure, 4-Imidazol essigsäure, β -4-Imidazolpropionsäure u. β -4-Imidazolacrylsäure zu 1—2 Äquivalenten keine Förderung des Wachstums oder Ausgleich des durch den Histidinmangel bedingten Gewichtsverlustes. Dagegen bewirkte Zusatz von *d,l*- β -4-Imidazolmilchsäure sofortiges Wiedereinsetzen des Wachstums, das etwas langsamer als bei der äquivalenten Menge Histidin verlief. Wahrscheinlich wird diese Säure durch die Zellen in Histidin verwandelt.

4-Imidazolessigsäure wurde an Stelle der erwarteten Imidazolbrenztraubensäure bei der Kondensation von 4-Cyanmethylimidazol mit Oxalsäureester u. folgender Verseifung erhalten, F. 223° (unkorr.). — β -4-Imidazolacrylsäure (Urocaninsäure) wurde auf Grund einer Angabe von BARGER u. EWINS (Journ. Chem. Soc. London **99**. 2336; C. **1912**. I. 580) durch Einw. von $N(\text{CH}_3)_3$ auf *d,l*- α -Chlor- β -4-imidazolpropionsäure auf 2 Wegen hergestellt, F. 225—227° bzw. 228—231° (unkorr.), 234 bis 235° im Block MAQUENNE. — *d,l*- β -4-Imidazolmilchsäure, aus α -Chlor- β -4-imidazolpropionsäure mit Ag_2CO_3 , F. 221° (unkorr.). (Journ. Biol. Chem. **68**. 781—99. Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Jan Zabinski, *Beobachtungen bei der Zucht von Schaben mit künstlicher Ernährung.* Larven der *Periplaneta orientalis* wurden auf verschiedene Weise ernährt, u. zwar 1. ohne Vitamine, 2. ausschließlich mit Gelatine u. 3. mit gewöhnlicher Kost. Bei vitaminfreier Kost oder ausschließlicher Ernährung mit Gelatine wurde 3 Monate lang n. Wachstum der Tiere beobachtet. (C. r. soc. de biologie **94**. 545—48.) HIRSCH-K.

Georges Mouriquand, *Gibt es ein Vitamin gegen Pellagra?* Unterss. an Meer-schweinchen ergaben, daß die Maisschalen kein Pellagra verhinderndes Vitamin enthalten. Bekanntlich erkrankt die arme Bevölkerung Rumäniens u. Bulgariens trotz Genusses von Vollmais an Pellagra. (C. r. soc. de biologie **94**. 498—99.) HIRSCH-K.

H. C. Sherman und M. L. Cammack, *Quantitative Studie über die Vitamin-A-Speicherung.* Die Speicherung des Vitamins A bei Ratten hängt von dem Angebot einer Vitamin A-reichen Nahrung ab. Eine direkte Proportion zwischen Angebot u. Speicherung besteht jedoch nicht, sondern anfangs erfolgt ein schneller Anstieg der Speicherkurve; das Maximum wird jedoch nur langsam erreicht. Beigaben von Lebertran zu einer an u. für sich ausreichenden Kost begünstigt die Vitamin A-Speicherung im Körper. Bei gleichen Bedingungen für die Speicherung gaben 6 Monate alte Ratten die besten Resultate. (Journ. Biol. Chem. **68**. 69—74. New York, Columbia-Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Alfred F. Hess, Mildred Weinstock und Elizabeth Sherman, *Der antirachitische Wert von bestrahltem Cholesterin und Phytosterin.* V. Chemische und biologische Veränderungen. (IV. vgl. S. 255.) Reines Cholesterin u. anhydriertes Cholesterin können

durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht antirachit. Eigenschaften erhalten, wodurch erwiesen ist, daß das *Sterin* aktiviert wird. Die wss. Filtrate des bestrahlten Cholesterins sind inakt. *Cholesterinacetat*, ein ungesätt. Ester des Cholesterins, zeigte nach der Bestrahlung ebenfalls antirachit. Wrkg. Diese Tatsache muß als neuer Beweis für die wichtige Rolle der Doppelbindung bei der Bestrahlung angesehen werden. Bestrahltes *Cholesterin* konnte die hämolyt. Wrkg. des *Digitonin* stärker verhindern als nicht bestrahltes *Sterin*. Jedoch geht diese hemmende Eigenschaft des Cholesterins durch zu lange Bestrahlung verloren. (Journ. Biol. Chem. 67. 413—23. New York, Columbia-Univ.)
HIRSCH-KAUFFMANN.

B. Vászrhelyi, *Untersuchung über Gewebsatmung bei Mangel an Vitamin B*. Die Abnahme der Gewebsatmung, die bei Mangel an Vitamin B mit Sinken der Wärme-produktion einhergeht, wird mittels direkter Gaswechselverss. an überlebenden Muskeln im Barcroftschen App. studiert. Eine Verminderung des „Lösungsfaktors“ (MEYERHOFFS „*Atmungskörper*“) oder des unl. „Strukturfaktors“ in den Muskeln von Beriberitauen konnte nicht beobachtet werden. Daher besteht die alte Anschauung des Vf. zu Recht, daß das Sinken des Sauerstoffverbrauches bei Mangel an Vitamin B auf einer Abnahme des stoffwechselsteigernden Thyreoideahormons („*Thyreioideafaktor*“) beruht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 212. 239—45. Debreceen, Physiol. Inst.) Hl.-KA.

X. Chahovitch, *Der Stoffwechselquotient bei der B-Avitaminose*. Bei der B-Avitaminose der Hühner ist der Grundumsatz u. der Leistungszuwachs vermindert u. zwar der letztere in stärkerem Maße. Daraus folgt eine Verringerung des Stoffwechselquotienten. (Cr. r. soc. de biologie 94. 227—29.)
HIRSCH-KAUFFMANN.

E. B. Hart, H. Steenbock, C. A. Elvehjem, H. Scott und G. C. Humphrey, *Der Einfluß diätetischer Faktoren auf den Kalkstoffwechsel. VII. Die Wirkung des Sonnenlichtes auf die Kalkbilanz bei Milchkühen*. (VI. vgl. S. 911.) Die antirachit. Wrkg. der Sonne im Sommer reicht anscheinend bei stark milchenden Kühen zur Aufrechterhaltung der Kalkbilanz nicht aus. Die Quarzquecksilberlampe erweist sich in dieser Beziehung viel wirksamer. Bei reichlich milchenden Kühen ist das Kalkangebot in der Sommerfütterung u. auch in der Winterfütterung zu gering, so daß eine Beigabe des antirachit. Faktors, besonders zum Winterfutter wünschenswert ist. (Journ. Biol. Chem. 67. 371—83. Madison, Univ. Wisconsin.)
HIRSCH-KAUFFMANN.

J. S. Mc Hargue, *Weiterer Beweis, daß geringe Mengen von Kupfer, Mangan und Zink Faktoren im tierischen Stoffwechsel sind*. (Vgl. Ind. and Engin. Chem. 18. 172; C. 1926. I. 3098.) In besonders konstruierten Käfigen gehaltene Ratten wurden teils nur mit einer synthet. Kost, teils mit dieser unter Zulage von Mn, bezw. von Cu + Zn, teils von allen 3 Metallen in Form von Mn-Peptonat, CuSO_4 u. Zn-Lactat ernährt. Aus den beobachteten Gewichtszunahmen u. den Analysen der schließlich getöteten Tiere schließt Vf., daß Verbb. des Mn, deutlicher noch die des Cu u. Zn auch im tier. Stoffwechsel wichtige biolog. Funktionen haben. Die in der Natur in grünen Blättern, Samen reifer Pflanzen u. lebenswichtigen Organen der Tiere vorkommenden Verbb. dürften noch weit aktiver sein als die krystallin. Salze dieser Metalle. (Amer. Journ. Physiol. 77. 245—55. Lexington, Kentucky Agric. Exp. Stat.)
SPIEGEL.

Oskar Baudisch und Lars A. Welo, *Chemische und physikalische Studien zum Mineral-, insbesondere zum Eiweißstoffwechsel. I. Über das Altern von natürlichen Mineralquellen*. Der Inhalt ist bereits referiert (vgl. Journ. Biol. Chem. 64. 753. 770; C. 1926. I. 321. 322). — II. *Über katalytisch aktives und inaktives Eisenoxyd Fe_2O_3* . Auch über die hier geschilderten Forschungen u. Ansichten ist schon nach anderen Quellen referiert. (Vgl. Chem.-Ztg. 49. 661; C. 1925. II. 1580. Philos. Magazine [6] 50. 399; C. 1925. II. 2041.) — III. *Über die biologische und therapeutische Auswertung der gemachten experimentellen Ergebnisse*. Die wichtigsten Kräfte für B. akt., labiler, vitaminähnlicher Verbb. sind strahlende Energie u. Magnetismus, das wichtigste Gesetz für diese B. ist die Wernersche Koordinationslehre. Die mit pflanzlicher Nahrung zugeführten Mineral-

salze können mit den in frischen Mineralwässern vorhandenen verglichen werden. Die Metalle sind mit organ. oder anorgan. Resten in einer derartigen „ausgezeichneten“ räumlichen Anordnung, daß sie vom Organismus leicht resorbiert u. mit Hilfe des Blutes den verschiedenen Stellen des Körpers zugeführt werden können. Durch Einfluß des Lichtes können aber außerdem noch Umgruppierungen der Atome u. Moll. um das Zentralmetallatom im Blutserum selbst stattfinden, was die Mineralsalzwirkg. unter Umständen noch erhöht, so daß sich die heilende Wrkg. des Lichtes mit derjenigen der Mineralsalzwirkg. vereinigt u. verstärkt. An den Prozessen im Erdinnern, durch die die Mineralsalze der Heilquellen in einen besonderen akt. Molekularzustand gebracht werden, dürften vermutlich radioakt. Kräfte beteiligt sein. (Naturwissenschaften 13. 749—55. 1925. New York, ROCKEFELLER-Inst. f. med. Forsch.) SPI.

S. J. Przylecki, *Die Zersetzung der Harnsäure bei den Vertebraten. II. Die Verteilung der Urease und des Harnstoff synthetisierenden Fermentes bei den verschiedenen Klassen.* Fische, Amphibien u. Säugetiere bauen Harnstoff ausschließlich über das *Allantoin* ab. Die „Sauropsiden“ (Fische u. Vögel) können Harnstoff nicht abbauen, können ihn aber nach dem Schema von WIENER (HOFMEISTERS Beiträge 2.) synthetisieren, ohne daß dabei die Rk. über das *Allantoin* geht. (Archives Internat. Physiologie 24. 317 bis 55. Poznan, Univ.) HESSE.

H. J. Deuel jr., S. S. Waddell und J. A. Mandel, *Tierische Calorimetrie.* 32. Mitt. *Das physiologische Verhalten von Glucosan.* Unter Mitarbeit von **James Evenden**. Glucosan, in Form des Handelsprod. *Salabrose* zu 30 g phlorrhizinisierten oder n. hungernden Hunden gegeben, führte keine Zunahme des respirator. Quotienten herbei. Auch war kein Anzeichen einer Umwandlung in Glucose oder Glykogen aufzufinden. Einige Glucosanpräparate verursachten Durchfall, wobei große Mengen unveränderten Glucosans mit dem Kot abgingen. Dies war aber auch ohne Durchfall der Fall. Nach intraperitonealer oder subcutaner Injektion bei n. Tieren wurde das Glucosan fast quantitativ im Harn wiedergefunden. Die Best. erfolgte durch die Zunahme der Glucose nach Spaltung mit 5%ig. HCl; 10% des so gefundenen Wertes wurden in Abzug gebracht. (Journ. Biol. Chem. 68. 801—20. New York, Cornell Univ. med. coll.; New York Univ.; Bellevue Hosp. med. coll.) SPIEGEL.

Weston A. Price, *Der Zusammenhang von Licht zu Leben und Gesundheit.* Sammelbericht über die Zusammenhänge zwischen Licht einerseits u. Leben u. Gesundheit andererseits, Einfluß des Lichtes auf Wirksamkeit von Chlorophyll u. Hämoglobin, Kalkhaushalt u. Kalkmetabolismus, Aktivierung von Lebertran durch ultraviolette Strahlen usw. (Ind. and Engin. Chem. 18. 679—85. Cleveland [Ohio].) GRIMME.

Laurence Irving, *Die Beziehung der Löslichkeit zur Absorption von Calciumsalzen durch den Darm.* (Vgl. S. 783.) Die Versuchsergebnisse bestätigen die Ansicht, daß die Resorption von Ca durch die Löslichkeitsverhältnisse im Darm stark beeinflußt wird. Unter sonst gleichen Bedingungen verläuft sie bei den benutzten Salzen in folgender Reihe: Saures Acetat > neutrales Chlorid > saures Citrat > saures Lactat. (Journ. Biol. Chem. 68. 513—20. Stanford Univ. [California].) SPIEGEL.

Frida Hansen und Bernhard Kamm, *Zur Biochemie der Glycerinbehandlung der Nephrolithiasis.* Die Wrkg. des *Glycerins* auf die Ausscheidung von Nierensteinen wird in der geringeren Sedimentierungsgeschwindigkeit von Steinpulver, bedingt durch das höhere spezif. Gew., gesehen, vielleicht kommt auch die Lsg. des Ca-Oxalat u. Phosphat der Steine, die in Glycerin weit mehr l. sind als in W., mit in Frage. (Biochem. Ztschr. 173. 327—33. Basel, Physiol. chem. Inst.) MEIER.

M. Wolf und V. Arnovljévitch, *Die Ausscheidungskurve des Tetrachlorphthaleins gemäß der Art der Leberverletzung.* (C. r. soc. de. biologie 95. 354—56. Straßburg, Clin. médic. A.) SPIEGEL.

Alma Hiller, *Der Einfluß von Histamin auf das Säure-Basengleichgewicht.* Nach Injektion von 1—3 mg Histamin pro kg bei Hunden sank CO_2 im Plasma um 5 bis

16,5 Vol.-%, pH um 0,05—0,20. Im Harn stieg pH von n. 5,4—6,9 auf 7,1—8,0. (Journ. Biol. Chem. 63. 833—46. New York, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Alma Hiller, *Der Einfluß von Histamin auf den Eiweißzerfall*. (Vgl. vorst. Ref.) Injektion von 1—8 mg Histamin pro kg hat bei hungernden Hunden eine Steigerung des Zerfalls von Körpereweiß zur Folge, die mehrere Stdn. dauert u. in der Intensität der Höhe der Histamingabe proportional ist. Diese Wrkg. ähnelt derjenigen der Injektion von WHIPPLES Proteose aus Darmschlingen u. derjenigen, die bei verschiedenen anderen akuten Vergiftungsformen auftritt. (Journ. Biol. Chem. 68. 847—64. New York, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Guy W. Clark und **Alfred A. de Lorimier**, *Die Wirkungen des Kaffeeins und Theobromins auf die Bildung und Ausscheidung der Harnsäure*. Sowohl Kaffein als Theobromin zeigen eine Tendenz zur Vermehrung der Harnsäurekonz. im Blute, aber nur nach jenem scheint eine vermehrte B. einzutreten, nach Theobromin lediglich die Ausscheidung vermindert zu werden. Wahrscheinlich sind die Vermehrungen nicht auf direkte Oxydation der Methylxanthine zurückzuführen. Fortgesetzte Zufuhr beider scheint die akt. Ausscheidung durch die Niere herabzusetzen. Zwischen der zugeführten Menge Kaffein oder Theobromin u. der Menge ausgeschiedener Harnsäure besteht keine Proportionalität; eine solche besteht unter n. Bedingungen zwischen der Menge ausgeschiedener Harnsäure u. der Harnmenge, nicht aber bei Diurese, die durch andere Mittel als Harnsäure selbst herbeigeführt wurden. (Amer. Journ. Physiol. 77. 491 bis 502. Berkeley, Univ. of California.) SPIEGEL.

Lisel Alius, *Über die Wirkung von Opiumpräparaten auf die motorische und sekretorische Funktion des Magens*. In Selbstvers. bewirkt Tinct. opii, 30 Tropfen per os, Suppositorien 0,05 g Op. pulverat geringe Herabsetzung der Acidität des Magensaftes u. der Nachsekretion, Pantoponinjektion, 0,02 g, deutliche Aciditätsverminderung u. Herabsetzung der Magenmotilität, die bei Tinct. u. Suppositorien eher gesteigert war. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 51. 91—97. Tübingen, Med. Poliklinik.) MEIER.

J. Gautrelet und **O. Vechiu**, *Myotische Wirkung des Formaldehyds auf die Pupille des Kaninchens. Ihr sympathischer Mechanismus*. Diese Wrkg., die beim Kaninchen nach Einflößung eines Tropfens Formollsg. in das Auge schnell auftritt u. > 1 Stde. anhält, fehlt bei Hund u. Katze. Sie wird bei jenem durch vorherige Anwendung von *Atropin* bis zu starker Mydriasis nicht verhindert u. durch nachträgliche Anwendung von *Adrenalin* nicht aufgehoben. Es scheint sich danach um Lähmung des sympath. Systems zu handeln. (C. r. soc. de biologie 95. 282—84.) SPIEGEL.

Fritz Lasch und **Alfred Perutz**, *Pharmakologische Untersuchungen über die Wirkung des Pyramidons auf das Genitale*. Pyramidon wirkt am isolierten Uterus der Ratte u. des Meerschweinchens tonusherabsetzend u. vermindert die Erregbarkeit des isolierten Samenstranges gegen Adrenalin u. Pilocarpin. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 150. 474—77. Wien, Biol. Abt. d. pharmakognost. Inst.) MEIER.

H. Th. Schreus, *Prinzipielles und Experimentelles zur Salvarsantherapie*. (Vgl. SCHREUS u. WIELER, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 45. 608; C. 1925. II. 745.) Wenn bei Injektion von schnell diffundierenden Vitalfarbstoffen durch eine einmalige Injektion einer bestimmten Dosis Färbung von bestimmter Intensität erzielt wird, kann durch Einverleibung derselben Menge in mehreren, kurze Zeit hintereinanderfolgenden Portionen die gleiche oder größere Intensität der Färbung erzielt werden, trotzdem die primäre Konz. im Blut kleiner ist. Für das Salvarsan wird daraus gefolgert, daß es, in gleicher Weise appliziert, eine größere Sättigung des Körpers erzielt werden kann unter Verminderung der primären Blutkonz. Als Beweis hierfür wird angeführt, daß eine Dosis, bei der auf einmal injiziert in 30% der Fälle Salvarsan bezw. die Abelinsche Rk. gebende Umwandlungsprodd. im Liquor gefunden werden, in Portionen injiziert dies in ca. 60% der Fälle hervorruft. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 150. 402—21. Düsseldorf, Hautklinik.) MEIER.

H. Th. Schreus und **H. Weisbecker**, *Über die Zusammenhänge von Oxydation, Diffusion und trypanozider Wirksamkeit von Salvarsanlösungen.* Bei Dialyse von Salvarsanlsgg. treten bei Neosalvarsan im Dialysat in gleicher Zeit die doppelte Menge an die Abelsche Rk. gebenden Stoffen auf als bei Neosilbersalvarsan, im Serum gel. ist ebenfalls die dialysierte Menge geringer. Die Wirksamkeit von Salvarsanlsgg. gegenüber Trypanosomen nimmt beim Stehen an der Luft bei Lsg. in W. oder physiol. Salzlsg. schneller zu als in Serum. Die Wirksamkeit der Dialysate ist doppelt so groß bei gleicher Intensität der Abelschen Rk. wie der Luft ausgesetzte Salvarsanlsgg. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 150. 478—88. Düsseldorf, Hautklinik.) MEIER.

E. S. Heronimus, *Die sterilisierende Wirkung des durch Serum entgifteten Salvarsans.* Durch Auflösen von Salvarsan in Serum + 0,9% NaCl-Lsg. (gleiche Mengen) wird die Toxicität stark herabgesetzt, die sterilisierende Wrkg. bei Spiroch. Duttoni infizierten Mäusen nicht erniedrigt, eher erhöht. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 150. 459—63. Moskau, Bakter. Inst. II. Reichsuniv.) MEIER.

Alfred Neddermeyer, *Über Beziehungen von Syphilis und Salvarsan zu dem Krankheitsbild der akuten gelben Leberatrophie.* (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 150. 423—32. Düsseldorf, Path. Inst.) MEIER.

S. F. Gomes da Costa, *Natürlicher und synthetischer Campher.* Der natürliche d-Campher zeigte in erregenden oder lähmenden Mengen keine Einw. auf die Herzfrequenz, der synthet. stets geringe Verminderung derselben. Am gesunden Herzen wirken beide bei lähmenden Dosen stets, in erregenden nur in $\frac{1}{5}$ der Fälle, der synthet. bewirkt außerdem eine kleine Erhöhung des Herztonus. Am durch lähmende Gaben von Pituitrin ermüdeten Herzen zeigten sich keine Unterschiede, ebensowenig bei Fehlen von Ca u. K. Für die Praxis wird nach allem das synthet. Prod. vorzuziehen sein. (C. r. soc. de biologie 95. 332—35. Lissabon, Medizin. Fakultät.) SPIEGEL.

S. F. Gomes da Costa, *Über den Einfluß der Veränderungen in Calcium- und Kaliumionen auf die Herzwirkungen des Pituitrins.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 94. 899; C. 1926. I. 3493.) Wiederholung der früheren Verss. am isolierten Froschherzen im Winter bestätigten die früheren Ergebnisse. Im April ergaben sich Abweichungen insofern, als die Ca-freie Ringer-Clarksche Lsg. mit Pituitrin zunächst durchaus akt. war, erst bei der 2. Perfusion fast u. bei der dritten ganz wirkungslos war, was auf höheren Ca-Gehalt der Körpersäfte in dieser Jahreszeit zurückzuführen sein dürfte. Wurde nach hinreichenden Perfusionen mit der Ca-freien Lsg. eine solche mit nur 0,0012% CaCl₂ verwendet, so trat deutliche Steigerung der Pituitrinempfindlichkeit ein, stärker als mit dem Ca-Gehalt der vollkommenen Ringer-Clarklsg.; steigert man deren Ca-Gehalt weiter, so wird die Rk. noch schwächer. Vermehrung oder Verminderung des K-Gehaltes war ohne Einfluß. Bei gleichzeitiger Abwesenheit von Ca u. K u. selbst von NaHCO₃ übt Pituitrin keine Wrkg. auf das Herz. (C. r. soc. de biologie 95. 336—39. Lissabon, Medizin. Fakultät.) SPIEGEL.

E. Bardier und **A. Stillmunkés**, *Chinin, Chinidin und Adrenalin-Chloroform-synkope.* Die schon früher festgestellte vorbeugende Wrkg. von Chinin u. Chinidin gegen die Chlf.-Synkope wird durch neue Verss. an Hunden bestätigt. (C. r. soc. de biologie 95. 268—70. Toulouse, Fac. de méd.) SPIEGEL.

Gustav Peter, *Die Epilation mit Thallium-acetic. oxydulat.* Für die temporäre Epilation sind Dosen von 5—7 mg Thallium acet. oxydul., TiO₂C₂H₃, gut wirksam u. ungefährlich, Nebenerscheinungen nur bei anderen Thalliumverbb. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 150. 438—50. Mexiko-City.) MEIER.

J. L. Kritschewski, *Untersuchungen über den therapeutischen Wert von „Albert 102“.* Albert 102 ist bei weit größerer Toxicität etwa gleich wirksam bei experimenteller Recurrensspirillose an Mäusen wie Salvarsan. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 150. 433 bis 437. Lab. des Reichsanilintrustes.) MEIER.



G. Analyse. Laboratorium.

Walter Clark, *Notiz über eine kleine Quecksilberdampf Lampe für den Laboratoriumsgebrauch.* Ein gewöhnliches Reagenzglas wird 1 cm hoch mit Hg gefüllt, oben ist es verschlossen durch einen Kork, durch dessen Bohrungen eine Drahtverb. zum Hg ein 3 mm starker dochtloser Kohlestab geht, dessen Ende 1—3 mm vom Hg-Spiegel entfernt ist. Im Reagenzglas ist in halber Höhe ein Pfropfen aus Asbestwolle eingeschoben, um dem Kohlestab eine feste Lage zu geben. Das Ganze ist von einem mit W. gefüllten Becherglas umgeben. Will man die Ultraviolettstrahlung ausnützen, so verwendet man ein Reagenzrohr aus Quarzglas, der Kühlmantel kann dann wegfallen. Die Zündung erfolgt durch Schütteln. Es ist empfehlenswert, die Kohle zum negativen Pol zu machen, weil andernfalls vom Kohlekrater ein kontinuierliches Spektrum ausgesandt wird. Die Lampe brennt mit 0,3—1 Amp., sie kann bis 3 Amp. überlastet werden. Nach einigen Stdn. muß das Hg gereinigt werden. (Photogr. Journ. 66. 185—86.)

KELLERMANN.

H. E. Bent und G. A. Hunt, *Eine nicht sprudelnde, einen kontinuierlichen Wasserstrahl liefernde Spritzflasche.* Die Spritzflasche unterscheidet sich von einer gewöhnlichen Spritzflasche dadurch, daß das Mundstück auch durch einen Gummischlauch angesetzt ist. Die Spitze der Flasche, die ebenfalls durch einen Gummischlauch angesetzt ist, wird immer voll W. gehalten, dadurch wird das Sprudeln verhindert. Die beiden Gummistücke werden als Ventile behandelt u. durch leichten Druck geöffnet. Ein einmaliges Hineinblasen genügt, um 50 bis 75 cem W. entnehmen zu können. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1925. Berkeley [Cal.], Univ.)

JOSEPHY.

Hermann Rabe, *Vereinheitlichung von Meßgeräten, Kühlern und Reagenzgläsern.* (Glas u. Apparat 7. 89—90.)

SALMANG.

H. L. Trumbull, *Sicherheitslaboratoriumsmotor.* Um Explosionen durch Motore zu vermeiden, empfiehlt Vf. diese mit einem Gehäuse von feinmaschigem Draht ähnlich der Davyschen Sicherheitslampe zu umgeben. (Ind. and Engin. Chem. 18. 675. Akron [Ohio].)

GRIMME.

M. W. Boyer und J. Buss, *Messung von Oberflächentemperaturen. I. Ein tragbares Thermoelement, ausgeglichen gegen Wärmeverluste.* Es handelt sich um einen Silbertisch, der mit einem Thermolement u. Kompensationschaltung in Verb. steht. Das Ganze ist in einem Holzblock u. mittels Glimmer isoliert montiert. Näheres durch die Figg. des Originals. (Ind. and Engin. Chem. 18. 728—29. Bangor [Me.])

GRIMME.

W. F. von Oettingen, *Ein automatischer Thermoregulator, der von dem Zufluß gewärmter Flüssigkeit abhängt.* Um Salzsgg., die nicht direkt mit der Flamme erhitzt werden dürfen, auf konstanter Temp. zu halten, bedient sich Vf. eines automat. Fließthermoregulators, der aus einem mit Toluol gefüllten Glasrohr besteht, u. dessen Temp. durch Zufluß von zuvor angewärmter Fl. reguliert wird. (Science 64. 44. Western Reserve Univ.)

JOSEPHY.

G. Vincent Scofield, *Ein Vakuumregulator.* Der App. besteht aus einem Hg-Manometer, einem als Regulator dienenden Rundkolben u. einem mit Hg gefülltem Eisenrohre mit im Hg steckender beiderseits offener Kapillare. Näheres durch die Fig. des Originals. (Ind. and Engin. Chem. 18. 717. Clendenin [W. Va.])

GRIMME.

H. P. Waran, *Einfacher Quecksilber-Vakuumbogen-Destillationsapparat für Laboratorien.* Das im Vakuumbogen verdampfte Hg wird in luftgekühlten, durch P_2O_5 -trocken gehaltenen Glasgefäßen kondensiert. In der von der Firma BAIRD u. TATLOCK (London) hergestellten Apparatur werden mit 5 Amp. u. 60 Volt 2 g Hg pro Wattstde. dest. (Philos. Magazine [7] 2. 317—20. Madras, The Presidency Coll.)

LESZYNSKI.

W. A. Koehler, *Eine Methode zur Bestimmung des relativen Oberflächenbereiches pulverförmigen Materials.* Das Pulver wird mit einer wss. oder alkoh. Lsg. eines radioakt. Präparates Th B zusammengebracht. Der Verbrauch an radioakt. Substanz

wird in einem Elektrometer ermittelt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 437—43. Morgantown, W. Va., Univ.)

SALMANG.

Wo. Pauli und Emerich Valkó, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie. XX. Über die Deutung der physikalisch-chemischen Analyse der Kolloide vom Standpunkt der Elektrolyththeorie.* (XIX. vgl. S. 171.) Wird ein durch HCl oder $AlCl_3$ peptisiertes Al_2O_3 -Sol, dessen Konstitution durch die Formel $[x(Al_2O_3 \cdot nH_2O) \cdot yAlOCl \cdot zAlO^-] + zCl^-$ dargestellt wird, mit $AgNO_3$ elektrometr. titriert, so findet zunächst Abnahme der Leitfähigkeit statt, indem das Cl^- durch das langsamere NO_3^- -Ion ersetzt wird; nach beendeter Rk. steigt dann bei weiterem $AgNO_3$ -Zusatz die Leitfähigkeit, entsprechend der Leitfähigkeit der zugesetzten Ionen, wieder an. Der Punkt des Anstiegs entspricht der gesamten analyt. Cl-Menge. Diese Tatsache, sowie die von PAULI u. ROGAN (Kolloidchem. Beihefte 17. 256; C. 1924. II. 2517) an Fe_2O_3 -Solen gefundene maximale Cl-Ersetzbarkeit von 94,5%, zeigen, daß prakt. alle Gegenionen sich in reaktionszugänglichem Zustande befinden; ihre geringe Wirksamkeit für Stromtransport u. Aktivität hat also keine top. Ursachen. Die Anordnung der ionogenen Moll. an der Oberfläche ist auch bei regelmäßigem Verlauf des Wachstumsprozesses der Solteilchen die gegebene. Die Ansicht von ZSIGMONDY (Kolloidchemie V. Aufl. S. 190 [1925]), daß die undissoziierten Moll. in die Mizellionen eingeschlossen sind, wobei sich ein Diffusionsgleichgewicht zwischen Mizellinhalt u. Außenfl. einstellt, ist unzutreffend, die von ihm gewählte symbol. Darst. der Solkonstitution sowie die Bezeichnung „Mizelle“ für die möglicherweise massiven Primärteilchen vielfach unzuweckmäßig. Vf. ziehen den Ausdruck „Kolloidion“ für die Primärteilchen reiner, stabiler Solo vor, B. von Sekundärteilchen ist eine Folge partieller oder vollständiger Koagulation. Die Annahme von „Mizellwasser“ in den Primärteilchen reiner, stabiler Solo ist nicht begründet, dagegen spielt wahrscheinlich die Polarisation u. Drehung der W.-Moll. in der Nähe des Kolloidions im Sinne der Bornschen Theorie eine wichtige Rolle, derart daß ein größerer Teilchenradius r in die Stokessche Gleichung einzusetzen ist. — Die u. a. wegen des Verh. der Kolloide bei Salzzusatz plausible Hypothese von BJERRUM (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 656; C. 1924. II. 1322), daß Aktivitäts-, Leitfähigkeits- u. osmot. Koeffizient auch in Kolloiden voneinander verschieden sind, ist experimentell nicht bewiesen; bei den bisher untersuchten Fällen — $Fe(OH)_3$ -Solo (vgl. PAULI u. ROGAN, l. c.) u. SiO_2 -Solo (vgl. PAULI u. VALKO, XIX. Mitt. 1. c.) — stimmen die aus potentiometr. u. Leitfähigkeitsmessungen abgeleiteten Werte des Kolloidäquivalents K u. die Abweichungskoeffizienten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Vff. glauben, daß die Kolloide sich insofern spezif. verhalten, daß die Inaktivierung rasch zur vollständigen Assoziation führt; daher sind hauptsächlich Gegenionen mit den Abweichungskoeffizienten 0 u. 1 u. wenig Gegenionen mit von 0 u. 1 sehr verschiedenen Koeffizienten vorhanden. Die vollständig festgehaltenen („adsorbierten“) Ionen verschwinden gleichmäßig für Aktivität u. Leitfähigkeit, die vollständig freien sind daran voll beteiligt. Der Ionisationszustand in Kolloiden wird wahrscheinlich teilweise durch Kräfte bestimmt, die nur im Abstand der molekularen Wirkungssphäre zu Geltung kommen. — Bei der Titration eines acidoiden SiO_2 -Sols mit NaOH entspricht der Endpunkt der Konz. der freien H^+ , bei der Titration eines durch Cl^- peptisierten Al_2O_3 -Sols mit Ag_2SO_4 der Konz. der gesamten ionogenen Moll. Dieser Unterschied wird durch die Einstellung eines von den elektrostat. Eigenschaften der Gegenionen bedingten Gleichgewichts in der Leitfähigkeitswirksamkeit der beiden, während der Titration gleichzeitig vorhandenen Gegenionen erklärt. — Vff. berechnen für Solo von Ovalbuminchlorid, Cr_2O_3 u. Fe_2O_3 aus den in der Literatur angegebenen Daten die Zahl der freien Ladung eines Teilchens z nach der Stokesschen Formel $v = z \epsilon / 6 \pi \eta r$ (v = Wanderungsgeschwindigkeit, ϵ = Elementarladung); bei den ersten beiden Solen mit kleinen Ladungszahlen stimmt $z_{ber.}$ mit dem durch physikal.-chem. Analyse ermittelten $z_{gef.}$ der Größenordnung nach überein, bei dem Fe_2O_3 -Sol

ist $z_{\text{ber.}}$ bis 2 Zehnerpotenzen kleiner als der durch ultramkr. Zählung gefundene Wert; stets ist $z_{\text{ber.}} < z_{\text{gef.}}$. Mit Hilfe der aus dem Stokesschen Gesetz abgeleiteten Beziehung $r = \sqrt[3]{\nu K 9 d^3 \eta / 2 \varepsilon}$ (K = Kolloidäquivalent, d = mittlerer Abstand benachbarter Moll.) ergibt sich für die Teilchengröße der von den Vff. früher untersuchten SiO_2 -Sole bei den Grahamsolen $6 \cdot 10^{-7}$ cm, bei den Grimauxsolen $13 \cdot 10^{-7}$ cm. — Die Bezeichnung „neutrales Kolloid“ für die größeren, sehr wenig dissoziierten Teilchen einer Seifenlg. durch MC BAIN, ist unzuweckmäßig, da sie ebenfalls im elektr. Feld wandern; ihre geringe Leitfähigkeit ist eine Folge des Stokesschen Gesetzes, indem die Leitfähigkeiten eines Kolloids von derselben Masse sich umgekehrt verhalten wie die Quadrate der Teilchenradien. (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 161—79. Wien, Univ.) KR.

L. W. Durrell, Fred G. Person und Charles F. Rogers, *Die Messung der Oberflächenspannung durch eine Adhäsionswaage (chainomatic balance)*. Vff. schildern die einfache Konstruktion einer Waage zur Messung der Oberflächenspannung nach der Methode der Adhäsionsringe. (Science 64. 20. Fort Collins, Colorado, Agricultural Experiment Station.) LESZYNSKI.

D. M. Simm, *Messung der Emulsionskraft von Seifenlösungen mit Hilfe der Tropfzähl.* (Journ. Soc. Dyers Colourists 42. 212.) BRAUNS.

Duncan A. Mac Innes, Irving A. Cowperthwaite und Kenneth C. Blanchard, *Die Methode der wandernden Grenzfläche zur Bestimmung von Überföhrungszahlen. V. Ein konstanten Strom liefernder Apparat.* (IV. vgl. SMITH u. MAC INNES, Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1009; C. 1925. II. 456.) Vff. beschreiben einen App., der ein photoelektr. Relaisystem darstellt, zur automat. Regulierung des Stroms. Der App. hält den Strom innerhalb 0,02 bis 0,03% konstant. Die Leistungsfähigkeit des App. wird durch Messungen der Überföhrungszahlen von KNO_3 -Lsgg. bestätigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1909—12. Cambridge [Mass.], Inst. of Technol.) JOSEPHY.

V. Breindl, *Über neue Färbungsmethoden.* (Vgl. BREINDL u. KOMAREK, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 64. 512; C. 1925. II. 1473.) I. *Giemsa-Soda-van-Gieson-Färbung*. Bei weiteren Unterss. über die *Wipfelkrankheit der Nonne* kam Vf. auf eine neue Färbung der Polyeder. Das mit HgCl_2 -Kombinationen fixierte Material wird 12—24 Stdn. in wss. Giesmalsg., 2 Tropfen auf 1 cem dest. W. mit 15 Tropfen 10%ig. Na_2CO_3 -Lsg., gefärbt, kurz im Wasserstrahl gewaschen, 3—5 Min. mit van Giesonscher Lsg. nachgefärbt, wiederholt mit W. gewaschen, dann nach 10—20 Sekunden langer Behandlung mit 96%ig. A. in absol. A. unter mkr. Kontrolle entwässert: Polyeder smaragdgrün, Zellkerne satt rosa, Protoplasma schwach rosa. Diese Färbungsmethode wurde auch für *sekretor. Gewebe* benutzt, wobei sich das Sekret elektiv smaragdgrün mit dunkelvioletter innerer Struktur, das Kernchromatin sattgrün färbt, ferner bei rein *cytolog. Material* (Chromosomen schwarzgrün). — II. *Gentiana- u. Dahliaviolett-färbungsmodifikation*. Die Gentiana-Sodafärbung hat sich ferner zur Färbung von *Protozoen* u. allen *histolog. Objekten* bewährt. Zur Nachfärbung wurde an jenen Lichtgrün, an diesen noch besser Orange G in gesätt. wss. Lsg. benutzt. Fast gleiche Erfolge gibt Dahlia-Sodafärbung, die nur bzgl. der Differenzierung etwas heikler ist. Genaue Vorschriften für beide werden gegeben. Xylol u. Kanadabalsam dürfen keine saure Rk. haben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. 67. 370—71. Prag.) SP.

F. Weidert, *Die zweckmäßigste Wahl der Wellenlängen und Lichtquellen für die Messung von Brechungsverhältnissen.* (Ztschr. f. techn. Physik 7. 304—10.) SALM.

R. W. Wood und Theodore Lyman, *Verbessertes Gitter für Vakuumspektrographen*. Vff. schildern die Herst. von Konkavgittern aus Glas. Die ursprünglich geplante Metallbedeckung wurde unterlassen, da im extremen Kurzwelligen das Reflexionsvermögen von Glas größer als das der Metalle anzunehmen ist. Ein Vergleich von Glas- u. Metallgitteraufnahmen scheint im Gebiet zwischen 1900 u. 1400 Å.-E.

eine Überlegenheit des Metallgitters zu zeigen; sicher ist aber, daß im Gebiet von 500 bis 200 Å.-E. das Glasgitter überlegen ist, u. zwar in besonders starkem Maße zwischen 300 u. 200 Å.-E. Es scheint auch bei der Herst. von Glasgittern möglich zu sein, bis zu kleineren Abständen der Gitterlinien herabzugehen, als es bei Metallgittern möglich ist. (Philos. Magazine [7] 2. 310—12.) LESZYNSKI.

P. E. Verkade und J. Coops, Calorimetrische Untersuchungen. XI. Eine neue Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärmen von flüchtigen Substanzen in der calorimetrischen Bombe. (X. vgl. S. 354.) Die einfache, von den Vff. angegebene Methode ist für Substanzen mit hohem Dampfdruck wenig geeignet. Mit der zu verbrennenden Substanz wird ein Glaskügelchen mit ganz kurzem Hals, sehr dünner Wand u. flachem Boden fast ganz gefüllt; das Kügelchen steht in einem kleinen Pt-Tiegel von 0,5 mm Wandstärke; der Zündfaden wird um das Kügelchen geschlungen, auf den Hals des Kügelchens werden 80—90 mg Paraffinöl von genau bekannter Verbrennungswärme getropft; dabei kann zum Schutz gegen Verdampfung etwas Paraffinöl eindringen. 0,2—0,4 mg Kohle bleibt bei fast jedem Verf. unverbrannt, wird gewogen u. in Rechnung gesetzt. — Die Methode wird mit früher, namentlich von TH. W. RICHARDS, angegebenen verglichen. Verss. mit Propionsäure, n-Butylalkohol u. Cyclohexanon ergeben in 100—300 Min. keinen Verdampfungsverlust. Für n-Butylalkohol finden Vff. 8624 cal₁₅/g, fast genau wie RICHARDS u. DAVIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1612; C. 1920. III. 832), die stets die höchsten Werte fanden. Die Methode eignet sich auch für leicht oxydable, hygroskop. oder sonst empfindliche Stoffe. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 545—51. Rotterdam, Handelshochsch.) W. A. ROTH.

W. Späth, Beitrag zur akustischen Gasanalyse. Das Verf. beruht auf der Koppelung zweier mechan. Schwingungsgebilde von annähernd gleicher Gesamtabstimmung. Die Änderung der D. eines Gases äußert sich in einer vielfach größeren Änderung der Abstimmung des Gasraumes. Es wurden dann verschiedene Wege zur Messung derselben angegeben. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 355—56.) ENSZLIN.

S. H. Katz, G. W. Smith und W. M. Myers, Bestimmungen der Luftstaubigkeit mit der Zuckerröhre, dem Palmerapparat und dem Gegenstoßapparat, im Vergleich mit den Konimeterbestimmungen. Die erwähnten App. u. ihre Handhabung werden kurz beschrieben, die Ergebnisse miteinander verglichen, wobei sich gewisse zahlenmäßige Beziehungen ergeben. (Journ. Ind. Hygiene 8. 300—06. Pittsburgh, Exp. Station. New Brunswick [N. J.]) SPIEGEL.

Lyman E. Porter, Freies Chlor in Luft. Eine colorimetrische Methode zu seiner Bestimmung. Mittels geeignetem Aspirator saugt man eine bestimmte Menge Luft durch 10 cem o-Toluidinreagens (1 g o-Toluidin gel. in 100 cem konz. HCl, aufgefüllt mit W. auf 1 l), Reagens in ein Neßlerglas spülen, 2 Minuten stehen lassen u. colorimetr. Cl₂ bestimmen nach MURE u. HALL. Als Vergleich dienen nachstehende Mischungen von CuSO₄-Lsg. (1,5 g CuSO₄ + 1 cem konz. H₂SO₄ in 100 cem) u. K₂Cr₂O₇-Lsg. (0,2 g K₂Cr₂O₇ + 1 cem konz. H₂SO₄ in 100 cem):

Cl ₂ in 1000 Teilen	K ₂ Cr ₂ O ₇ cem	CuSO ₄ cem	Cl ₂ in 1000 Teilen	K ₂ Cr ₂ O ₇ cem	CuSO ₄ cem
0,01	0,18	0,3	0,30	3,0	2,0
0,02	0,32	0,5	0,35	3,4	2,0
0,04	0,61	1,0	0,40	3,8	2,0
0,06	0,87	1,4	0,50	4,7	2,0
0,08	1,1	1,7	0,60	5,5	2,0
0,10	1,3	1,9	0,70	6,4	2,0
0,15	1,7	1,9	0,80	7,2	2,0
0,20	2,1	2,0	0,90	8,1	2,0
0,25	2,6	2,0	1,00	9,0	2,0

Die Methode liefert gleich exakte Werte wie die jodometr. Methode, ist aber bedeutend schneller auszuführen. (Ind. and Engin. Chem. 18. 730—31. Fayetteville [Ark.]) GRI.

Elemente und anorganische Verbindungen.

W. D. Collins, H. V. Farr, Joseph Rosin, G. C. Spencer und Edward Wichers, *Empfohlene Kennzeichnung für chemische Analysenreagenzien. II. Ferroammoniumsulfat, Ferroammoniumsulfat, wasserfreies Kaliumcarbonat, Kaliumchlorid, Kaliumpermanganat, Kaliumsulfat, Natriumdicarbonat, wasserfreies Natriumcarbonat, Natriumcyanid, wasserfreies Natriumsulfat, Natriumthiosulfat.* (I. Mitt. vgl. S. 803.) Zusammenstellung von Identitätsreaktionen u. Reinheitskriterien für die angeführten Reagenzien. (Ind. and Engin. Chem. 18. 759—63.) GRIMME.

E. D. Ries und L. E. Clark, *Bestimmung von Schwefeldioxyd in Gegenwart überschüssiger Luft.* Nach Besprechung der verschiedenen Methoden des Schrifttums empfehlen Vff. nachstehende Vereinigung der Methoden von BERL u. HALLER. SO_2 wird absorbiert durch 10 cem 10%ig. NaOH, welche 0,002 Mol. SnCl_2 enthalten u. sich in einem Mitscherlichsehen 4-Kugelapp. befinden. Lsg. überspülen in einen Kolben, verd. auf 50 cem, abkühlen, Zugeben von 50 cem 12-n. HCl, abermals abkühlen u. 2 cem CCl_4 als Indicator zugeben. Titrieren mit 0,003-molar. KJO_3 -Lsg. bis zur Rotfärbung des CCl_4 . (Ind. and Engin. Chem. 18. 747. Cambridge [Mass.]) GRIMME.

Geo. Kemmerer und Helmuth H. Schrenk, *Quecksilberbromidpapier für die Gutzeitsche Arsenprobe.* Filtrierpapierstreifen werden mit alkoh. HgBr_2 -Lsg. getränkt u. bei 105° getrocknet u. im Exsiccator über CaCl_2 erkalten lassen. (Ind. and Engin. Chem. 18. 707. Madison [Wis.]) GRIMME.

Enrico Crepaz, *Über eine Methode zur gravimetrischen Bestimmung von Natrium.* Vf. hat die Methode von BLANCHETIÈRE (Bull. Soc. Chim. de Franc [4] 33. 807; C. 1923. IV. 632) zur gravimetr. Best. von Na als $3\text{NO}_2\text{ZnNa}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eingehend nachgeprüft. Sie ist nicht als quantitative Methode anzusprechen, eignet sich jedoch gut zum qualitativen Nachweis geringer Na-Mengen neben viel K oder Mg. In wss. Lsg. ließen sich noch 0,03% Na neben 7% K, in Ggw. von A. sogar noch 0,002% Na neben 4% K sicher nachweisen. (Annali Chim. appl. 16. 219—24. Padua.) GRIMME.

Harold Simmons Booth, Nora E. Schreiber und Karl G. Zwick, *Die Bestimmung von Spuren von Quecksilber. II. Die quantitative Bestimmung von Quecksilber in Gegenwart organischer Substanzen.* (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2625; C. 1926. I. 987.) Vff. arbeiten unter Mitarbeit von T. Sollmann u. H. N. Cole eine Methode zur Best. sehr kleiner Mengen Quecksilber in physiol. Fl. aus, nachdem sie haben nachweisen können, daß in verd. Lsgg. von Quecksilbersalzen sowohl Hg-Ionen als auch kolloidales Hg vorhanden sind. Alle Methoden, die das kolloidale Hg außer Acht lassen, wie z. B. die gewöhnliche Fällung als Sulfid, können daher keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben. Die Methode der Vff. beruht darauf, daß die kolloidalen Hg-Verbb. durch Adsorption an $\text{Mn}(\text{OH})_2$ mit ausgefällt werden. Die physiol. Fl. wird mit konz. H_2SO_4 am Rückflußkühler gekocht, etwas abgekühlt, Tabletten von 1 g KMnO_4 allmählich zugegeben u. gekocht, bis keine organ. Gerüche mehr wahrzunehmen sind u. die Lsg. klar u. farblos ist. Dann werden einige Tropfen 50 Vol.-%ig. H_2O_2 zugegeben, gekocht, bis alles MnO_2 red. u. der Überschuß von H_2O_2 zers. ist. Nach dem Filtrieren wird H_2S in die Lsg. geleitet, der Überschuß von H_2S durch Einleiten reiner, staubfreier Luft entfernt, 50%ig. Lsg. von NaOH zugegeben, bis einige Flocken von Mn-Hydroxyd ausfallen. Nach dem Stehen über Nacht wird im Goochtiegel filtriert, der Nd. ausgewaschen u. bei 110° getrocknet. Zur quantitativen Best. wählen Vff. die trockne Zers. in Ggw. eines Oxydationsmittels, als solches wird Pb-Chromat genommen. Der Nd., HgS , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ u. Asbest, wird im Achatmörser mit gefällttem, zuvor bei 500° getrocknetem Pb-Chromat verrieben. Dieses Gemisch wird in ein kleines,

an einem Ende geschlossenes Glasrohr, das innere Zersetzungsrohr, gebracht, das getrockneten Magnesit enthält, davor liegt Asbest, dann Pb-Chromat, dann das verriebene Gemisch, wieder Pb-Chromat, Asbest, Na_2CO_3 u. Glaswolle. Dieses Rohr befand sich in dem sogenannten äußeren Zersetzungsrohr, dessen offenes Ende an einer Stelle jenseits des inneren Rohrs verengt war, an dieser Stelle befanden sich Glaswolle u. P_2O_5 . 10 cm von dieser Stelle entfernt war das äußere Rohr zur Capillaren ausgezogen. Der Teil des Rohres, in dem sich das innere Zersetzungsrohr befand, wurde einige Stdn. im Ofen allmählich auf 520 bis 550° erhitzt, das Hg kondensierte sich in dem kälteren Teil, die letzten Spuren wurden durch die Zers. des Magnesits ausgetrieben. 4 bis 5 cm vom Ofen entfernt hatte sich das Hg kondensiert. Das Rohr wurde abgekühlt, an der verengten Stelle durchgebrochen. Das Hg wurde in einer Kugel gesammelt u. gemessen. Auch die mikrometr. Meßmethode ist im Original ausführlich beschrieben. Die Methode erlaubt 5 mg Hg in 1 l Fl. mit einem Verlust von nur 0,01 bis 0,02 mg oder weniger zu bestimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1815—23. Cleveland [O.], Western Reserve Univ.) JOSEPHY.

Eduard Zintl und Günther Rienäcker, *Potentiometrische Titration des Quecksilbers allein und in Gegenwart anderer Metalle*. (Vgl. ZINTL Ztschr. f. Elektrochem. 31. 428; C. 1925. II. 2177.) Die Methode der Vf. zur Hg-Best. beruht auf der Red. von Mercurisalz zu metall. Hg mittels TiCl_3 bei potentiometr. Endpunktsbest. Die Titration wird in h. essigsaurer, NH_4Cl -haltiger Lsg. unter Zusatz von etwas Bi-Salz als Überträger ausgeführt. Ggw. von As^{III} , Sb^{III} , Sn^{IV} , Pb, Cd, u. Bi stören nicht, wohl aber As^{V} , Sb^{V} u. Fe^{III} , desgl. Ggw. von Nitrat. Geringe Mengen von Fe^{III} -Salz lassen sich durch Na-Pyrophosphat maskieren. Bei Ggw. von Cuprisalz kann man nur die Summe von Hg u. Cu bestimmen. Da sich Hg u. Bi unter gleichen Bedingungen titrieren lassen (vgl. ZINTL u. RAUCH, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 291; C. 1925. II. 2012), so ist auch ihre gleichzeitige Best. möglich. Der erste Wendepunkt der Titrationskurve gibt den Endpunkt der Hg-Fällung, der zweite jenen der Bi-Fällung an. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 155. 84—90. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) ULM.

Organische Substanzen.

F. Jacobsohn, *Modifikation der Höchster Anthracen-Bestimmungsmethode*. Um die bei der Best. des Anthracens als Anthrachinon durch Weiteroxydation des letzteren entstehenden Fehler zu vermeiden, stuft Vf. die Menge der Chromsäurelsg. nach dem Reinheitsgrad des Anthracens so ab, daß die Oxydationsdauer auf $\frac{1}{2}$ —1 Stde. beschränkt wird. Durch Verwendung von Jenaer Glastiegeln 2G 3/5—7 bezw. Filterschalen Nr. 97 S 4/5—7 gelingt es, eine Anthracenbest. in einem Arbeitstag durchzuführen. (Chem.-Ztg. 50. 545—46.) RAECKE.

A. V. Pamfilov, *Bestimmung von Anilin*. (Vgl. CARSON, Ind. and Engin. Chem. 17. 62; C. 1925. I. 2177.) Bei der acidimetr. Best. von Anilin nach CARSON kann man auch Methylorange als Indicator benutzen: Bei 0,007-mol. Konz. beträgt der Fehler höchstens 5%. Sehr gute Dienste leistet auch die Titration mit Br_2 in KBr- oder KBrO_3 -Lsg. mit Indigocarmin als Indicator. Genauigkeit: 1—3% Fehler bei 0,00002-molar. Lsgg. Bei stark verd. Lsgg. sollte man die direkte Titration oder die colorimetr. Titration nach ELVOVE anwenden. (Ind. and Engin. Chem. 18. 763—64. Ivanovo-Vosnessensk. [Rußl.]) GRIMME.

C. M. Carson, *Bestimmung von Anilin*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hält Methylorange nicht für einen brauchbaren Indicator bei der direkten acidimetr. Titration von Anilin (Ind. and Engin. Chem. 18. 764. Akron [Ohio]) GRIMME.

Martin Marasco, *Hydroxylaminhydrochlorid zur schnellen Bestimmung von Aceton*. Nach Schilderung der bisherigen Methoden beschreibt Vf. eine neue, die darin besteht, daß zu einer 0,2%ig. salzsauren Hydroxylaminlsg. eine bestimmte Menge der zu unter-

suchenden Acetonlsg. zugefügt wird u. die freiwerdende HCl in 3—4 Teilen mit 20 Sek. Zwischenzeit mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. Methylorange titriert wird. Wenn nach einer Min. Stehen kein Farbumschlag mehr eintritt, ist die Titration beendet. 1 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH entspricht 0,00614 g Aceton. Bei genauen Bestst. muß mit 1,057 multipliziert werden. (Ind. and Engin. Chem. 18. 701—02. Parlin, N.J.)

BRAUNS.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

P. N. van Eck, *Makro-Mikroreaktionen*. Fortsetzung (vgl. Pharm. Weekblad 62. 365; C. 1925. II. 76). Zum *Nachweise von HCl* bringt man einen Tropfen GÜNZBURGS Reagens (Mischung gleicher Teile von 1 g Vanillin in 15 cem A. u. 2 g Phloroglucin in 15 cem A.) auf Filtrierpapier, trocknet u. bringt einen Tropfen der HCl-haltigen Fl. auf die Stelle: Roter Fleck. Auch andere Säuren, aber nicht Bernsteinsäure, Benzoesäure u. Salicylsäure, geben die Rk. — Zum *Nachweise von H₂S* (*Heparrk.*) erhitzt man trocken im Röhrchen, auf dessen Abschluß durch Filtrierpapier man einen Tropfen einer Lsg. von NH₄-Molybdat, KCNS u. HCl setzt: Prächtige Violettfärbung. — *Salicylsäure*: Die Dämpfe geben in Berührung mit Filtrierpapier, worauf ein Tropfen FeCl₃-Lsg., Violettfärbung, *Salicylate* dagegen nicht, weil beim Erhitzen statt Salicylsäure *Phenol* entsteht; dieses gibt in Dampfform auf Papier mit MILLONS Reagens Rotfärbung. Bringt man ferner phenolhaltigen Stoff auf Filtrierpapier, schließt mit diesem ein Röhrchen mit starker HNO₃, so bildet sich beim Erhitzen auf dem Papier Pikrinsäure, mit NH₃ stark gelborange Farbe. — *Nitrobenzol*: Auf ein Filtrierpapier bringt man etwas Substanz, dann Fe-Pulver, eine Spur HCl u. nach einiger Zeit einen Tropfen CaOCl₂-Lsg., worauf an den Berührungstellen Violettfärbung eintritt. — *Harzöl*, *Probe von Halphen*: Man bringt das Öl auf ein Papier u. darauf einen Tropfen einer Lsg. von 2 Teilen CCl₄ in 1 Teil Phenol; dann läßt man Br₂-Dämpfe einwirken u. erhält schöne Violettfärbung. Zur Prüfung auf *Kolophonium* tränkt man Papier mit einigen Tropfen verd., fast farbloser Cu-Acetatlg. u. setzt darauf einen Tropfen des äth. Harzauszuges zu. Nach Verdampfen des Äthers dunkelgrüne Flecken. — *Chinin*: Etwas von dem Alkaloid mit einem Tropfen Eg. über einen kleinen Behälter, in dem ein Tropfen Br₂ ist, gehalten u. dann eine Spur NH₃ zugesetzt, liefert monatelang haltbare, schöne Grünfärbung. — *Bruцин*: Man reibt eine Spur Bruцин auf Filtrierpapier u. verschließt damit ein Röhrchen mit 50%_{ig}. HNO₃. Beim Erhitzen entsteht orangefarbener Fleck, durch eine Spur SnCl₂ in violett übergehend. — *Salvarsan*: Man bringt einige mg auf einen Streifen Filtrierpapier, befeuchtet mit einem Tropfen NH₄-Persulfatlg. (H₂O₂, Cl₂ oder Br₂) u. zieht einige Male vorsichtig durch eine Flamme, es entsteht Violettfärbung. Die gleiche Rk. liefert *Neosalvarsan*, dieses aber auch die folgende Rk. auf *Formaldehyd*: Auf mit W. sorgfältig ausgewaschenen, noch feuchten Papierstreifen bringt man einige mg des Stoffes, 1 Tropfen Eg. u. 1 Tropfen SCHIFFS Reagens, befestigt unter einem Korken u. setzt diesen schließlich auf ein Reagensrohr, worin sich ebenfalls etwas SCHIFFS Reagens befindet. Bei Ggw. von Neosalvarsan Violettfärbung des Papiers, wobei das Reagens im Röhrchen eine durch Verdunstung bedingte, gegebenenfalls störende Färbung verhindert. (Pharm. Weekblad 63. 913—17. Utrecht, Centraal-Lab.)

GROSZFELD.

Enrique Navarro, *Studie über die Reaktionen einiger Nitroderivate mit Alkaloiden*. (Vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. 24. 125; C. 1926. II. 280.) Aus Unterss. mit 1,2,4-Chlordinitrobenzol, 1,3,5-Trinitrobenzol, p-Nitrophenol, p-Oxybenzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, 1,3,5-Dinitrobenzoesäure, 1,2,4-Dinitrophenol, Pikraminsäure u. Pikrinsäure geht hervor, daß die Nitroverb. mit einem elektronegativen Radikal in o- oder p-Stellung mit den Alkaloiden Additionsverb. liefern, während andere mit analoger Konst. Fällungen geben, wofür besser ihre stark saure Natur zur Erklärung dient, bei denen sich die Gruppen in m-Stellung befinden. Für mikrochem. Differenzierung von Alkaloiden können die gemischten Nitroverb. dienen, da die bei den Rkk. mit ihnen

entstehenden Substanzen charakterist. Formen zeigen. Als makroskop. Rkk. werden besonders diejenigen der 1,3,5-Dinitrobenzoesäure mit *Chinin* u. *Antipyrin* hervor gehoben, die zur Identifizierung geeignete Ndd. ergeben. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 24. 283—96. 2 Tafeln. Granada, Univ.) SPIEGEL.

Wenn W. Chase und **Edwin R. Donaldson**, *Methode zur Dosierung diastatischer Fermente*. Vf. modifizieren die Methode von WOHLGEMUTH (Biochem. Ztschr. 9. 1; C. 1908. I. 1718) in der Weise, daß sie Filtrierpapier, das von Stärke u. Dextrin befreit ist, mit einer 1%ig. Weizenstärkelsg. tränken u. auf einem Kalandertrocknen u. in Streifen von 5 g schneiden. Diese werden mit je 5 g der zu untersuchenden Diastaselsgg. verschiedener Konz. getränkt, lose zusammengerollt u. bei 49° 30 Min. aufbewahrt. Nach Befeuchten mit einem Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. zeigt blaue Farbe Stärke, violette Dextrin an. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1926. 185.) BRAUNS.

John D. Lyttle und **John E. Hearn**, *Ein Vergleich zwischen der Methode von Folin-Wu und der neuen von Benedict für Zucker in Blut und Rückenmarksflüssigkeit*. In den meisten Fällen waren die Werte nach FOLIN u. WU höher, in Blut durchschnittlich um 12,4 mg, in Rückenmarksfl. um 3,1 mg. Es wird daraus geschlossen, daß die störenden Substanzen in der letzten, bei der 52,5% der Fälle gegenüber nur 13,8% beim Blute prakt. überhaupt keine Differenz bei beiden Methoden zeigten, nicht so konstant u. nicht in so großen Mengen wie im Blute vorkommen. Bei diesem zeigte der Nichteiweiß-N, bei Rückenmarksfl. auch der Eiweiß-N keine Beziehung zu den Differenzen. (Journ. Biol. Chem. 68. 751—57. New York, Columbia Univ.; Bellevue Hosp.) SPIEGEL.

A. Radosavljević und **L. Ristić**, *Ergebnisse der Senkungsreaktion und der Blut-eiweißbestimmung bei Malaria*. Bei akt. Malaria ist das Gesamteiweiß des Blutplasmas bei Fibrinogenvermehrung u. Beschleunigung der Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen vermindert. Diese Änderungen sind abhängig von der Sporulation der Parasiten, in den Zwischenzeiten u. bei Heilung mehr oder weniger Rückgang. Ebenso bringen spezif. Parasiten tötende Stoffe, *Chinin* u. *Salvarsan* die Erscheinungen zum Verschwinden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 51. 48—80. Belgrad, III. Med. Klin.) MEI.

Stanley R. Benedict, *Die Bestimmung von Zucker in Blut und normalem Urin*. Vf. wendet sich gegen die von FOLIN (Journ. Biol. Chem. 67. 357; C. 1926. I. 3419) an seinem Verf. (vgl. Journ. Biol. Chem. 64. 207; C. 1925. II. 843) geübte Kritik. An dieser ist nur ein Einwand berechtigt, der sich auf die Unbeständigkeit des Na-Sulfits bezieht. Es hat sich herausgestellt, daß das früher vom Vf. benutzte Sulfit 2% Disulfit enthielt, so daß der weitere Zusatz den Gehalt daran zu hoch brachte. Es wird jetzt der Cu-Lsg. nur reines, trockenes Na_2SO_3 u. erst höchstens 1 Monat vor dem Verbrauch zugesetzt, ferner ein NH_4 -Salz, um das Cu in Lsg. zu halten. Weitere Modifikationen dienen der Bequemlichkeit u. Schnelligkeit der Ausführung. (Journ. Biol. Chem. 68. 759—67. New York City, CORNELL-Univ. med. coll.) SPIEGEL.

Rudolf Rittmann, *Die Bestimmung kleinster Guanidinmengen mit Hilfe des Nephelometers*. Die Trübungen werden mit Nesslerischem Reagens von geeigneter Zus. erzielt; Fehlergrenze ca. 5%. Die Guanidinkonz. der zu bestimmenden Lsg. muß in der Nähe der Standardlsg. liegen. Im Serum gelingt die nephelometr. Best. nicht, doch ist sie für wss. u. schwach eiweißhaltige Lsgg. sowie für Ringerlsg. brauchbar. Das Verf. reicht bis $< 0,005$ mg in 10 ccm aus. (Biochem. Ztschr. 172. 36—39. Innsbruck, Inst. f. allg. Pathol.) GESENIUS.

L. Karczag, *Über die Carbinolfarbstoffprobe bei Nierenkrankheiten*. Bei Injektion von Fuchsin S, Wasserblau u. Lichtgrün erfolgt beim Fuchsin S u. Wasserblau primär Ausscheidung als Carbinol, einige Minuten später erst der Farbstoff, beim Lichtgrün nur Farbstoff. Bei Nierenkranken kann dieser Ausscheidungstyp geändert sein. (Biochem. Ztschr. 173. 279—82. Budapest, III. med. Klinik Pazmany Univ.) MEIER.

J. W. England, *Über die Lösung von citronensaurem Magnesium*, U. S. P. X. Vf. unterzucht die Zus. der brausenden Magnesiainxtur nach den früheren u. nach dem neuen Arzneibuch einer Kritik. (Amer. Journ. Pharm. 98. 91—94.) ROJAHN.

W. Peyer, *Über die Untersuchung von Tinkturen und Fluidextrakten und über einen Nachweis von Propylalkohol und Isopropylalkohol*. Vf. schlägt folgende Prüfungen vor: D., Trockenrückstand, Asche, A.-Gehalt, Nachweis von Propyl- u. Isopropylalkohol, Identifizierung von Isopropylalkohol Prüfung auf Pyridinbasen (Brennspiritus), auf Aceton, auf CH_3OH , Capillarprüfung. Vf. gibt die zu verwendenden Methoden an. Hier seien folgende näher referiert: Von 20 g Tinktur 4-mal 3 cem abdestillieren, diese in 4 Bechergläser von 400—500 cem bringen. Zum Vergleich 20 g zuverlässige Tinktur destillieren. Gläser umschwenken u. Geruch prüfen. Anwesenheit von Propyl- oder Isopropylalkohol ist in Fraktion 2 u. 3 besonders deutlich wahrnehmbar. Chlorcalciumprobe: 50 g Tinktur mit 20 g trockenem CaCl_2 über Nacht stehen lassen. Dann 20 cem in Pyknometer (20 cem) destillieren, D.-Best. Bei Ggw. von Propylalkohol D. meist unter 0,815, sonst darüber. Destillat wird wiederum mit 15 g grob gepulvertem CaCl_2 über Nacht stehen gelassen. Da CaCl_2 in Propyl- u. Isopropylalkohol unl., oder swl., in A. l. ist, kann man aus der Höhe der am nächsten Morgen ungel. Salzschiebt im Vergleich mit der Kontrollprobe auf Ggw. von Propylalkoholen schließen. (Apoth.-Ztg. 41. 285—87. 299—301. Halle a. d. Saale, CAESAR u. LORETZ A.-G.) ROJAHN.

Silvio Guglielminetti, *Neue Farbreaktionen der Quecksilbersalicylate und einiger anderer Verbindungen (Salicin, Salol, Salacetol, Salophen, Methylsalicylat usw.)*. Bas. u. neutrales Mercurisalicylat, nicht aber die Mercurioverb., geben mit rauchender HNO_3 (D. 1,48) schon in der Kälte eine tiefviolette Färbung, welche allmählich in Blutrot übergeht. Zur Ausführung der Rk. gibt man einige Körnchen der Verb. in eine Porzellanschale u. betupft mit der Säure. Eine ähnliche Rk. wird durch konz. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ausgelöst, nur ist die Endfärbung Purpurrot. Die Rk. läßt sich unändern, indem man eine 10%ig. Lsg. von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in rauchender HNO_3 herstellt u. diese zum Nachweis von Salicylsäure u. ihrer Verb., verwendet. Methylsalicylsäure ergibt dabei schwache Violett färbung, Salicylaldehyd zunächst Gelb, über Rubinrot in Veilchenblau übergehend, Salicin Gelb, über Rot in Tiefviolett, Methylsalicylat Rotviolett in Violett, Salol sofort Tiefviolett, Salacetol desgl., Salophen ebenfalls aber bedeutend schwächer, dagegen lösen Betol (β -Naphtholsalicylat) u. Aspirin keine Rk. aus. (Giorn. Farm. Chim. 75. 169—73. Turin.) GRIMME.

W. Kolle, Hugo Bauer und Frida Leupold, *Über die Unbrauchbarkeit des Strontiumsalvarsans als Reagens für die Beurteilung der Beschaffenheit des Neosalvarsans und Salvarsans. Erwiderung auf die Arbeiten von Alfred Hirsch und Philipp Keller*. Die Angaben von HIRSCH (vgl. Münch. med. Wehschr. 72. 1549; C. 1926. I. 190) u. der herstellenden Firma über die Brauchbarkeit des Strontiumsalvarsans zum Nachweis von teilweise oxydiertem oder zersetztem Neosalvarsan u. Salvarsan sind als irreführend abzulehnen. Strontiumsalvarsan zeigt keine Oxydationsprodd. der Salvarsane an, weder solche, die durch Oxydationsvorgänge an der Arsenogruppe, noch solche, die an der Orthoaminophenolgruppe des Moleküls entstehen. Tox. Oxydations- u. Zers.-Prodd., sowie tox. Beimengungen anderer Art können nur durch die biolog. Prüfung, wie sie im Georg-Speyer-Hause an Mäusen u. Ratten ausgeführt wird, erkannt werden. Die Trübung, die Strontiumsalvarsan mit einem Teil der Operationsnummern von Neosalvarsan gibt, beruht auf der B. eines Sr-Salzes des Dioxidiarminoarsenobenzols. Derartige Operationsnummern können biolog. u. klin. vollkommen einwandfrei sein u. unbedenklich, in Aqua redestillata gel., verwendet werden. (Münch. med. Wehschr. 72. 2062—64. 1925. Frankfurt a. M., Georg-Speyer-Haus.) FRANK.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

H. E. Watson, *Chemische Industrien in Indien*. Als bodenständige chem. Industrien kommen in Betracht die Gewinnung von *Zucker, Fetten u. äther. Ölen, Salpeter, Schellack u. Indigo*, später eingerichtet wurden Anlagen zur Gewinnung von *Eisen, Blei, Gold, Mineralölen, Seife, Zement, Alkohol, Arzneimitteln, Holzdestillaten, Farben u. Drogen*, wie Opium u. Chinin. (Ind. and Engin. Chem. 18. 748—52. Bangalore [Indien].) GRIMME.

E. H. Rose, *Vorteile von Würfeln gegenüber Kugeln als Zerkleinerungsmittel*. In Kugel- u. Brechmühlen haben die Würfel gegenüber den Kugeln vor allem den Vorteil, daß sie die kleineren Partikel weitgehend vor dem Zerstoßen zu Staub schützen. Dadurch wird eine einheitliche Korngröße des zerkleinerten Materials gewährleistet. (Engin. Mining Journ. 122. 95—99.) ENSZLIN.

F. A. Ernst, *Vorrichtungen für Reaktionen bei hohem Drucke*. An der Hand mehrerer Figuren beschreibt Vf. zahlreiche App. für die Praxis, um Rkk. bei hohen Drucken auszuführen. Beschrieben werden Kompressionssysteme, hydraul. Pumpen, Autoklaven, elektr. Heizapp., Zirkulationspumpen usw. Als Baumaterial kommen Stahllegierungen mit Ni, Cr u. V, einzeln oder in Mischung in Frage. (Ind. and Engin. Chem. 18. 664—69. Washington [D. C.].) GRIMME.

H. Zollikofer, *Mit Gas betriebene Absorptionskühlvorrichtungen*. Unter Hinweis auf die zunehmende Verwendung gasbeheizter Absorptionsapparate zur Kälteerzeugung u. nach Aufzählung von verschiedenen Fabrikaten des In- u. Auslandes wird die Wirkungsweise der Eismaschine von CARRÉ — Abtreibung, Verflüssigung, Verdunstung u. Absorption von NH_3 , — die mangels aller beweglichen Teile ohne Abnutzung u. Schmierung bei geringster Wartung arbeitet, beschrieben. Die Kühlscränke „Gra“ von M. HEMPEL, Berlin-Charlottenburg u. „Elektro Lux“ von PLATEN-MUNTERS, erstere intermittierend, letztere kontinuierlich arbeitend, u. ihre Arbeitsweise werden als prakt. Ausführungsbeispiele eingehend geschildert. (Monats-Bulletin Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. 6. 161—65. Zürich.) WOLFFRAM.

R. Villers, *Eine neue Kältemaschine mit Wasserdampf*. Vf. beschreibt eine von FOLLAIN konstruierte Verbesserung der Leblancschen Maschine, die auf mehrstufiger Verdampfung von W. im Vakuum, das mittels Dampfejektoren aufrecht erhalten wird, beruht. (La Nature 1926. 46—48.) JUNG.

Gebrüder Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, *Herstellung von Flüssigkeitsmessern nach dem Kipptrommelprinzip für Säuren usw.*, dad. gek., daß die Trommel so zerlegt wird, daß alle Teile zwecks Aufbringens eines säurefesten Schutzüberzuges zugänglich sind u. daß die Teile nach der Herstellung des Überzuges mit Hilfe von Falzen oder Nuten u. Leisten unter Zwischenfügung von Schutzmasse verbunden werden. — Der Schutzüberzug kann aus, gegebenenfalls vulkanisiertem Gummi bestehen. (D. R. P. 430 843 Kl. 42 o vom 9/5. 1925, ausg. 26/6. 1026.) KÜHLING.

Karl Niessen, Pasing b. München, *Umlaufender Auslaugebehälter* mit einem oder mehreren an seiner Innenfläche angeordneten, schraubenförmig gestalteten Lenkorganen u. außen angebauten Filterkästen, dad. gek., daß zwischen den Filterkästen u. dem Arbeitsraum des Auslaugebehälters ein den ganzen Querschnitt des Behälters ausfüllendes, zweckmäßig stufenförmig abgesetztes Vorsieb angeordnet ist, wobei die Lenkorgane derart ausgebildet sind, daß sie beim Umlauf des Behälters das Auslaugegut vom Vorsieb abdrängen, während die Verbindungsstutzen zwischen dem Auslaugebehälter u. den Filterkästen mit von außen zu bedienenden Abschlußvorr.

versehen u. mittels weiterer Abschlußvorr. von der Extraktabflußleitung abschaltbar sind. (D. R. P. 431 478 Kl. 12 c vom 7/6. 1924, ausg. 10/7. 1926.) KAUSCH.

Leopold J. Godniewski, Warschau, *Benutzungsart in der Höhe verstellbarer Widerstände in Rühr- und Mischvorrichtungen*, derart, daß die Höhenverstellung innerhalb der M. stattfindet. (D. R. P. 391 009 Kl. 12 c vom 8/12. 1921, ausg. 17/7. 1926.) KAUSCH.

Franz Thelen, Zündorf a. Rh., und **Andreas Berger**, Heumar b. Köln, *Vorrichtung zur Abscheidung staubförmiger Fremdkörper aus Gasen und Dämpfen* mittels einer genäßten, rotierenden Scheibe, 1. dad. gek., daß die Scheibe aus Filz o. dgl. besteht, der durch Eintauchen des unteren Randes in einen Flüssigkeitsbehälter genäßt wird u. mit einem feststehenden messerartigen Abstreifer ausgestattet ist zum Abstreichen des Schlammes von der undurchbrochenen Scheibenfläche, gegen die das zu reinigende unter Druck zugeführte Gas geblasen wird. — 2. dad. gek., daß die rotierende Scheibe in einem zweiteiligen Gehäuse so angeordnet ist, daß die beiden als Schlammesammler u. Flüssigkeitsbehälter dienenden Teile des Gehäuses nur durch eine mittlere Durchbrechung der Scheibe in Verb. stehen, durch welche die gereinigte Luft abzieht. (D. R. P. 431 351 Kl. 12 c vom 21/12. 1924, ausg. 9/7. 1926.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Richard Heinrich**, Berlin-Südende), *Elektrische Gasreinigungsanlage mit porösen, durch Capillarkwirkung angefeuchteten Niederschlagselektroden*, dad. gek., daß an oder in nächster Nähe der Abscheidefläche ein Drahtgitter angebracht ist. — 2. dad. gek., daß das Drahtgitter verschiebbar ist. — 3. dad. gek., daß das Drahtgitter in die Niederschlagsfläche der porösen Elektrode eingelassen ist. (D. R. P. 431 865 Kl. 12e vom 3/8. 1924, ausg. 16/7. 1926.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert Werke m. b. H., Berlin-Siemensstadt, *Vorrichtung zum Entfernen des Staubes von den Elektroden in elektrischen Gasreinigern*. Man ordnet unter den von einander durch ein elektr. Feld getrennten Elektroden Sammelvorr. an. (F. P. 603 854 vom 30/9. 1925, ausg. 24/4. 1926. D. Prior. 1/10. 1924.) KAUSCH.

British Oxygen Co., Ltd., London, und **C. R. Houseman**, North Wembley, Middlesex, *Behandeln von Flüssigkeiten mit Gasen*. Alkohol, fl. Luft, fl. O₂ oder fl. N₂ usw. werden dabei durch App. mit Metallplatten herabgeschickt, wobei zwischen letzteren Zwischenräume von unter $\frac{1}{10}$ mm Dicke angewendet werden, damit die Fl. zurückgehalten wird, sobald der Druck auf beiden Seiten gleich wird, so daß das Gas, das durch die Zwischenräume strömt, mit der Fl. Schaum bildet. (E. P. 251 331 vom 28/1. 1925, ausg. 27/5. 1926.) KAUSCH.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

A. J. Cronin, *Staubeinatmung durch Hämatitbergleute*. Die Einatmung von Hämatitstaub bringt bestimmte Gewebsveränderungen in den Lungen hervor. Diese zeigen ebenso wie das klin. Bild Abweichungen von den Folgen anderer Staubeinatmungen. (Journ. Ind. Hygiene 8. 291—95.) SPIEGEL.

C. A. Klein, *Die Verhütung von Bleivergiftung in der Industrie. I. Die Kautschukindustrie. (Methoden der Konzentration der kontrollierbaren Gefahr.)* Die in der Kautschukindustrie drohenden Gefahren können vermieden werden, wenn dort nur fertige Mischungen der Pb-Verbb. mit Kautschuk verarbeitet werden, die in den über die nötigen Erfahrungen u. Vorbeugungsmaßnahmen verfügenden Bleifabriken hergestellt werden. (Journ. Ind. Hygiene 8. 296—99. Brimsdown [Middlesex], Associated Lead Manufacturers Ltd.) SPIEGEL.

A. Juckenack und **A. Brüning**, *Haffkrankheit und Arsentheorie*. Die von LOCKEMANN (S. 929) gemachten Einwendungen sind unbegründet. Die analyt. Befunde sind nicht durch einen As-Gehalt der Reagentien beeinflusst worden. Die abweichenden Ergebnisse Lockemanns sind damit zu erklären, daß z. Z. seiner Unterss.

der Zufluß von As schon $\frac{1}{2}$ Jahr keine Rolle mehr spielte. (Chem.-Ztg. 50. 513. Berlin.)
JUNG.

Philip Drinker, R. M. Thomson und Jane L. Finn, *Die Wirkung heftiger Luftbewegung und Feuchtigkeit auf die Beständigkeit von Staub-, Dampf- und Rauchwolken.* Die Änderungen wurden mittels Tyndallmeters verfolgt. Heftige Luftbewegung hatte keine Wrkg. auf Silicastaub, deutliche auf frisch erzeugtes ZnO, beträchtliche auf Tabakrauch, örtliche Befeuchtung (Dampfstrahlen) deutlichen Einfluß auf die beiden ersten. Allgemeine Anfeuchtung der Luft hatte nur bei ZnO deutliche Beschleunigung des Absetzens zur Folge. (Journ. Ind. Hygiene 8. 307—13. Boston [Mass.], HARVARD School of Public Health.)
SPIEGEL.

—, *Die Entnebelung von Wäschereien und Färbereien.* Es wird die Ursache der Nebelbildung erklärt u. als Maßnahme dagegen die Vorwärmung der bei der Entnebelung eintretenden Luft empfohlen. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1926. 87 bis 88.)
BRAUNS.

Clemens Graaff, Berlin, **Gustav Schworetzky**, Eßlingen a. N., **Anna Werlé geb. Wahl, Hildegard Werlé, Franziska Werlé, Elmar Werlé und Angelika Werlé**, Stuttgart, *Verfahren zur raschen Bereitung von vorzugsweise Feuerlöschzwecken dienendem Schaum* nach Pat. 350474 u. 350475; C. 1922. II. 986, dad. gek., daß das Druckwasser aus beiden pulverförmigen Reagenzchemikalien Emulsionen herstellt u. diese zusammenführt. — Es wird der gleiche Erfolg wie mit dem Verf. des Hauptpat. erreicht. (D. R. P. 430 138 Kl. 61b vom 14/7. 1922, ausg. 8/6. 1926. Zus. zu D. R. P. 350474; C. 1922. II. 986.)
OELKER.

Friedrich Emil Krauß, Schwarzenberg, Sa., und **Wilhelm Graaf**, Berlin, *Feuerlöscher, bei dem Tetrachlorkohlenstoff als Löschmittel dient*, 1. dad. gek., daß der Löschfl. eine fixe Base oder $C_6H_5 \cdot NH_2$ beigegeben ist. — 2. dad. gek., daß die Base als Innenüberzug des Gefäßes vorhanden ist. — 3. dad. gek., daß die Base in Form eines festen Körpers, jedoch innerhalb eines Säckchens beigegeben ist. — Eine Zerstörung der Handfeuerlöscher bezw. der Zinküberzüge derselben wird vermieden. (D. R. P. 431 190 Kl. 61b vom 11/4. 1922, ausg. 2/7. 1926.)
OELKER.

H. Griffiths, London, *Feuerlöschmittel*, welches durch Vermischen von Methylbromid mit einem schaum erzeugenden Gemenge, z. B. aus $Al_2(SO_4)_3$, Na_2CO_3 u. Quillajarinde, erhalten wird. — Das Methylbromid kann mittels CCl_4 verdünnt werden. (E. P. 251 334 vom 28/1. 1925, ausg. 27/5. 1926.)
OELKER.

IV. Wasser; Abwasser.

E. Liebeherr, *Filteranlagen für Abwasser.* (Vgl. S. 88.) Es werden die verschiedenen Filteranlagen für Abwasser angeführt u. eine neue Stoffängervorr. für Papiermaschinenabwässer u. Sulfitablauge beschrieben. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure, 414—15. Zagreb, Jugoslawien.) BR.

A. Massink, *Chlorierung und Chlorbindungsvermögen von Wasser.* Die Dosierung der Chlorzugabe muß sich nach dem Chlorbindungsvermögen des W. richten u. kann daher von Zeit zu Zeit großen Schwankungen unterliegen. Bei einem Cl_2 -Überschuß von über 0,1 mg/l wird über Geschmacksstörungen geklagt. Einige Verf. zur Best. des Chlorbindungsvermögens, besonders auch das von OLSZEWSKI (Chem.-Ztg. 47. 649; C. 1923. IV. 575) werden besprochen. Die Benzidinprobe ist am sichersten in saurer Lsg. (Gelbfärbung). (Chem. Weekblad 23. 329—34. Utrecht.) GROSZFELD.

Mary Elizabeth Stewart, Cincinnati, Ohio, *Kesselsteinentfernungsmittel*, bestehend aus einem Gemisch von Bleizucker, Na_2CO_3 u. japan. Gummi. (A. P. 1 590 915 vom 25/8. 1924, ausg. 29/6. 1926.)
KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Philipp Siedler** und **Wilhelm Moschel**, Griesheim a. M.), *Bereitung von Chlorwasser zur Abwassersterilisation unter Verwendung eines mit Mitteln zur Oberflächenentw. versehenen Absorptionsraumes*, dad. gek., daß zunächst durch Einströmung von reinem Cl-Gas die Wasserfüllung verdrängt wird, worauf der Absorptionsraum derart mit Cl u. W. beschickt wird, daß eine reine Cl-Atmosphäre unter geringem Überdruck mit dem durchfließenden Absorptionswasser in Berührung kommt. — Es wird eine gleichmäßige Chlorwassererzeugung ohne Verlust an Cl ermöglicht. (D. R. P. 429 037 Kl. 85c vom 13/7. 1922, ausg. 21/5. 1926.) OELKER.

United Water Softeners, Ltd., London, übert. von: **Charles Henry Hasler Harold**, Aldershot, England, *Sterilisationsmittel*. Wss. Lsgg. von Cl werden mit wss. Lsgg. von Ammoniumsalzen beliebiger Säuren gemischt in dem Verhältnis, daß auf 1 g Cl₂ 0,025—2 g NH₄ kommen. (A. P. 1 590 372 vom 2/1. 1926, ausg. 29/6. 1926. E. Prior. 23/3. 1925.) KÜHLING.

Pierre Max Raoul Salles, Frankreich (Gironde), *Sterilisieren von Trinkwasser*. Das W. wird der Elektrolyse bei genügend hoher Anodenspannung unterworfen. (F. P. 606 408 vom 30/10. 1925, ausg. 14/6. 1926.) OELKER.

E. Posseyer Abwasser- und Wasserreinigungsges. m. b. H., Essen-Bredeneu, *Entfernung von Phenol und seinen Homologen aus Abwässern der Kokereien und Gasanstalten*. (D. R. P. 431 244 Kl. 85c vom 11/2. 1921, ausg. 2/7. 1926. — C. 1922. IV. 697 [E. P. 175285].) OELKER.

Jean Denis, Belgien, *Behandlung cyanhaltiger Abwässer*. Abwässern von Gasanstalten, Koksöfen o. dgl. werden mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyd alkalisiert, mit FeSO₄ versetzt u. mit CO₂ u. Luft behandelt. Der Blauschlamm wird abfiltriert, das Filtrat mit dem Salz eines Erdalkalis, vorzugsweise einem Bariumsalz versetzt. Der entstehende Nd. von Erdalkalicarbonat reißt die letzten Anteile von Cyanverbb. mit. (F. P. 604 262 vom 27/8. 1925, ausg. 1/5. 1926.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

R. Brauns, *Die Brechungsexponenten des synthetischen grünen Korundes*. Die synthet. grünen Korunde wurden durch Zusatz von V (Alexandrit) u. Co gefärbt. Die D. der gefärbten Steine ist dieselbe wie bei natürlichem Korund aller Art (Rubin, Saphir usw.). Der Brechungsexponent wurde an einem klaren Prisma festgestellt. Er betrug für:

	Na	Li	Tl
ω	1,7687	1,7652	1,7724
ε	1,7606	1,7572	1,7639

Die Fehlergrenze ist bei Na u. Li \pm 0,0002, für Tl 0,0004. Diese entsprechen genau der Alexandritart. Ebenso lassen sich bei Steinen, welche mit Co gefärbt sind, keine merklichen Unterschiede im Brechungsvermögen erkennen; auch wird die Stärke der Doppelbrechung kaum beeinflusst. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 233—34. Bonn, Mineralog. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Winkler**, Ludwigshafen a. Rh., und **Fritz Giller**, Heidelberg). *Herstellung von kolloidalem Schwefel*, dad. gek., daß Polysulfidlsgg. in Ggw. von Schutzkolloiden durch Dampf oder Gase, mit oder ohne Zusatz eines Elektrolyten, zerstäubt werden. (D. R. P. 431 505 Kl. 12i vom 6/9. 1925, ausg. 10/7. 1926.) KAUSCH.

Chemical Construction Co., New York, übert. von: **Ingenuin Hechenbleikner**, Charlotte, Nord-Carolina, *Apparat zur Erzeugung von Schwefeldioxydgas*. Der App. besteht aus einer fl. S enthaltenden Kammer, Vorr. zur Einführung eines oxydierenden Mittels in die Verbrennungskammer, einem zentralen Einlaß u. einer Glocke, die dieses

Mittel auf die Oberfläche des S leitet. Ferner sind Vorr. vorgesehen, die zur Änderung des S-Spiegels dienen, um verschieden konz. SO₂-Gase erzeugen zu können. (A. P. 1 590 622 vom 1/4. 1924, ausg. 29/6. 1926.) KAUSCH.

Gesellschaft für Chemie und Hüttenwesen m. b. H., Harburg b. Hamburg, *Herstellung reiner Sulfide*. 1. Herst. von Alkalisulfiden aus Erdalkalisulfiden u. Alkalicarbonaten, dad. gek., daß man Erdalkalisulfidsgg. auf Alkalicarbonatlgg. unter Druck einwirken läßt. — 2. Kombination des Verf. mit einer stufenweisen Konz. der erhaltenen Sulfidlaugen unter Vakuum. (D. R. P. 431 253 Kl. 12i vom 3/4. 1924, ausg. 12/7. 1926.) KAUSCH.

R. Ensoll, Stockton-on-Tees, *Salzsäure*. FeCl₂-haltige Lsgg., die freie HCl enthalten, werden allmählich in ein h. Bad von H₂SO₄ einfließen, wobei HCl-Gas abdest. (E. P. 251 495 vom 6/8. 1925, ausg. 27/5. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Balz**, Ludwigshafen a. Rh., u. **Friedrich Reuscher**, Mannheim), *Verfahren zur katalytischen Oxydation von Ammoniak*. 1. dad. gek., daß man O₂ oder O₂-reiche Gase u. NH₃ einer wiederholten katalyt. Einw. unterwirft unter stufenweisem Zusatz des NH₃ in solchen Mengen, daß kein explosives Gemisch entsteht. — 2. dad. gek., daß man die Reaktionsgase unter Zusatz von NH₃ u. O₂ im Kreislauf über einen oder mehrere Kontakte führt u. fortlaufend oder zeitweise einen Teil der Reaktionsgase der Absorption zuführt. (D. R. P. 431 506 Kl. 12i vom 23/12. 1924, ausg. 8/7. 1926.) KAUSCH.

O. S. Neill, Sydney, Australien, *Eisenoxyd*. Als Pigment oder Katalysator für die NH₃-Herst. verwendbares Fe₂O₃ erhält man aus Fe-Salzen oder Fe(OH)₃ enthaltenden Lsgg., indem man diese in erhitzte Luft oder Gas zerstäubt. Man calciniert das erhaltene Pulver sodann. (E. P. 251 310 vom 24/10. 1924, ausg. 27/5. 1926.) KAUSCH.

Victor Zieren, Berlin, *Kontaktanlage* nach HERRESHOFF, dad. gek., daß man durch Anordnung der Auf- u. Abwärtswege der Gasströme im Innern der Kontaktöfen u. Wärmeaustauscher die Verbindungsleitungen zwischen den App. nur oben oder unten, d. h. auf einer Seite des App., anordnet. — Durch diese Anordnung der Verbindungsrohre an einem Ende können sich die Kontaktapp. u. Wärmeaustauscher nach der anderen Seite frei ausdehnen, ohne die Rohrleitungen in Mitleidenschaft zu ziehen. (D. R. P. 431 568 Kl. 12i vom 25/10. 1923, ausg. 14/7. 1926.) KAUSCH.

Fritz Paneth und **Kurt Peters**, Berlin, *Abscheidung von Helium aus Gasgemischen*. 1. dad. gek., daß man die He-haltigen Gasgemische gegen erhitzte Scheidewände, z. B. aus Glas, leitet, die bei gewöhnlicher Temp. gasdicht sind, bei hohen Temp. dagegen He rascher als schwerere Gase durchlassen. — 2. dad. gek., daß man der Scheidewand die notwendige Wärme durch direkte Heizung zuführt, z. B. durch elektr. Widerstände, oder indirekt durch Erwärmung eines die Scheidewand berührenden Gases oder Gasgemisches. — 3. dad. gek., daß man den Gasdruck auf beiden Seiten der Scheidewand beliebig variiert. (D. R. P. 431 507 Kl. 12i vom 2/12. 1925, ausg. 8/7. 1926.) KAUSCH.

Braunkohlen-Produkte Akt.-Ges., Berlin, *Gewinnung von Kohlenstoff in pulveriger Form bei niederen Temperaturen*. 1. dad. gek., daß Öle, wie Generatoröle, asphaltreiches Rohöl, gegebenenfalls unter Zusatz von Kohle oder Holz, in druckfesten Gefäßen auf Temp. von etwa 300—500° derart erhitzt werden, daß ein Teil des Öles während der Rk. fl. bleibt, worauf das erhaltene Pulver mit h. W. gereinigt werden kann. — 2. dad. gek., daß das ölige Rohstoffgemisch durch ein auf Temp. von etwa 300—500° erhitztes Rohr geleitet u. die Durchgangsgeschwindigkeit durch bekannte Mittel, z. B. Drosseln, geregelt wird. (D. R. P. 431 933 Kl. 12i vom 29/5. 1924, ausg. 19/7. 1926.) KAUSCH.

F. Fischer und **H. Tropsch**, Mülheim-Ruhr, *Kohlenstoff*. CO wird in Ggw. eines Katalysators (Fe, Ni, Co oder deren Oxyd) zers. u. das CO enthaltende Gas vom S zuvor befreit. Es bildet sich CO₂ u. C. (E. P. 252 152 vom 5/5. 1926, Auszug veröff. 21/7. 1926. Prior. 15/5. 1925.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln, *Aktive Kohle*. Holz, Torf oder Braunkohle wird mit H_2SO_4 bei erhöhter Temp. behandelt u. dann Dampf durch die M. geleitet. (E. P. 251 636 vom 28/4. 1926, Auszug veröff. 7/7. 1926. Prior. 28/4. 1925.) KAUSCH.

Alfred Reitz, Aschaffenburg a. M., *Gewinnung von Siliciumcarbid aus Kieselsäure und Kohle*, dad. gek., daß dem Rohgut Verbb. des F als Katalysatoren zugesetzt werden, deren Verflüchtigung durch Umschließung des Ofens durch einen seiner äußeren Form nach bekannten Mantel verhindert wird. (D. R. P. 431 759 Kl. 12i vom 13/3. 1925, ausg. 16/7. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alwin Mittasch** und **Gustav Wietzel**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur katalytischen Herstellung von Wasserstoff und Phosphorsäure*, durch Einw. von Wasserdampf mit oder ohne Anwesenheit von O_2 oder O_2 -haltigen Gasen auf P-Dampf dad. gek., daß als Katalysator Kohle verwendet wird. (D. R. P. 431 504 Kl. 12i vom 23/11. 1924, ausg. 8/7. 1926.) KA.

M. Fränkl, Augsburg, *Herstellung von Wasserstoff aus Wassergas und Wasserdampf in der Hitze*. 1. dad. gek., daß in hochfeuerfesten Wärmespeichern mit einer N_2 -freien O_2 -Kohlenstaub- oder Gasflamme eine Temp. von 1500—1800° kontinuierlich aufrechterhalten u. im Gegenstrom-Umschalt-Wechselbetrieb ein Gemisch von Wassergas u. Wasserdampf durchgeleitet wird. — 2. dad. gek., daß das Abgasgemisch von CO_2 , Wasserdampf u. H_2 u. frisches Gas-Dampfgemisch abwechselnd durch einen der beiden Wärmespeicher geleitet wird. — 3. dad. gek., daß das Abgasgemisch in einen unter Vakuum stehenden Dampferzeuger geleitet wird. (D. R. P. 431 758 Kl. 12i vom 7/7. 1925, ausg. 16/7. 1926.) KAUSCH.

Airship Guarantee Co., Ltd. und **P. L. Teed**, Westminster, *Wasserstoff*. Man entfernt aus dem App., in dem H_2 durch Einw. von NaOH auf Si erzeugt wird, den sich bildenden Schlamm kontinuierlich oder diskontinuierlich in der Weise, daß der Eintritt von Luft in den App. verhindert wird. (E. P. 250 700 vom 27/1. 1925, ausg. 13/5. 1926.) KAUSCH.

W. P. Rogers, Bedford, *Wasserstoff*. Man verwendet zur Herst. von H_2 aus Fe u. Wasserdampf Retorten, in denen das Material quer zur Längsachse vom Dampf u. den Reduktionsgasen durchströmt wird. (E. P. 251 124 vom 29/5. 1925, ausg. 20/5. 1926.) KAUSCH.

Wilhelm Hermann Friedrich, Sonnenberg b. Wiesbaden, *Gewinnung von Alkali-carbonat aus Alkalisulfat auf nassem Wege durch Umsetzung der gelösten Sulfate mit frisch gefälltem Erdalkalicarbonat, im besonderen Bariumcarbonat*, gek. durch Zusatz einer geringen Menge eines NH_4 -Salzes. (D. R. P. 431 509 Kl. 12i vom 17/9. 1924, ausg. 8/7. 1926.) KAUSCH.

Pittsburgh Plate Glass Co., Pennsylvan., übert. von: **Edwin T. Asplundh**, Barberton, Ohio, *Erhöhen der Dichte von feinverteiltem Material*, insbesondere von calcinierter Na_2CO_3 , die frei von W. ist. Man unterwirft die calcinierte Na_2CO_3 schwerem Druck zwecks Erzielung fester Briketts von der gewünschten D. u. pulverisiert diese alsdann zur gewünschten Korngröße. (A. P. 1 590 795 vom 22/9. 1924, ausg. 29/6. 1926.) KAUSCH.

Egon Glücksmann, Berlin-Schöneberg, *Herstellung stabiler Erdalkalipolysulfidlösungen* nach D. R. P. 419910, dad. gek., daß man Erdalkalipolysulfidlgg. in der dort geschützten Weise stabilisiert. (D. R. P. 431 642 Kl. 12i vom 17/4. 1925, ausg. 14/7. 1926. Zus. zu D. R. P. 419910; C. 1926. I. 758.) KAUSCH.

Morduch Berko Trepel, Paris, *Herstellung von Alkali- bzw. Erdalkalisulfiden aus schwefelsäurehaltigen Raffinationsabfällen*. (D. R. P. 431 866 Kl. 12i vom 21/9. 1924, ausg. 17/7. 1926. F. Prior. 7/3., 16/4. u. 27/5. 1924. — C. 1925. II. 1912 u. C. 1926. I. 2763.) KAUSCH.

Hermann Schulze, Bernburg, *Herstellung von sehr porösem, hochprozentigem Bariumoxyd aus einem Gemisch von Bariumcarbonat und Kohle* durch die strahlende Wärme von durch den elektr. Strom betätigten Heizquellen, dad. gek., daß man die Reaktionsmasse in vollkommener Ruhe gleichzeitig von zwei oder von allen Seiten der strahlenden Hitze derart aussetzt, daß die Heizquellen das Brenngut nicht berühren, wobei in dem Reaktionsraum dauernd gewöhnlicher Luftdruck oder eine Kleinigkeit darüber mittels Luftpumpe oder auf andere beliebige Weise aufrechterhalten wird. (D. R. P. 431 617 Kl. 12m vom 11/6. 1924, ausg. 13/7. 1926.) KAUF.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken Actien-Gesellschaft, Aachen (Erfinder: **Friedrich Rüsberg**, Mannheim). *Abscheidung von Chlorbarium aus Lösungen*. 1. gemäß D. R. P. 429716 dad. gek., daß in die Lsgg. an Stelle von Kochsalz Steinsalz eingetragen wird, worauf man gegebenenfalls das die Verunreinigungen des Steinsalzes enthaltende BaCl₂ aus bei gewöhnlicher Temp. gesätt. BaCl₂-Lsg. umkristallisiert. — 2. dad. gek., daß das Steinsalz stufenweise in bestimmten Teilmengen der Lsg. zugesetzt wird, wobei nach jedesmaligem Eintragen einer Teilmenge die Verunreinigungen des Steinsalzes durch Filtrieren o. dgl. entfernt werden. — 3. dad. gek., daß man das Steinsalz teilweise durch reines Kochsalz, z. B. Siedesalz, ersetzt. (D. R. P. 431 643 Kl. 12m vom 2/10. 1924, ausg. 14/7. 1926.) KAUSCH.

Bruno Waeser, Berlin, *Herstellung von Magnesiumcarbonat unter gleichzeitiger Gewinnung von Ammoniumsalzen* aus Lsgg. von Mg-Salzen oder solche enthaltenden Kalisalzsalzen mittels NH₃ u. CO₂, dad. gek., daß man die Lsgg. mit so viel NH₃ versetzt, daß ihr Gehalt an diesem höchstens 10% beträgt, u. die Behandlung mit verd. CO₂ unter gleichzeitiger Kühlung der Lsg. derart erfolgen läßt, daß die Entstehung von Bicarbonat vermieden wird, worauf man in an sich bekannter Weise das aus der Lsg. niedergeschlagene MgCO₃ durch Filtrieren abtrennt u. das Filtrat auf NH₄-Salze, gegebenenfalls auf K-Salze, verarbeitet. (D. R. P. 431 618 Kl. 12m vom 24/2. 1923, ausg. 13/7. 1926.) KAUSCH.

Niels C. Christensen, Salt Lake City, Utah, *Wasserfreies Zinkchlorid*. Man erhitzt trocknes PbCl₂ zusammen mit metall. Zn: $PbCl_2 + Zn = ZnCl_2 + Pb$. (A. P. 1 590 229 vom 7/6. 1923, ausg. 29/6. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Ripke**, Elberfeld), *Darstellung von Auronatriumthiosulfat* aus Goldsalz u. Na₂S₂O₃, dad. gek., daß man eine Lsg. des Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck in einer indifferenten Atm. eindampft. (D. R. P. 431 580 Kl. 12i vom 6/5. 1925, ausg. 8/7. 1926.) KAUSCH.

Georg Agde, Darmstadt, *Gewinnung von kristallisierten Sulfaten des Eisens Kupfers, Zinks und Nickels*, gek. durch Hinzufügen der für die Wiederbenutzung als Lösesäure notwendigen H₂SO₄ vor dem Abscheiden der Sulfatkrystalle, darauffolgendes Abkühlen der gesätt. Sulfatlsg. u. durch Innehaltung von solchen Salz- u. Säurekonz. u. Temp., bei denen eine Verunreinigung durch Mitausfallen wasserärmerer Salzkrystalle vermieden wird. (D. R. P. 431 581 Kl. 12n vom 14/1. 1925, ausg. 12/7. 1926.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Felix Singer, *Die physikalischen Eigenschaften keramischer Massen*. (Sprechsaal 59. 378.) SALMANG.

E. Erwin Urbschat, *Neue Betriebsgeräte und Betriebseinrichtungen. Unter besonderer Berücksichtigung der Keramik, Glas- und Emailindustrien nach Beobachtungen auf der Leipziger Technischen Messe und Baumesse, Frühjahr 1926, dargestellt*. (Keram. Rdsch. 34. 273—83. 307—12. 325—27. 345—48. 358—67. Berlin.) SALMANG.

A. Otremba, *Studien über den Abbrand des Kryoliths*. Eingehende Studien über den Abbrand des F aus dem Kryolith, die zu erzeugende Trübung durch F aus Kryolith,

über dessen Schmelzwirkg. die chem. Eigenschaften des F aus Kryolith u. den Vergleich des Kryoliths mit Kieselfluornatrium. (Keram. Rdsch. 34. 375—77. 397—400. Cöthen.) SALMANG.

W. Pukall, *Über die Vorgänge beim Trocknen keramischer Rohwaren*. Durch einfache Verdunstung von W. an der porösen Oberfläche eines Pukallfilters kann W. aus 9,5 m Tiefe heraufgehoben werden. Bei feinporigen Massen sind beim Trocknen nur Capillarkräfte tätig, die Trocknung geht nur an der Oberfläche vor sich, während bei grobkörnigen Massen die Trocknung auch von außen nach innen gehen kann. Die Trockenschwindung der feinporigen u. feinkörnigen Massen ist eine Folge des äußeren Luftdrucks. Solche Massen sind innen trocken, während sie außen noch feucht sind. Sie trocknen also nur an der Oberfläche. Der Trockenvorgang ist unabhängig vom Luftdruck. Mit der Wasserverdunstung ist Abkühlung u. Unterdruck im Inneren verbunden. Die Trocknung ist von der Lufttemp. u. deren Feuchtigkeit abhängig. Die Austrocknung der äußeren Schichten darf der inneren nicht voraneilen. Der Kp. des im Inneren des Körpers unter negativem Druck stehenden W. darf bei Anwendung künstlicher Wärme nicht überschritten werden. Der günstigste Zustand ist der, bei dem der Dampfdruck im Inneren der M. dem der Außenluft nahekommt. Die Austrocknung geht nur soweit, bis der innere u. äußere Luftdruck gleich sind. Die Austrocknung kann außer durch die Luft auch durch wasseraufnahmefähige poröse Stoffe erreicht werden. (Sprechsaal 59. 367—70.) SALMANG.

R. Clausß, *Wirtschaftlicher Trocken- und Brennbetrieb*. (Tonind.-Ztg. 50. 721 bis 724.) SALMANG.

F. H. Norton, *Der Mechanismus der Splitterung*. Bruch durch Splitterung wird sowohl durch Scher- wie durch Zugspannung bewirkt. Die beim Anheizen beobachtete Splitterung ist auf Scherkräfte zurückzuführen, die beim Kühlen entstehende Splitterung meist auf Zug- u. weniger auf Scherkräfte. Bei plötzlichem Erhitzen treten keine großen Spannungen durch Zug auf. Die Scherkräfte sind bei der Erhitzung u. beim Abkühlen fast gleich u. sind ungefähr gleich der Hälfte der maximalen Zug- oder Druckkräfte. Brüche durch Scherung treten plötzlich an den Ecken u. Kanten auf u. Risse treten an den Scherspannungslinien auf, also etwa 45° zur Oberfläche. In der Nähe der Ecken u. Kanten ist die Oberfläche leicht nach Art der Linien der Scherspannung gekrümmt. Spannungsrisse erscheinen auf dem Ziegel in Teilen, die von den Ecken entfernt liegen u. an Stellen, an denen sich Spannungen konzentrieren. Sie gehen von der Oberfläche aus u. dringen mit der Abkühlung immer tiefer in dieselbe ein. Die Risse folgen den Linien der wichtigsten Spannungen. Feuerfeste Ziegel zeigen plastischen Verlauf der Scherung bei ungefähr derselben Temp., bei der sie bei der Druckerweichungsprobe anfangen, zusammenzusinken. Die Messungen wurden nach der photo-elast. Methode vorgenommen. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 446—61. Mass. Inst. of Technol.) SALMANG.

L. Vielhaber, *Email-Frittegrund für Guß*. (Keram. Rdsch. 34. 323—24.) SALM.

Paul Dietrich, *Über zwei in der Praxis beobachtete Glasurfehler an Feinsteinzeug*. An Stelle von PbO kann man zuweilen bleihaltige Glasabfälle den Glasuren zusetzen. Wenn die Asche schädlich wirkende S-haltige Gase ausstößt, kann man diese durch Übersichten der Asche mit 5 cm hoher Kalkschicht entschwefeln. (Keram. Rdsch. 34. 348—49.) SALMANG.

E. Zschimmer und **E. Leonhardt**, *Die Änderung des „Kegelfallpunktes“ von Steingutglasuren mit veränderter chemischer Zusammensetzung*. Es wird ein „Kegelfallpunkt $v n$ “ zur Charakterisierung der Erweichung von Gläsern definiert. Der Kegelfallpunkt $K F = t^0 v n$ ist derjenige Temp.-Punkt t^0 , bei welchem eine massive Pyramide von der Form der Industrie-Segerkegel bei einer Heizgeschwindigkeit $v = n^0$ je Minute den Segerschen Deformationspunkt erreicht (Berührung der Spitze der Pyramide mit der Grundplatte). Der $K F$ wird bei 2 Steingutfritten für verschiedene Heizgeschwindig-

keiten u. bei wechselnder Zus. bestimmt. Für die Steingutindustrie ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß der Kalk bei den verwendeten Glasurfritten nicht als Schmelzmittel wirkt, sondern den *K F* erheblich steigert. Es wird vorgeschlagen, die Kegelfallpunkte verschieden zusammengesetzter Gläser für verschiedene Heizgeschwindigkeiten zu messen, um dadurch den Verlauf der Zähigkeit mit der Temp. zu kennzeichnen. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 287—90. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) SALM.

—, *Fortschritte in der Glaszerei.* (Glas u. Apparat 7. 81—83.) SALMANG.

Wilhelm Hannich, *Die Schleif- und Poliermittel zur Glasbearbeitung.* (Keram. Rdsch. 34. 414—16.) SALMANG.

Friedrich Tippmann, *Der automatische Schachtofen und sein Produkt.* Im Schachtofen kann ein Erzeugnis von derselben Güte wie im Drehofen erbrannt werden. Großes Bild- u. Zahlenmaterial über die Erzeugnisse, den Betrieb u. die Unters. der Prodd. Die Unters. erfolgt zweckmäßig in den sog. „feuchten Kammern“ mit 60-facher Vergrößerung an Pulvern, die mit reinem W. in dünner Schicht abgebunden werden. Man kann so besseren Einblick erhalten als bei den üblichen Pulverpräparaten. (Zement 15. 370—73. 389—91. 404—07. Regensburg.) SALMANG.

Sandford S. Cole, *Anforderungen an feuerfestes Material für Gaserzeugungsanlagen* (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 462—73. Pittsburgh [Pa.], Mellon Inst.) SALMANG.

Friedrich Rinne, *Bemerkungen zur Mechanik und Optik des Glasschneidens.* (Vgl. S. 812.) Es werden die Spannungsfelder, welche beim Schneiden des Glases entstehen, aufgenommen u. besprochen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 209—16. Leipzig, Univ.) ENSZLIN.

J. F. Hyslop, *Eine Mitteilung über einige Umstände, die den Widerstand von Hafsen gegen den Angriff durch Glas beeinflussen.* (Journ. Soc. Glass Technology 10. 148 bis 154. Wembley, General Electric Co.) SALMANG.

Michael Parkin und **W. E. S. Turner**, *Der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Mischung von Versätzen für Soda-Kalkgläser.* Wenn der Feuchtigkeitsgehalt über 4% hinausgeht, haften die einzelnen Körnchen aneinander. Eingehende Mischung, die sogar durch Siebung unterstützt wird, kann einen Gehalt von 6—7% W. nicht unschädlich machen. (Journ. Soc. Glass Technology 10. 114—29. Sheffield, Univ.) SALMANG.

Edith M. Firth, **F. W. Hodkin**, **M. Parkin** und **W. E. S. Turner**, *Der Einfluß von Wasser auf die Einschmelzgeschwindigkeit und auf die für die Bearbeitung wichtigsten Eigenschaften der Soda-Kalkgläser.* Soda-Kalkglasversätze, die teils calcinierte Soda, teils Sulfat u. 0,25—15% W. enthielten, wurden eingeschmolzen. Geringe Anteile an W. übten günstigen Einfluß auf die Schmelzung aus. In sulfatfreien Sätzen war 1% W. am besten, mehr als 2% sollte nicht zugegen sein. In sulfathaltigen Sätzen können 3—4% vorkommen. Die sulfathaltigen Versätze wurden leichter geläutert u. waren gleichmäßiger. Gläser, die mehr als hinreichend W. enthielten, wurden viscoser u. hatten einen kleineren Verarbeitungsbereich als die Gläser aus trockenen Versätzen. Chem. Umsetzungen spielen bei diesen Unterschieden keine Rolle, die Unterschiede in der Zus. der Gläser waren gering. (Journ. Soc. Glass Technology 10. 129—45. Sheffield, Univ.) SALMANG.

Edith M. Firth, **F. W. Hodkin**, **Constance M. Muirhead**, **Michael Parkin** und **W. E. S. Turner**, *Eine Studie über einige Wirkungen von Chloriden auf die Schmelzung und die Verarbeitungseigenschaften von Pottasche-Bleioxyd-Silicaglas.* Die Studien wurden an etwa 40 Glassätzen mit ungefähr 34% PbO ausgeführt. KCl wurde in Mengen von 0—14 Teilen, auf 100 Sand berechnet, zugefügt. Entsprechend wurde der Pottaschegehalt vermindert, um das Gesamtkali konstant zu halten. Verfolgt wurde der Einfluß des Rührens, der Feuchtigkeit u. der Temp. Obwohl vollkommene Mischung nicht möglich war, war das Glas befriedigend, außer wenn mehr als 6 KCl, auf 100 Sand berechnet, im Glase zugegen war. PbO scheint am flüchtigsten zu

sein, wenn kein Chlorid zugegen ist. Bei Gegenwart von Chlorid ist die Verflüchtigung aller Komponenten einheitlicher. Das K eines Teiles des KCl geht in das Glas über. Beim Einschmelzen werden HCl-Dämpfe entwickelt. KCl gibt beim Erhitzen mit flüchtigem PbO HCl. Auch wird bei feuchtem Material PbCl₂ gebildet. KCl ging scheinbar nicht in die Wände des Schmelzgefäßes über. Diese waren allerdings besonders dicht. In Zusätzen von 1% des Sandes verzögerte das KCl das Einschmelzen nur wenig. Bei 2—4 KCl auf 100 Sand wurde das Einschmelzen sogar beschleunigt. Bei größeren Zusätzen traten Unregelmäßigkeiten auf. Die Läuterungsgeschwindigkeit wurde bei weniger als 2 KCl, auf 100 Sand berechnet, vermindert, aber bei größeren Zusätzen beträchtlich erhöht. Gel. Chlorid erhöht den Glanz des Glases. Rührung der Schmelze war nicht nützlich, förderte aber die Verflüchtigung des Chlorides. Bei Erhöhung der Temp. von 1350 auf 1400° ging Einschmelzen u. Läuterung schneller vor sich. Trotz geringen Fe-Gehaltes wurde durch KCl grüne Färbung verursacht. Vielleicht wird durch Ggw. von KCl die Verflüchtigung von FeCl₃ vermindert. (Journ. Soc. Glass Technology 10. 176—98. Sheffield, Univ.) SALMANG.

Edith M. Firth, F. W. Hodkin und W. E. S. Turner, *Die Erzeugung von Opaleszenz durch Chloride in Pottasche-Bleioxyd-Silicagläsern*. Die Opaleszenz kann während des Schmelzens auftreten, häufiger aber beim Anlassen von Glasproben. Wenn bei 1350° geschmolzen wird, muß wenigstens 2% KCl zugegen sein, wenn Opaleszenz bei 1350—1150° auftreten soll. Um sie beim Anlassen zu erhalten, muß wenigstens 0,5% KCl zugegen sein. Bei zunehmender Härte des Glases ist mehr Chlorid nötig. Soll die Opaleszenz vermieden werden, so darf höchstens 2% KCl beim Einschmelzen zugegen sein. Bei größeren Zusätzen muß das Glas bei höherer Temp. gehalten werden, um das überschüssige KCl zu verflüchtigen. Dichte Opaleszenz erscheint bei 900° u. verschwindet bei 1000°, sehr schnell bei 1200°. Für gegebene Temp. oder oberhalb 500° nimmt sie mit dem Chloridgehalt zu. Es scheint, als ob chloridhaltiges Glas eine etwas höhere Kühltemp. hat als gewöhnliches Glas. Die Opaleszenz ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Kieselsäure ausgefällt wird oder durch die beschränkte Löslichkeit von PbCl₂, dessen Ggw. bewiesen wurde. (Journ. Soc. Glass Technology 10. 199—212. Sheffield, Univ.) SALMANG.

E. Zschimmer, E. Zimpelmann und L. Riedel, *Über das Läutern von reinen und tonerhaltigen Alkali-Kalk-Silicatgläsern mit Sulfat oder Arsenik*. An einem harten Fensterglase, dessen Kieselsäure stufenweise durch 1—12% Tonerde ersetzt wurde, wurde die Einw. von verschiedenen großen Mengen von Na-Sulfat (mit u. ohne Arsenik) oder von Arsenik u. Salpeter während des Einschmelzens u. im Glase beobachtet. Das Na-Sulfat wirkt als Läuterungsmittel nur in Mengen bis zu 0,2%. Größere Mengen führen zur Schaumbildung besonders bei tonerereichen Gläsern. Die Läuterung wird durch einen Temp.-Stoß, d. i. vorübergehende Temp. Steigerung u. Senkung erleichtert. Die Wrkg. des Sulfates als Läuterungsmittel wird chem. u. physikal. erklärt. Arsenik u. Salpeter im Übermaße führen ebenfalls zur Schaumbildung. Hier gelingt die Läuterung auch bei tonerereichen Gläsern bei Innehaltung der richtigen Mengenverhältnisse. Die Arsenatläuterung muß ausscheiden, wenn der Arsengehalt des Glases bei der Verarbeitung stört (Arsenspiegel). Die Schaumbildung wurde photographiert, die Blasenbildung durch seitliche ultramikroskop. Belichtung festgehalten. Die Blasenbildung bei der Sulfatläuterung wird auf Entbindung von SO₃ durch Kieselsäure u. Aufspaltung von SO₃ in SO₂ u. O₂ erklärt. (Sprechsaal 59. 331—33. 353—57. 393—95. 411—13. 422—25. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) SALMANG.

Fritz Eckert, *Einfluß der Wärmevergangenheit auf die optischen Konstanten von Gläsern*. Der Brechungsexponent des Glases ist von der Länge der Zeit, die es im plast. Zustande verweilt, abhängig. Für den Wert der opt. Konstanten ist im wesentlichen die letzte Wärmevergangenheit maßgebend. Durch die Messungen wird die durchschnittliche Homogenität einer opt. Schmelze festgelegt, u. die Reproduzierbarkeit

von drei verschiedenen Schmelzen unter möglichst gleichen Bedingungen gezeigt. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 282—87.) SALMANG.

Fritz Eckert, *Über einen besonderen Fall von Verfärbung und Lumineszenz von Glas.* Vorl. Mitt. Geringe Mengen eines etwa 80% Cerpräparats machen Gläser lichtempfindlich. Die Gläser phosphorescieren. Die bräunliche Verfärbung verschwindet bei Erwärmung. Diese Vorgänge sind beliebig umkehrbar. Cer u. andere Schwermetalloxyde verhindern bei hinreichender Konz. im Glase die Verfärbung durch Röntgenstrahlen. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 300—01.) SALMANG.

E. Zschimmer, C. M. Grisar und H. Meess, *Signalgrün und die Absorption des Kupferoxyds in verschieden zusammengesetzten Gläsern.* In einer systemat. Reihe von Versuchsschmelzen mit SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, MgO, ZnO u. PbO wird der Einfluß von 4,5% CuO auf die Lichtdurchlässigkeit von verschiedenen Wellenlängen festgestellt. Sämtliche Schaulinien der Durchlässigkeitsfaktoren für 1 mm Glasdicke zeigten ein Maximum der Durchlässigkeit in der Nähe der Wellenlänge 500 $\mu\mu$. Die Lage des Maximums darf als eine spez. Eigenschaft des CuO aufgefaßt werden. Das CuO lag in den Schmelzen wahrscheinlich als Silicat oder Borat vor, in einigen Fällen hatte es sich teilweise reduziert (Rubinbildung). Das CuO ist ein typ. „Rotfresser“, denn sämtliche Schmelzen absorbieren das Rot 700 $\mu\mu$ stark. Das Verhältnis der Rotdurchlässigkeit zur Durchlässigkeit für die blaugrünen Strahlen 500 μ ist in hohem Maße von der Natur u. der Menge der Glasbildner abhängig. Für jede Schmelze wurde entsprechend den Vorschriften der Deutschen Seewarte die Plattendicke für 2% Rotdurchlässigkeit berechnet u. daraus die Durchlässigkeitsfaktoren für Grün 530 $\mu\mu$ u. Blau 450 $\mu\mu$. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 290—300. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) SALMANG.

E. Zschimmer und A. Dietzel, *Die Temperatur-Zeit-Kurven der sichtbaren Entglasung bei Spiegelglas.* Es wird ein Entglasungsapp. mit Tiegelthermoelement beschrieben, der es gestattet, Glasproben von 0,05 g M. rasch auf die Entglasungstemp. zu erhitzen u. abzuschrecken, unter gleichzeitiger exakter Temp.-Ablese u. Zeitmessung. Die Erscheinungen bei der Entglasung des Waldhofer Spiegelglases werden beschrieben. In Dünnschliffen der Entglasungsproben werden die Maximallängen der Krystalle ausgemessen, die sich bei verschiedenen Temp. u. Zeiten gebildet haben. Die Krystallisationsgeschwindigkeit wird bestimmt u. die Kurve für die Abhängigkeit von der Temp. entworfen. Das Maximum liegt bei 1005°. Bei dieser Temp. entstehen in 1 Min. Krystalle von 20 μ Länge. Es werden die für den prakt. Gebrauch dienenden Temp.-Zeitkurven der sichtbaren Entglasung für Krystallängen von 10, 50 u. 100 μ diskutiert. Die bei 1000° ausgeschiedenen Krystalle des Waldhofer Spiegelglases werden als Tridymit u. Wollastonit durch Röntgenogramme identifiziert. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 278—82. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) SALMANG.

C. J. Smithells, *Mitteilung über die Entglasung eines Blei-Boratglases.* Durch Ätzung von solchen Gläsern, die u. Mk. keine Entglasungsprodukte zeigten, ließen sich schöne Krystalle entwickeln. Sie bestehen wahrscheinlich aus PbO · 3 B₂O₃. (Journ. Soc. Glass Technology 10. 145—48. Wembley, General Electric Co.) SALM.

W. W. Coblenz und A. N. Finn, *Ein nicht aktives Kobaltblauglas.* Es wird dargestellt durch Einführung von Ce u. 0,1% CoO in ein gewöhnliches Soda-Klaskglas. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 423—25. Bur. of Stand.) SALMANG.

Georg Jaeckel, *Über einige neuzeitliche Absorptionsgläser.* Es werden ultraviolett-durchlässige weiße u. farbige Gläser u. deren Anwendungsgebiete beschrieben. Es wird auf die Fluoreszenz der Absorptionsgläser in schwarzem ultraviolettem Licht aufmerksam gemacht. Die Fluoreszenzfarbe u. die Absorptionsgrenze der gelben Cd-Sulfidgläser verschiebt sich bei weiterem Anlassen nach den langen Wellen, was auf ein Wachsen der farbenden Kolloide zurückgeführt wird. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 301—04. Berlin.) SALMANG.

E. Voit, *Die optischen Flintglasschmelzen von Fraunhofer*. Die Aufzeichnungen FRAUNHOFERS u. UTZSCHNEIDERS ergeben ein Bild von der Zus. des Gemenges, von dem Schmelz- u. Rührversuchen u. dem Ausfall der Flintglasschmelzen FRAUNHOFERS. Man ersieht aus ihnen, wie FRAUNHOFER bis zu seinem Tode mit verschiedenen techn. Schwierigkeiten bei der Durchführung der Glasherst. u. stark schwankender Ausbeute an einwandfreiem opt. Glase (trotz vielfacher Verbesserungen) zu kämpfen hatte. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 246—52.) SALMANG.

Th. Schauer, *Quarzsand und Stückenquarz, zwei verschiedene mineralogische Modifikationen*. Deutsche Krystallsande wandeln sich beim Brennen viel schwerer in Cristobalit um als norweg. Quarz. Die Löslichkeit von Cristobalit, Stückenquarz u. Krystallsand in HF verhielt sich bei bestimmten Bedingungen wie 2,6:55,6:70,6. Der Transparenzunterschied dieser Stoffe in Porzellan beruht also nur auf der größeren Löslichkeit des umgewandelten Cristobalits in der Feldspatschmelze. Werden Sand u. Stückenquarz geschmolzen u. dann bei 1470° in Cristobalit umgewandelt, so verhalten sie sich gleich. Dabei ist schnelles Abschrecken des so gebildeten Glases der Umwandlung günstig. Vf. hält den langsam aus der Schmelze abgekühlten Quarz für β -Quarz, den er für schwerl. hält u. der in den deutschen Sanden vorliegt. Den schnell abgekühlten Quarz hält er für α -Quarz, wie er im Stückenquarz angeblich vorliegt. Dieser soll sich leichter umwandeln wie der β -Quarz. (Sprechsaal 59. 473—75.) SALMANG.

S. E. Hemsteger und W. C. Stief, *Die Verwendung von Georgia- und Nord-Karolina-kaolinen in einer Semiporzellanmasse*. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 444—45. Mt. Clemens [Mich.], Mt. Clemens Pottery.) SALMANG.

Ladislav von Putnoky, *Mitteilung über Steatitporzellane*. Steatitkörper aus reinem Pulver erfordern 1450° Brenntemp., mit 15—30% Ton u. mit W. kann schon bei 1200—1300° ein dichter Scherben erbrannt werden. Diese Körper haben gegenüber Porzellan billigere mechan. Aufbereitung, geringere Brenntemp., geringe Schwindung u. große Elastizität. Zwischen reinen Steatitmassen u. den Steatitporzellanen lassen sich sämtliche Übergänge herstellen. (Chem. Rundschau Mitteleuropa u. Balkan 3. 66—69.) SALMANG.

Alex von Baranoff, *Über die Plastizität des Tones*. Theoret. Unters. einiger allgemein-plast. Spannungsgleichgewichte auf mathemat.-mechan. Wege. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 76—84. 191—96. Göttingen, Univ.) SALMANG.

Hermann Salmang, *Die Rolle des Wassers bei der Verformung der Tone*. Unter Mitarbeit von **Alfred Becker**. Durch Verformung von Kaolin mit Fll. verschiedener Zus. wird gezeigt, daß er nur mit solchen Fll., die Säure- oder Hydroxylgruppen (Säuren u. Alkohole) enthalten, bildsam wird. Das W., das beide Gruppen enthält (H, OH), dürfte also nur durch seine chem. Natur wirken, Kohlenwasserstoffe z. B. machen nicht bildsam. Fll. können außer durch ihre chem. Natur auch durch ihre Viscosität Tone bildsam machen. Massen, die weniger gut bildsam werden, z. B. Steatit u. Glimmer in feinsten Verteilung, zeigen dieselben Erscheinungen wie Kaolin, nur in schwächerem Maße. Bei ihnen tritt daher der Einfluß der Viscosität stärker hervor. Beim Graphit, der keinerlei chem. Affinitäten besitzt, machen nur noch viscoses Fll. bildsam. Damit ist bewiesen, daß sich bei der Verformung von Tönen u. Kaolinen chem. Vorgänge abspielen. (Sprechsaal 59. 389—90. Aachen.) SALMANG.

O. Kallauner, *Dolomitische Bindemittel*. Beschreibung der Eigenschaften u. Anwendung dieser Bindemittel, die Vf. in 4 Gruppen einteilt: dolomit. Mg-Bindemittel, wirkliche dolomit. Kalke, gemischte dolomit. Kalke u. dolomit. Zemente. (Zement 15. 338—39.) SALMANG.

H. Nitzsche, *Die Berechnung der Rohmehlmischung für Zement*. (Zement 15. 352—54.) SALMANG.

Hans Kühl, *Reduzierender Brand und Farbumschläge bei der Sinterung des Portlandzementklinkers*. (Nach Versuchen von **Wilhelm Adam**.) Durch Reduktionsmittel können die Fe-Verbb. des Portlandzementes bis zu Metall reduziert werden. Die gelben, braunen u. roten Färbungen des Klinkers sind nicht auf Red. zurückzuführen. Im sinternden Klinker ist das Fe_2O_3 frei, da die Ferrite oberhalb 1400° zerfallen. Der Bestand an Fe_2O_3 ist nur durch schnelles Abkühlen bedingt, bei langsamer Kühlung entstehen die Ferrite. Werden sie nicht gebildet, so färbt das Fe_2O_3 die M. an. (Zement 15. 456—58.) SALMANG.

Albert Hauenschild, *Über die Korngröße des Portlandzementmehles und den Einfluß derselben auf die Hydrationsgeschwindigkeit*. Die chem. Analyse zeigt, daß sowohl die Sulfate des Klinkers, als auch der zwecks Regulierung der Abbindezeit zugesetzte Gips sich in den feinsten Fraktionen anreichern. Die Korngrößen des Zementes unterscheiden sich sonst nur durch den Glühverlust, der bei den feinsten Fraktionen am größten ist u. mit zunehmender Korngröße abnimmt. Die Abbindezeit wird mit zunehmender Feinheit geringer. Das Litergewicht vermindert sich erheblich mit der Zunahme der Feinheit der Zemente. Die Raumbeständigkeit wird durch feine Mahlung gehoben. Die höchsten Festigkeiten wurden bei Korngrößen von zwischen $19,7 \mu$ u. $36,3 \mu$ erreicht. Das Staubeine mit einer Korngröße von unter 7μ zers. sich durch das W. der Luftfeuchtigkeit u. der CO_2 bald nach der Mahlung u. ergibt daher nicht, wie angenommen werden könnte, die höchsten Festigkeiten. Die Hydratation erfolgt durch Einw. des W. auf die Oberfläche der Körnchen, ihre Geschwindigkeit steigt mit der Abnahme der Korngröße. Körnchen unter 15 — 18μ hydratisieren vollständig, d. h. es werden nahezu alle Klinkermineralien verändert. Größere Körnchen hydratisieren nur teilweise. Die Geschwindigkeit der Hydratation hängt auch mit der Beschaffenheit u. der chem. Zus. der Klinkermineralien zusammen. Alit hydratisiert wesentlich schneller als die anderen Klinkermineralien. Die Hydratation hängt auch von der Größe der Klinkerkrystalle ab. So hydratisiert ein einheitlicher Krystall von 15μ Durchmesser rascher, als ein gleich großes Körnchen, das aus verschiedenen Klinkermineralien zusammengesetzt ist. (Zement 15. 453—56. 469—71. 488—92.) SALM.

Karl Goslich, *Calciumsulfat als Verzögerer der Bindezeit von Portlandzement*. Beim Mahlen der Rohklinker werden die Temp. der Umwandlung des Doppelhydrats in das Halbhydrat erreicht. Man kann also durch Regelung der Temp. des Mahlguts die B. des Halbhydrats nach Belieben bewirken oder verhindern. (Tonind.-Ztg. 50. 995—96. Wien.) SALMANG.

Frederick Greenbaum, *Über eine neue billige Zementart für Fußboden und Wandauskleidungen*. Durch Zumischung verschiedener Füllmittel zu Sorelzement können gut abbindende Zemente erhalten werden. Nur die Zemente, die 3 Füllstoffe enthalten, waren wasserfest. Gute Zemente haben eine Bruchstärke von 30 kg/qcm . (Chem.-Ztg. 50. 409—10.) SALMANG.

Otto Graf, *Untersuchungen über das Schwinden und Quellen von Zementmörtel bei Verwendung von Zementen verschiedener Mahlung und verschiedener Herkunft*. Eingehende. durch Diagramme u. große Zahlentafeln belegte Unterss. (Zement 15. 459—61. 475—77. Stuttgart, Techn. Hochsch.) SALMANG.

C. W. Carstens, *Zur Mineralogie einiger in Alzementklinkern auftretenden Kalkaluminat*. Eingehende mineralog. Beschreibung von $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ u. $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. (Zement 15. 335—38. Trondhjem.) SALMANG.

Kurt Nehring, *Über Zerstörungen von Zementdrainrohren in Mineralböden*. Durch Analysen von Zementdrainrohren verschiedenen Alters (Tabellen im Original) wurden die Vorgänge beim Abbinden u. Erhärten von Beton untersucht. Durch Einw. der CO_2 der Luft werden zuerst das freie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ abgebunden, dann die Ca-Aluminat u. zum Schluß die Silicate zers., wobei die sich abscheidende SiO_2 in unl. Zustand übergeht. Durch die starke Erhöhung des Gehaltes an CaCO_3 auf über 75% wird die Angreif-

barkeit des Betons stark erhöht. — In 2 Fällen von Zerstörungen von Zementdrainrohren in Mineralboden wurde als Ursache die aggressive CO_2 des Grundwassers festgestellt. In einem Fall tritt vielleicht noch eine Wrkg. von Mg-Verbb. hinzu. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 883—87. Königsberg i. Pr., Univ.) JUNG.

P. Budnikow, *Zur Frage der Herstellung von Anhydritzement*. Unter Mitarbeit von **M. Levin**. Anhydrit wurde mit bas. u. sauren Stoffen zusammen erhärten gelassen u. die Zugfestigkeit geprüft. Sie war am größten bei Zusatz von 2% $NaHSO_4$ oder $KHSO_4$. (Tonind.-Ztg. **50**. 1009—11. Charkow [Rußl.], Technol. Inst.) SALM.

—, *Stehmannsche Brennmethode für Drehöfen*. Man brennt mit der theoret. erforderlichen Luftmenge, womit man 20% Brennstoff spart. Zu diesem Zweck erfolgt die Austragung der Klinker unter Luftabschluß. (Zement **15**. 519—20.) SALM.

H. Hälbig, *Neuzeitige Kalkbrennöfen*. Unter besonderer Berücksichtigung ihrer Beheizung. Schilderung des gasgefeuerten Schachtofens mit Luftvorwärmung. Die Gaszufuhr erfolgt etwa in $\frac{1}{4}$ der Höhe des Schachtes. Im unteren Viertel wärmt sich die Luft vor. (Tonind.-Ztg. **50**. 740—42.) SALMANG.

Wallace A. Gilkey, *Calcinierungsverlauf von Kalkstein*. Der Calcinierungsverlauf von Kalkstein wird vor allem beeinflusst durch die CO_2 -Konz. in der Ofenatmosphäre. In geschlossenem System betrug die Calcinierungsgeschwindigkeit bei gewöhnlichem Druck infolge des CO_2 -Überschusses nur 40% von der in offenem System bei Luftüberschuß. Der Zerfall der Kalksteinstücke beginnt bei 570°, Optimum bei 650°, Calcinationsoptimum bei 900—1000°. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 727—28. Stanford [Calif.].) GRIMME.

E. H. Schulz, *Feuerfeste Stoffe für die Eisen und Metall erzeugende Industrie*. (Vgl. auch Stahl u. Eisen **45**. 1733; C. **1926**. I. 765.) (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 408 bis 410. Dortmund.) SALMANG.

Franz Kanhäuser, *Theoretische Betrachtungen über feuerfeste Baustoffe, besonders Schamottewaren*. Eingehende Ausführungen über die Anforderungen an feuerfeste Baustoffe, die Beanspruchung im Betriebe, ihr Gefüge, die Vorgänge beim Brennen, die Unters. des Scherbens. (Sprechsaal **59**. 370—76. Chodau b. Karlsbad.) SALM.

W. Pechtold, *Zur Beurteilung von Schamottematerialien*. Angaben über Struktur, Längenabmessungen, Druckerweichung, Verh. bei der Abschreckung, Angriff durch Chemikalien bei einmal u. zweimal gebrannten Steinen. (Sprechsaal **59**. 376—78.) SALM.

T. Liepus, *Zirkallit als Schutzmittel für Schamottesteine*. Zirkallit ist ein zirkonhaltiges Anstrichmittel, das sich als Schutzmittel gegen Feuergase u. Schlacken bewährt hat. (Sprechsaal **59**. 405—06.) SALMANG.

Friedrich Huth, *Die Herstellung des Gasbetons*. Gasbeton wird durch Mischung von 40 Zement, 60 Schieferkalk u. einer geringen Menge Al-Pulver bereitet, das H_2 -Gas entwickelt u. so den Stein porig macht. Der Schieferkalk wird durch Mischen von 1 Teil gebranntem Kalk u. 2 Teilen Schieferasche bereitet u. fein gemahlen. Der Stein ist von feinen Poren durchsetzt, hat eine geringe Wärmeleitfähigkeit, geringes Gewicht u. kann gesägt werden. Wegen seiner mäßigen Druckfestigkeit wird er am besten nicht an hoch belasteter Stelle verwandt. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **66**. 1003—04.) SALMANG.

Otto Graf, *Beton bestimmter Widerstandsfähigkeit*. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 411—14. Stuttgart.) SALMANG.

Th. Menken, *Fehlerhafte Betonbereitung bei Verwendung von hochwertigem Portlandzement*. Das Raumgewicht hochwertiger Portlandzemente schwankt von 0,95 bis 1,10 kg/l. Durch Nichtbeachtung dieser Tatsache können schwere Mißgriffe erfolgen. (Beton u. Eisen **25**. 199—201. Magdeburg.) SALMANG.

Schmidt, *Betonhärtung mittels Kieselfluorid*. Angaben über die Schleifhärte von Beton mit u. ohne Kieselfluorid. Die Härtesteigerung ist außerordentlich u. beruht

auf Flußspatbildung. Ein so imprägnierter Beton ist als Baustoff in fließendem Gewässer u. für Straßen besonders geeignet. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 70. 377—78.) SALM.

S. Schmidt. *Die Betonhärtung mittels Kieselfluorids und ihre Bedeutung für die Textilindustrie.* VI. empfiehlt die Betonfußbodenhärtung mit *Tutard*, wodurch die in der Textilindustrie so schädliche Kalkstaubentw. vermieden wird. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 393—401. Hamburg.) BRAUNS.

Haegermann. *Der Einfluß des Feuchthaltens von Mörtel und Beton in den ersten Tagen der Erhärtung auf die Zugfestigkeit.* An Normenzugprobekörpern von 70 cm wurde der Einfluß des Feuchthaltens in den ersten Tagen der Erhärtung auf die Zugfestigkeit nach 12-jähriger Luftlagerung untersucht. Um die volle Erhärtungsenergie des Zementes auszunutzen, ist genügend langes Feuchthalten des Betons erforderlich. Bei einer Außentemp. von etwa 15° soll der Beton mindestens 3 Tage lang feucht gehalten werden, längeres Feuchthalten ist von Vorteil. Die Dichte der Betonmasse unterstützt das Feuchthalten, indem sie der Austrocknung größeren Widerstand entgegengesetzt. (Zement 15. 515—16. Karlshorst.) SALMANG.

Ed. Donath. *Beiträge zur Mörtelchemie.* Unters. von Mörteln von Bauwerken verschiedener Jahrhunderte. (Tonind.-Ztg. 50. 744—46. Brünn. Deutsche Techn. Hochschule.) SALMANG.

H. Burchartz. *Etwas über Mörtelsande.* Vergleich von Normensand mit Rheinsand, der aber durchaus kein einheitliches Material darstellt. Er sollte nur nach vorheriger Prüfung verwandt werden. Der Dichtigkeitsgrad allein ist nicht für dessen Güte maßgebend. Steinmehl, das nicht hydraulisch wirksam ist, sollte nur mit Vorsicht gebraucht werden. (Zement 15. 356—59. Berlin-Dahlem. Staatl. Materialprüfungsamt.) SALMANG.

W. Melzer. *Koksfeuzerstörungen und ihre Ursachen.* Die Hauptursachen für die Steinerstörungen liegen in der Zusammensetzung des Steins, der Beschaffenheit der Oberfläche, der Art der Mauerung u. des Mörtels. Eine an der Koksseite gefundene Anreicherung an Alkalien wird auf Einlagerung an Koksasche u. von Salzen aus den Kohlenwaschwässern geschoben. (Tonind.-Ztg. 50. 991—92. Bremen.) SALMANG.

W. E. S. Turner. *Der Angriff von Arsenverbindungen auf feuerfestes Schamotte-material.* Diskussion von D. J. Mc Swiney. VI. widerspricht der von Mc SWINEY geäußerten Meinung, daß Arsenik die Wannenblöcke angreift. Ein solcher Angriff könne nur bei übermäßigem Arsenikgebrauch oder bei zu hohen Temp. eintreten. Entgegnung von Mc SWINEY. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 412—22. Sheffield. Univ.) SALMANG.

H. Burchartz. *Die Ursachen des Rissigwerdens von Steinholzfußbodenbelag.* Steinholzbelag wird vor Rissigkeit dadurch bewahrt, daß man ihn durch eine Unterlage von Papier oder Öl etwas beweglich macht, da Festhaften an der Unterlage zur Rissbildung führt. Steinholz sollte nicht in Räumen verlegt werden, in denen dauernd stark geheizt wird oder durch die w. trockene Luft streicht. (Zement 15. 497—98. Berlin-Dahlem. Staatl. Materialprüfungsamt.) SALMANG.

Fritz Friedrichs. *Eine einfache Methode zur Erkennung chemisch minderwertiger Gläser.* (Glas u. Apparat 7. 123. — C. 1926. II. 483.) SALMANG.

W. Ewald. *Über einen neuen Spannungsprüfer für Glas.* (Sprechsaal 59. 413 bis 414.) SALMANG.

W. Geilmann. *Der Nachweis des Cadmiums und Arsens in Gläsern.* Die Methode beruht auf der von BIEWEND (Berg- u. hüttenmännische Ztg. 61. 401—03. 413—16. 425—28 [1902]) angegebenen Austreibung des Cd durch Na-Oxalat im einseitig geschlossenen Glasrohr. Es schlägt sich an den kälteren Stellen als schwarzes Sublimat nieder. Bei Anwendung von 0,1 g Substanz sind noch 0,0025% Cd im Glas sowohl wie in ZnO sicher nachweisbar. Das Verf. gestattet, im mikrochem. Maßstab angewandt, in 2 mg Substanz noch 0,1% Cd zu bestimmen. Das gleiche Verf. erlaubt den Nachweis

von As im Glas. In 0,1 g lassen sich noch 0,0025% feststellen. (Glastechn. Berichte 4. 92—97. Hannover, Techn. Hochsch.) SALMANG.

W. Mylius, *Über die Jodeosinprobe an Glaspulver*. Angabe einer Apparatur zur Prüfung. Eintragung einiger Gläser der hydrolyt. Klassen 1, 2 u. 3 in ein Koordinatensystem nach ihren für 1 qm Bruchfläche u. an 0,15 cem Glaspulver während der Minutenprobe bestimmten Jodeosinwerten ergab annähernde Anordnung längs einer durch den Mittelpunkt gehenden Geraden. Mit Hilfe dieser Geraden ließ sich für einige verwitterte Glaspulver die Verwitterungsalkalität aus den Pulverwerten mit annähernder Genauigkeit auf der Abszisse ablesen. Umgekehrt kann man nach diesem Verf. auch die Glasoberfläche berechnen. Bei Gläsern höherer Alkalitäten müßten noch feinere Glaspulver genommen werden. (Sprechsaal 59. 327—31. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) SALM.

H. Schulz, *Über die Lichtzerstreuung bei Gläsern und ihre Messung*. (Bericht über gemeinsam mit **M. Pirani** und **H. Schönborn** ausgeführte Versuche.) Ausführungen über die Intensitätsverteilung bei natürlichen Oberflächen, Lichtstreuung in trüben Gläsern in Abhängigkeit vom Ausstrahlungswinkel u. der Wellenlänge, Verteilung der Leuchtdichte von Trüb- u. von Mattgläsern bei senkrechtem Lichteinfall. Eine Einteilung der Trübgäser u. der oberflächenmattierten Gläser in 6 Klassen wird gegeben. Beschreibung eines *Trübungsmessers* u. eines App. zur Feststellung der Lichtzerstreuung. (Glastechn. Berichte 4. 81—92. Berlin.) SALMANG.

—, *Quantitatives über Lichtdurchlässigkeit von Rohgläsern*. Die Lichtdurchlässigkeit von Glas wurde so bestimmt, daß ein zylindr. Hohlraum, dessen Innenwände neutral grau waren, einerseits durch das Glas, andererseits durch ein lichtempfindliches Papier abgeschlossen wurde. Die Belichtungsstärke der verschiedenen Papiere wurde verglichen. Bei gerippten Gläsern ist die Durchlässigkeit am größten, wenn die geriffelte Fläche an der Innenseite ist. Angaben über Durchlässigkeit verschiedener Gläser. (Sprechsaal 59. 333—36.) SALMANG.

V. W. Boeker, *Untersuchung über Emailliertone*. Die Wrkg. eines Tones ist abhängig von der Zus. der Email. Die Schlammprobe allein kann nicht zur Beurteilung genügen. Die Kenntnis der Art u. der Menge der Verunreinigungen des Tons ist unerläßlich. Organ. Beimengungen mit Ausnahme von Kohle u. Lignit sind unschädlich. Der Kalkgehalt des Tons darf 0,5% nicht übersteigen, da er zur Blasenbildung führt. Die Güte u. der Glanz des Emails nimmt mit zunehmender Porigkeit, die der Ton bei 1000° hat, ab. Die Festigkeit u. die Widerstandsfähigkeit gegen Temp.-Wechsel wird durch den Ton weitgehend beeinflusst. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 399—11. Urbana [Ill.], Ceramics Building.) SALMANG.

Kallauner und **J. Simane**, *Ergebnisse der Normenprüfungen tschechoslovakischer Portlandzemente in den Jahren 1920—1923*. (Zement 15. 403—04.) SALMANG.

Hans Kühn und **Fritz Klasse**, *Die Schnellbestimmung des Kalkes in Zementen und Zementrohstoffen*. Bei zersetzlichen Körpern wie bei Klinkern kann man CaO u. MgO als Sulfate zur Wägung bringen. Man schließt das Mehl mit Schwefelsäure u. mit Ammonbisulfat auf. Das Verf. versagt bei Schlacke, die unvollkommen aufgelöst wird. Durch Lösung derselben in konz. HNO₃ kann man CaO u. MgO als Nitrate wägen. CaO allein wird zweckmäßig durch Titration als Oxalat bestimmt. (Zement 15. 385—88. Berlin, Techn. Hochsch.) SALMANG.

H. Richarz, *Die Schnellbestimmung des Kalkes in Rohmehlen und Zementen, die Hochofenschlacke enthalten*. (Zement 15. 407—08.) SALMANG.

Wm. Lerch und **R. H. Bogue**, *Bestimmung von ungebundenem Kalk in Portlandzement*. Bei der Best. von freiem CaO in Zement gaben alle die Methoden falsche Werte, welche mit W. oder verd. Säuren arbeiten, da diese Umsetzungen in der Zementmasse hervorrufen. Brauchbare Werte liefern die mkr. Methoden. Vff. arbeiten wie folgt: 1 g Zement wird in einem Kolben mit 25—30 cem absol. A., 5—6 cem Glycerin u. 8—10 Tropfen Phenolphthaleinsg. (0,2:100) zum Sieden erhitzt u. heiß mit 0,2-n.

Ammoniumacetatlsg. titriert, bis die Rotfärbung einige Minuten verschwunden bleibt. Das gebildete NH_3 entweicht aus der h. Lsg. u. stört die Titration nicht. Die Methode gibt gut übereinstimmende Werte. Anwesenheit von MgO stört nicht. An Stelle von absol. A. kann auch absol. denaturierter A. benutzt werden. (Ind. and Engin. Chem. 18. 739—43. Washington [D. C.]) GRIMME.

Otto Bartsch, *Fehlerquellen bei der Bestimmung der Druckerweichungstemperatur feuerfester Baustoffe*. Vf. tritt für die Temp.-Messung durch den hohlen Druckstempel nach STEGER-ENDELL ein. Er verlangt Vorbrennen des Prüfkörpers auf 1450° zur Beseitigung der Nachschwindung. Der Prüfkörper muß inmitten der Zone der Höchsttemp. liegen. Gleichmäßige Erweichung gibt sich durch faßartige Aufbauchung des Körpers kund. Vf. fordert Einführung von Normalkörpern für den Erweichungsversuch nach Vorbild der Segerkegel. (Sprechsaal 59. 311—13.) SALMANG.

H. Kohl, *Das keramische Viscosimeter nach Dr. Kohl unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung für die feuerfeste Industrie*. Die Bruchfestigkeit des gegossenen Scherbens ist doppelt so groß wie die des geforneten. Die Eignung von Gießmassen kann durch deren Prüfung in einem vom Vf. angegebenen Viscosimeter vorgenommen werden. (Feuerfest. 2. 53—55. Meiningen, Labor. d. Forschungsges. Ver. Porzellanfabr.) SALMANG.

Ohio Brass, Co. Mansfield, übert. von: **Arthur O. Austin**, Barberton, V. St. A., *Pasten für die Herstellung keramischer Gegenstände*. Die Rohstoffe werden zunächst auf trockenem Wege von Verunreinigungen u. Bestandteilen ungeeigneter Größe befreit u. dann in dicht verschlossenen, evakuierten Räumen mit der erforderlichen Menge W. bei etwa 80° gemischt. Soll durch nachträgliches Evakuieren eingeschlossene Luft entfernt werden, so ist ein entsprechender Überschuß von W. zu verwenden. Die beim üblichen Verf. verwendeten großen Überschüsse von W. u. das zeitraubende Absitzenlassen werden vermieden. (A. P. 1 589 617 vom 1/3. 1923, ausg. 22/6. 1926.) KÜHLING.

Otto Kell, Des Moines, V. St. A., *Kunstmarmor und Kunststeine*. Mischungen von 2 Teilen Keenes Zement u. 1 Teil SiO_2 oder Marmorpulver werden mit einer h. wss., gegebenenfalls Zucker enthaltenden Lsg. von KClO_3 vermischt, die M. in Formen gegossen u. gegebenenfalls geadert. (A. P. 1 590 523 vom 26/6. 1924, ausg. 29/6. 1926.) KÜHLING.

Government and People of the United States of America, übert. von: **Edwin C. E. Lord**, Washington, V. St. A., *Wasserfeste Zementgegenstände*. Zementgegenstände werden mit einer Lsg. von Kolophonium u. Paraffin in Leuchtöl bedeckt. (A. P. 1 589 650 vom 14/12. 1925, ausg. 22/6. 1926.) KÜHLING.

Herman T. Briscoe und **Frank C. Mathers**, Bloomington, V. St. A., *Brennen dolomitischer Kalksteine*. Das Brennen erfolgt unter Zusatz von $0,6\%$ eines Alkalimetallsalzes, besonders NaCl , in Substanz oder 10% jg. wss. Lsg. Die Erzeugnisse lassen sich leichter pulvern als ohne Zusatz von Alkalimetallsalz erbrannte. (A. P. 1 588 253 vom 14/7. 1925, ausg. 8/6. 1926.) KÜHLING.

Anaconda Sales Co., übert. von: **Julius H. Gillis**, Elizabeth, V. St. A., *Herstellung von Schindeln, Ziegeln o. dgl. zur Dachbedeckung*. Ein asphalthaltiger Grundkörper wird durch Bürsten, Zerstäuben oder Tauchen mit einer dünnen, gleichmäßigen Schicht einer gesätt. Lsg. von Asphalt in CCl_4 oder einer wss. Emulsion von Asphalt bedeckt, auf diese eine gleichmäßige dünne Schicht eines fein gepulverten, elektr. leitenden Stoffes, wie Metallpulver oder besser Graphitpulver aufgebracht u. die M. elektrolyt. mit einem Metallbelag, vorzugsweise von Kupfer, versehen. Die Erzeugnisse sind wetterfest, leiten die Wärme schlecht u. sind verhältnismäßig billig. (A. PP. 1 589 636 vom 23/7. 1923 u. 1 589 637 vom 9/11. 1923, ausg. 22/6. 1926.) KÜHLING.

Curt Platzmann, Berlin-Schöneberg, *Herstellung feuerfesten Betons*, 1. dad. gek., daß der Zement mit Al_2O_3 enthaltenden Zuschlägen u. mit solchen Stoffen gemagert wird, welche l., von dem freien CaO des Zements zu Kalksilicaten bindbare SiO_2 enthalten, wobei die Zusatzstoffe in Sand- oder Kies Korngröße, die l. SiO_2 enthaltenden Zusatzstoffe in einer dem Bindemittel wesentlich gleichen Mahlfeinheit zugesetzt werden. — 2. dad. gek., daß der Zement mit tonerdehaltigen Zuschlägen, wie zerkleinerter Schamotte oder zerkleinerten Ziegelsteinen u. mit Stoffen vulkan. Ursprungs (Phonolith, Traß, Cernolit usw.) oder künstlich erzeugten Stoffen (Sistoff oder Ziegelmehl) gemagert wird, die einen hohen Brennprozeß durchgemacht haben. — Z. B. wird ein Gemisch von 1 Teil Zement, $\frac{1}{3}$ Teil Traß u. $\frac{2}{3}$ Teil Schamotte verwendet. (D. R. P. 430 873 Kl. 80b vom 17/12. 1922, ausg. 22/6. 1926.) KÜHLING.

Karl Gustav Hauhart, Rüschtikon, Schweiz, *Mörtelschicht als Unterlage für organisch schmelzbare Überzüge*, hauptsächlich solche von Betonen aus Beton, dad. gek., daß der Mörtel aus einem Gemisch von Zement u. Graphitteilchen gebildet ist. — Der Mörtel besitzt ein großes Wärmecaufnahmevermögen. Asphaltüberzüge haften gut an aus dem Mörtel hergestellten Behälterwänden. (D. R. P. 430 993 Kl. 80b vom 10/1. 1925, ausg. 23/6. 1926.) KÜHLING.

Rekord-Cement-Industrie G. m. b. H., Frankfurt a. M., und **Oskar Tetens**, Oerlinghausen, *Herstellung eines hydraulischen Bindemittels aus Ölschiefer und Kalkstein* usw. nach Patent 427801, dad. gek., daß das entfallende gebrannte Gut mit dem gleichfalls erhaltenen Schwelwasser unter Gewinnung von NH_3 in einem geschlossenen Raum gelöscht wird. — Die Gewinnung des im Schwelwasser enthaltenen NH_3 erfolgt fast kostenlos. (D. R. P. 429 651 Kl. 80b vom 10/12. 1922, ausg. 1/6. 1926. Zus. zu D. R. P. 427801; C. 1926. II. 100.) KÜHLING.

Arthur Loessin, Charlottenburg, *Herstellung von keramischen Erzeugnissen aus Schlick*, 1. dad. gek., daß der Schlick, nachdem ihm etwa die Hälfte seines natürlichen Wassergehalts entzogen ist, in einer Knetmaschine unter Zusatz von Glaubersalz u. gegebenenfalls Sand durchgeknetet wird, hierauf geformt u. alsdann mindestens in einem Vorbrand bei etwa $400\text{--}450^\circ$ unterworfen u. wieder abgekühlt wird, bevor er fertig gebrannt wird. — 2. Herst. von Klinkern nach Anspruch 1, dad. gek., daß die aus dem vorbearbeiteten Schlick geformten Steine einem zweimaligen Vorbrand bei etwa $400\text{--}450^\circ$ u. Wiederabkühlung unterworfen werden, bevor sie fertig gebrannt werden. — Zur Herst. von Pflastermaterial bzw. Emailierpulver wird bei 1300° , zur Herst. einer Kunstgußmasse bei $1350\text{--}1400^\circ$ fertig gebrannt. (D. R. P. 431 302 Kl. 80b vom 2/10. 1925, ausg. 3/7. 1926.) KÜHLING.

Le Roy Himes Minton, Metuchen, V. St. A., *Herstellung rauher Fußbodenplatten*. Die üblichen Rohstoffe zur Herst. von Fußbodenplatten u. dgl., z. B. Mischungen von Feldspat, Sand u. Ton, werden mit $20\text{--}80\%$ Rutil versetzt u. dann in üblicher Weise auf Platten verarbeitet. (A. P. 1 589 411 vom 24/8. 1925, ausg. 22/6. 1926.) KÜ.

Leon Louis Cailloux und **Louis Cailloux**, Montreal, Kanada, *Bodenbelag*, bestehend aus abgeordneten Mischungen von Asbest, Korkmehl, MgO , MgCl_2 , Talkum u. wenig $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Mengenverhältnisse der Bestandteile wechseln nach dem gewünschten Härtegrad der Erzeugnisse. (A. P. 1 587 938 vom 28/11. 1924, ausg. 8/6. 1926.) KÜHLING.

Urban Chaudesysson und **Jean Massoulier**, Frankreich. *Bindemittel, Baustoffe o. dgl.* Feuchter, fein gemahlener Dolomit wird mit einer gleichfalls fein gepulverten Mischung von gerosteten Eisenspänen u. Eisensulfid oder Eisenerz oder mit Holzmehl oder Oliventrestern gemischt u. die Mischung als Bindemittel, Verputzmittel, zur Herst. von Ziegeln o. dgl. verwendet. (F. P. 606 289 vom 24/7. 1925, ausg. 10/6. 1926.) KÜHLING.

Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Wilhelm Harnickell**, Ablaña, Spanien, *Einrichtung zur Prüfung der Bindezeit von Zement*, dad. gek., daß

an ein oder mehrere galvan. Elemente, die durch Zus. einer aus dem zu prüfenden Zement unter Zusatz von W. hergestellten M. mit 2 elektr. leitenden Körpern aus verschiedenem Material, vorzugsweise registrierende Spannungsmesser angeschlossen sind, wobei die Bindezeit des Zements aus dem Auftreten von schnell erfolgenden Spannungsänderungen (Knicken in der Registrierkurve) ermittelbar ist. — Als Spannungsmesser wird ein registrierender Vielschreiber verwendet. (D. R. P. 430 768 Kl. 80b vom 15/2. 1925, ausg. 26/6. 1926.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

P. Vageler, *Moderne Erzaufbereitung*. Beschreibung der Geschichte der Erzaufbereitung u. Behandlung der Schwimm- u. Schwimmschaumaufbereitung. (Umschau 30. 574—78.) ENSZLIN.

Th. Hoffmann, *Der heutige Stand des säurefesten Eisens*. Besprechung der Metallographie der Fe-Si-Legierungen, ihrer Eigenschaften, Beschreibung einer Reihe von App. aus säurefestem Guß u. Besprechung säurefester Legierungen anderer Zus. (Chem. Apparatur 13. 69—70. 77—79. 103—06. 139—40. 152—54. Wittenberg.) JUNG.

Samuel Daniels, *Über Gußlegierungen von Aluminium, welche Kobalt enthalten*. (Vgl. Ind. and Engin. Chem. 18. 393; C. 1926. I. 3428.) Vf. hat Al-Co-Legierungen mit steigenden Co-Gehalte (0,5—10%) hergestellt u. diese auf ihre Eigenschaften geprüft. Es ergab sich, daß ein höherer Co-Gehalt als 0,5% eine größere Erstarrungskontraktion hervorruft u. daß bei einem Gehalt von über 1% Co kristallin. Bruch eintritt. Die Dehnbarkeit wird durch Co-Zusatz ungünstig beeinflusst. Al-Co-Legierungen widerstehen besser der Korrosion als Al-Cu-Legierungen. Der eutekt. Punkt der hypothet. Verb. Al-Al₃Co₃ scheint bei 0,6% Co zu liegen. — Eine Legierung aus 95% Al, 4% Cu- u. 1% Co hat gute Dehnbarkeit, schrumpft aber sehr beim Erstarren. Zugabe von 1% Si hebt die Schrumpfung auf. Im Original Schrumpfungsbilder von Legierungen mit verschiedenem Co-Gehalte. (Ind and Engin. Chem. 18. 686—91. Dayton [Ohio].) GRIMME.

Tomimatu Isihara, *Eine weitere Untersuchung des Zustandsdiagrammes Aluminium-Zinn*. Vf. führte eine Reihe von Unters. aus, um das von ihm aufgestellte Diagramm Al-Zn, das mit Vers. anderer in gewissem Widerspruch steht, zu stützen. Die Vers. erstrecken sich auf die Längenänderung der Legierungen beim Altern, die Shore-Härte, den Alterungseffekt selbst u. die mkr. Betrachtung. (The Science Reports of the Tōhoku Imp. Univ. 15. 209—24. Sendai [Japan].) LÜDER.

Tomimatu Isihara, *Eine weitere Untersuchung des Zustandsdiagrammes Kupfer-Zinn*. Vf. hat einige Umwandlungen im System Cu-Sn dilatometr., mkr. u. auf ihre Härte untersucht. Die B. der Krystallart β aus α u. δ ist mit einer Abnahme des Vol. u. einer Erhöhung der Härte verbunden. Die B. von γ aus η u. δ wird von einer Volumenzunahme u. Verminderung der Härte begleitet. Bei den Umwandlungen von α in α' u. von ε in ε' treten keine Volumenänderungen ein. (The Science Reports of the Tōhoku Imp. Univ. 15. 225—46. Sendai [Japan].) LÜDER.

Viktor Duffek, *Versuche über die genaue Bestimmung der Korrosion durch chemische Agentien an Stählen*. Vf. behandelt den Vorgang der Lsg. bei Einw. von 2%ig. H₂SO₄, HNO₃, HCl u. Oxalsäure bei 20° auf 3 Spezialstähle, deren Zus. nicht angegeben wird. Die Stärke des Angriffs hängt außer von der Zus. der Stahlprobe von der Konz. des Lösungsm., seiner Menge im Verhältnis zur Größe der Oberfläche des Probestückes u. von der Oberflächenbeschaffenheit der Versuchsprobe ab. Grob geschmirgelte Proben werden stärker angegriffen als hochpolierte, bei welchen leicht Passivitätserscheinungen eintreten, die entweder durch B. einer schützenden Gasbeladung, einer Deckschicht aus Primäroxyden, oder einer kleinporigen Sperrschicht von Verb. hervorgerufen werden. Die Probekörper in den Abmessungen 10 × 10 × 20 mm wurden 24 Stdn. der Einw. von je 30 ccm Lsg. ausgesetzt. Gleichmäßige u. auswertbare Resultate wurden

nur dann erhalten, wenn die Einw.-Fl. bewegt wurde. Auch durften niemals mehrere Proben in einem Flüssigkeitsbade behandelt werden, weil sonst Beeinflussungen der Löslichkeit eintraten, bezw. das edlere Metall einer Probe in Lsg. ging u. sich an einer unedleren Probe abschied. Für die Behandlung der Probekörper in der Fl. wird eine Apparatur angegeben.

Um möglichst kleine Versuchsfehler zu erhalten, müssen folgende Punkte eingehalten werden: 1. gleiche Oberflächengröße u. Form, 2. Homogenität der Versuchsproben, 3. gleiche Konz. des Lösungsmittels, 4. gleiche Menge pro qcm Probenoberfläche, 5. Durchführung des Vers. im Rührwerk, wobei für jede Probe ein eigenes Gefäß zur Anwendung gelangt, 6. gleiche Aufhängung der Proben, 7. Einhaltung des 24 Stdn.-Wertes. (Korrosion u. Metallschutz 2. 149—52. Kapfenberg, Lab. der Fa. Gebr. BÖHLER u. Co., A.-G.)

DERSIN.

M. v. Schwarz, *Untersuchung eines Messingkondensatorrohres mit eigenartiger Korrosion*. Ein Messingkondensatorrohr aus einwandfreiem Material (Analyse: 70,96% Cu, 27,09% Zn, 1,15% Sn + Sb, 0,27% Fe, 0,11% Pb u. Spuren Ni) zeigte im Innern Anätzungen. Diese waren oberflächliche Entzinkungen des Rohrmaterials, hervorgerufen durch Eindringen des Elektrolyten in die Risse des Kalksinterbelages. (Korrosion u. Metallschutz 2. 152—54. München, Techn. Hochsch.)

DERSIN.

Friedrich Brannolte, Delmenhorst, *Apparat zum Aufsuchen von Bodenschätzen, wie Kohle, Erdöl, Salz, Eisenerz usw., mittels auf dieselben ansprechenden, in horizontaler Ebene ausschwingenden Substanzen*, dad. gek., daß die diese einschließende Patrone unverrückbar von einem senkrecht an nachspannbaren Seidenfäden aufgehängten, einen Zeiger tragenden Rahmen in senkrechter Stellung gehalten wird. — Für jeden zu suchenden Stoff ist eine besondere Patrone erforderlich, über deren Art nichts angegeben ist. (D. R. P. 481 329 Kl. 421 vom 1/2. 1923, ausg. 7/7. 1926.)

KÜHLING.

Hindshaw Engineering and Development Co., übert. von: **Henry H. Hindshaw**, Minneapolis, V. St. A., *Aufarbeitung geringwertiger eisenhaltiger Erze*. Die Rohstoffe werden zerkleinert, mit C enthaltenden Stoffen, vorzugsweise Torf oder Braunkohle gemischt u. unter Luftabschluß bei 300—600° erhitzt. Hierbei entsteht magnet. Eisenoxyd, welches von Gangart u. dgl. magnet. geschieden wird. (A. P. 1 588 420 vom 12/12. 1924, ausg. 15/6. 1926.)

KÜHLING.

Combustion Utilities Corporation, New York, übert. von: **Albert L. Klees**, New York, *Flotationsmittel für die Erzkonzentration*, welches aus einer Mischung von ungesätt. aromat. KW-stoffen, phenolartigen Körpern u. ungesätt. heterocycl. N-Basen besteht. (A. P. 1 590 196 vom 7/6. 1924, ausg. 29/6. 1926.)

OELKER.

Robert D. Pike, San Mateo, übert. von: **George H. West**, Albany, V. St. A., *Metallurgisches Verfahren*. Sulfiderze werden fein zerkleinert u. mit einer wss. Lsg., welche ein Eisenoxydsalz neben einem Eisenoxydulsalz, vorzugsweise FeCl₃ u. FeCl₂ enthält, gekocht. Nach Lsg. der nicht eisenhaltigen Bestandteile, Cu, Ag, Au, Pb, Zn, As usw., wird gepulvertes Eisensulfid zugesetzt u. weitergekocht. Hierbei wird das in der Lsg. noch verbliebene FeCl₃ zu FeCl₂ reduziert u. zugleich das entstandene Cu₂Cl₂ u. AgCl in Cu₂S bezw. Ag₂S verwandelt. Nun wird, gegebenenfalls nach weiterem Erhitzen im Druckgefäß, filtriert. Der Rückstand enthält die Gangart, Cu, Ag, Au u. ungel. Fe, die Lsg. den Rest des Fe, Pb, Zn, As usw. Man trennt in üblicher Weise. (A. P. 1 588 806 vom 8/7. 1924, ausg. 15/6. 1926.)

KÜHLING.

Yulee A. Dyer, Cave Spring, V. St. A., *Eisen aus Erzen*. Ein geschlossener Ofen, in welchem abwechselnde Schichten von Brennstoff u. Erz unter Zuführung von am Boden eingeführter Preßluft erhitzt werden, ist mit einer Glocke verbunden, welche den Bodenraum eines zweiten, oben offenen, ebenfalls mit abwechselnden Lagen von Brennstoff u. Erz beschickten Ofens umgibt. Diese Glocke besitzt eine größere Anzahl Öffnungen, welche sie mit dem zweiten Ofen verbinden u. durch welche die h. gasförmigen

Prodd. des Schmelzvorganges im ersten Ofen in den zweiten Ofen treten. Eine seitliche Öffnung ergänzt die noch vorhandene Menge Verbrennungsluft. Die Abtitzte des ersten Ofens wird ausgenutzt. (A. P. 1 589 589 vom 4/2. 1925, ausg. 22/6. 1926.) KÜ.

Jacob G. Aarts, Dongen, Holland, *Gewinnung von Roheisen*. (D. R. P. 431 326 Kl. 18a vom 9/5. 1923, ausg. 3/7. 1926. — C. 1924. II. 1628.) KÜHLING.

Peter Jung, Neukölln, *Herstellung von Preßlingen aus an sich nicht oder nur schwierig brikketierbaren Rohstoffen, insbesondere Eisenerzen*. (D. R. P. 430 999 Kl. 18a vom 9/7. 1922, ausg. 25/6. 1926. — C. 1923. IV. 824.) KÜHLING.

Metals Recovery Co., übert. von: **Joseph T. Terry jr.**, San Francisco, *Erzbehandlung*. Oxyd. oder carbonat., vorzugsweise Kupfererze, werden gepulvert, unter Erhitzen mit verd. H_2SO_4 verrührt, mit einem Stoff, z. B. Fe, behandelt, der das gel. Metall als solches fällt, die M., um die letzten Metallreste zu fallen, unter Zusatz von KW-stoff mit H_2S behandelt, der Überschuß des H_2S durch Evakuieren entfernt u. der Rückstand dem Schaumswimmverf. unterworfen. (A. P. 1 589 615 vom 19/10. 1914, ausg. 22/6. 1926.) KÜHLING.

Fr. Curtius & Co., Duisburg, *Gewinnung des Kupfergehaltes aus Schwefelkiesabbränden* nach Patent 427011, dad. gek., daß man zunächst die Gesamtmenge der Abbrände auslaugt u. sie dann, nachdem sie hinreichend getrocknet sind, einer magnet. Scheidung unterwirft, worauf der hierbei erhaltene magnet. Anteil zwecks Gewinnung des Cu weiter behandelt wird, z. B. in lokanter Weise durch chlorierende Röstung oder durch nochmalige Erhitzung zusammen mit frischem Schwefelkies gemäß Anspruch 3 des Hauptpatentes 427011, während die unmagnet. Fraktion unmittelbar zur Gewinnung von Fe dienen kann. — Das Verf. ist in manchen Fällen vorteilhafter, als wenn ohne auszulaugen magnet. geschieden wird. (D. R. P. 431 387 Kl. 40a vom 31/1. 1925, ausg. 6/7. 1926. Zus. zu D. R. P. 427011; C. 1926. I. 3181.) KÜHL.

Metals Production Ltd., England, *Aufarbeitung von Kupfererzen*. Schwefelfreie oxyd. oder abgeröstete sulfid. Kupfererze werden, gegebenenfalls nach Neutralisation vorhandenen freien Alkalis oder freier Säure u. Vorerhitzen, mit Kohle u. Halogenalkali oder -erdalkali gemischt u. die Mischung im Drehrohrofen in neutraler Atm. auf 500—700° erhitzt. Die M. enthält dann das vorhandene Cu getrennt von der Gangart in Form kleiner Metallkugeln. Sie wird in nicht oxydierender Atm. auf eine Temp. abgekühlt, in der keine Rückoxydation des Cu stattfindet u. mittels Ammoniumcarbonatlg. ausgelaugt. (F. P. 604 047 vom 11/9. 1925, ausg. 28/4. 1926.) KÜHLING.

Bethlehem Steel Co., übert. von: **Frank O. Kichline**, Lebanon, V. St. A., *Gewinnung von Nickel und Kobalt aus Eisenerzen*. Die Erze werden in Ggw. von Schwefel- u. Alkalimetallsalzen, vorzugsweise Na_2SO_4 oder $NaHSO_4$, bei 600—700° geröstet u. dann ausgelaugt. Der Zusatz von Alkalisalz bewirkt eine erhöhte Ausbeute an ausgelaugtem Nickel-, Kobalt- (u. Mangan-) -Salz. (A. P. 1 590 525 vom 10/10. 1922, ausg. 29/6. 1926.) KÜHLING.

J. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Caspari**, Uerdingen, Niederrhein), *Aufschließen von Chromerzen* durch Oxydation in Ggw. alkal. Mittel, dad. gek., daß die das Cr-Erz enthaltende Mischung in einer lockeren Schicht von geringer Dicke ohne jedes Aufrühren der Einw. der oxyd. Gase ausgesetzt wird. (D. R. P. 431 644 Kl. 12m vom 23/3. 1924, ausg. 14/7. 1926.) KAUSCH.

Erich Langguth, Weisweiler, Rhld., *Gewinnung von Blei und Silber aus sulfidischen Blei-Zinkerzen* mittels Zn nach deren Eintragung in eine Schmelze von $ZnCl_2$ -Chloralkali, dad. gek., daß dem Schmelzsatz oder dem Erze Chloride der Erdalkalien oder solche Erdalkaliverbb., die durch das $ZnCl_2$ in Chloride übergeführt werden, in einer dem Sulfatgehalt der Erze mindestens äquivalenten Menge zugesetzt werden. — Der durch den Sulfatgehalt der vorher dem Schaumswimmverf. unterworfenen Erze bedingte hohe Verbrauch an Zn wird verringert. (D. R. P. 430 919 Kl. 40a vom 1/1. 1925, ausg. 25/6. 1926.) KÜHLING.

Claude Georges Bossière, Paris, und **Hector Zanicoli**, Lardy, Frankreich, *Trennung von Metallegierungen*. (D. R. P. 430 920 Kl. 40b vom 4/11. 1924, ausg. 25/6. 1926. — C. 1925. II. 1312.) KÜHLING.

Kemet Laboratories Co., Inc., New York, *Eisen-Chrom-Aluminiumlegierung*. (D. R. P. 431 314 Kl. 18b vom 13/7. 1923, ausg. 3/7. 1926. — C. 1924. II. 543.) KÜHL.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walther Schmidt**, Bitterfeld), *Magnesiumlegierungen von hoher Warmverformbarkeit* nach Patent 392022 (C. 1924. I. 2629). 1. Anwendung zur Herst. von Formstücken, Blechen, Drähten usw. durch Warmverformung. — 2. dad. gek., daß sie neben Si noch andere Metalle von solcher Art u. Menge enthalten, daß der Soliduspunkt nicht unter 480° liegt. — Der für die Warmverformung zulässige Temperaturbereich liegt bei 400—480° u. ist viel größer als bei Zn u. Al enthaltenden Legierungen des Mg. (D. R. P. 431 450 Kl. 40b vom 7/1. 1925, ausg. 7/7. 1926.) KÜHLING.

Thomas H. Reighard, Tarentum, V. St. A., *Legierungen*. Man schm. etwa 47 Teile Cu, gibt zu der Schmelze ein Flußmittel, welches durch Behandeln von Ofenschlacke mit verd. H₂SO₄ erhalten worden ist u. etwa 2 Teile Al, erhitzt die Mischung auf etwa 1650° u. gießt in Formen. Die Legierung zeichnet sich durch große Geschmeidigkeit aus. (A. P. 1 588 468 vom 24/10. 1922, ausg. 15/6. 1926.) KÜHLING.

Westinghouse Electric & Manufacturing Co., übert. von: **Porter H. Brace**, Pittsburgh, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus 5—30% Cr, 1—75% Ni u. 25 bis 99% Ta. Die Legierungen sind sehr säurebeständig, widerstandsfähig gegen oxydierende Einflüsse u. geschmeidig. (A. P. 1 588 518 vom 18/4. 1919, ausg. 15/6. 1926.) KÜHLING.

Alloys Foundry Co., übert. von: **Ray L. Spitzley** und **Allen M. Thompson**, Detroit, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus 50—60% Ni, 5—10% Cr, 2—12% Mn, 15—35% Fe, 0,5—4% Si u. 0,5—3% W bezw. 50—59% Ni, 5—10% Cr, 4—12% Mn, 10—20% Fe, 0,5—1% W u. 8—15% Cu bezw. 60—70% Ni, 4—10% Mn, 5—15% Fe, 0,5—3% Si, 0,5—2% W u. 5—15% Cu. Die Legierungen zeichnen sich durch Beständigkeit gegen hohe Hitzgrade u. oxydierende Einflüsse aus u. sind besonders zur Herst. von Gußformen für Schnellstahl geeignet. (A. PP. 1 587 992, 1 587 993 u. 1 587 994 vom 15/11. 1924, ausg. 8/6. 1926.) KÜHLING.

John A. Daly, New York, *Metallisieren beliebiger Stoffe*. Die Grundstoffe, Holz, Ziegel, Metall, asphaltierter Filz u. dgl. werden zunächst mit einem klebenden Stoff, z. B. Asphalt, dann zweckmäßig mittels des Schoopschen Metallspritzverf., mit einer zusammenhängenden Schicht feinst verteilten Metalls, vorzugsweise einer Blei-Zinnlegierung, u. schließlich auf elektrolyt. Wege mit Cu oder einem anderen Metall bedeckt. (A. P. 1 589 841 vom 6/11. 1925, ausg. 22/6. 1926.) KÜHLING.

Pyrene Manufacturing Co., Newark, übert. von: **George Ennis Ferguson**, Spring Valley, V. St. A., *Lötmittel*, bestehend aus der alkoh. Lsg. eines Gemisches von CuCl₂ u. CuCl. (A. P. 1 587 637 vom 29/7. 1922, ausg. 8/6. 1926.) KÜHLING.

Electro Metallurgical Co., übert. von: **Frederick M. Becket**, New York, *Herstellung nahilöser Hohlgefäße, z. B. Röhren*. Legierungen von Fe u. Cr, welche wenigstens 10% Cr u. zweckmäßig nicht mehr als 0,25% C enthalten, werden bei Tempp. zwischen 1000 u. 1175° verarbeitet. (A. P. 1 590 277 vom 15/10. 1925, ausg. 29/6. 1926.) KÜHL.

Verchromungsanlagen-G. m. b. H., Markranstädt b. Leipzig, *Erzeugung glänzender Chromniederschläge*, dad. gek., daß die aus dem Chrombad entnommenen Waren vor dem Wiedereinhängen auf mindestens die gleiche Temp. erhitzt werden, die das Chrombad besitzt. — Ohne das Erhitzen auf die Temp. des Chrombades vor dem Wiedereinhängen fallen die Chrombeläge matt aus u. müssen erst blank poliert werden. (D. R. P. 430 953 Kl. 48a vom 7/5. 1925, ausg. 23/6. 1926.) KÜHLING.

Chromium Products Corp., Wilmington, übert. von: **Kevin Waldemar Schwartz**, New York, *Chrombeläge*. Bei der elektrolyt. Herst. von Chrombelägen werden aus Cr

oder Cr enthaltenden Legierungen bestehende Anoden in Form von Platten oder Körnern, die bei der Elektrolyse in Lsg. gehen u. eine vorzugsweise CrO₃ neben etwas Cr(OH)₃ u. Cr₂(SO₄)₃ enthaltende Lsg. als Elektrolyt verwendet. Die Badtemp. soll 40—80°, die Stromdichte 0,15—0,175 Amp. je qcm Kathodenfläche betragen. Man kann mit Spannungen von 4,5—6 V. arbeiten, zuweilen ist es zweckmäßig, mit 8—12 V. Spannung zu beginnen u. später auf 3—6,5 V. herabzugehen. (A. P. 1 589 988 vom 11/11. 1924, ausg. 22/6. 1926.) KÜHLING.

Spiro Kyropoulos, Göttingen, *Chrombeläge auf Eisen und Eisenlegierungen*. Haltbare, nicht brüchige Chrombeläge auf Fe entstehen nur, wenn das Cr auf eine Schicht eines Metalles niedergeschlagen wird, welche ganz oder fast frei von C ist. Ist das zu chromierende Fe (oder Eisenlegierung) zu reich an C, so schlägt man auf ihn (elektrolyt.) eine Schicht von kohlenstoffreichem Fe, Ni o. dgl. nieder u. erzeugt auf dieser den Chrombelag. Gegebenenfalls wird auf diesem noch eine Schicht reines Fe niedergeschlagen. Beim anschließenden Erhitzen auf 1000—1300° im Vacuum oder in sauerstofffreiem Gas (H₂, N₂ o. dgl.) legiert sich das Cr mit dem benachbarten kohlenstoffreichen Metall. (A. P. 1 590 101 vom 23/3. 1925, ausg. 22/6. 1926. D. Prior. 26/7. 1923.) KÜHLING.

Chromium Products Corp., Wilmington, übert. von: **John Merle Hosdowich**, Jersey City, V. St. A., *Elektrolytische Erzeugung von Chrombelägen*. Als Elektrolyt dient eine Lsg., welche als Hauptbestandteil CrO₃ neben Cr(OH)₃ u. dem Sulfat, Chlorid, Bromid o. dgl. eines Metalles, besonders Fe oder Ni enthält, welches elektronegativer ist als Cr. Die Menge dieses Metalles u. die des Cr(OH)₃ soll nicht mehr als das halbe Äquivalent des CrO₃, die des Fremdmetalles etwa 0,1—3% des Elektrolyten betragen. Elektrolysiert wird z. B. bei 35—45°, mit 2,5—5 V. u. 0,05—0,2 Amp. je qcm unter Verwendung von Bleianoden u. Ergänzung des niedergeschlagenen Cr durch Zusatz von CrO₃. (A. P. 1 590 170 vom 10/9. 1925, ausg. 22/6. 1926.) KÜHLING.

Anaconda Sales Co., übert. von: **Thomas Robinson**, New York, *Elektrolytische Herstellung von Metallgegenständen*. Um das Ablösen von Metallbelägen von den Kathoden zu erleichtern, werden diese mit einer dünnen Schicht eines gegen den zu verarbeitenden Elektrolyten beständigen Metalls, z. B. Ag, Zn, vorzugsweise aber Pb überzogen, welche sich infolge geringer mechan. Festigkeit, niedrigem F. oder verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten dieses Metalls leicht von dem auf ihr niedergeschlagenen Metallgegenstand trennen läßt. (A. P. 1 589 564 vom 27/6. 1924, ausg. 22/6. 1926.) KÜHLING.

Carl Christian Erdmann, Hamm i. W., *Gleichmäßige Erwärmung von Metallen, Drähten, Bändern und anderen Erzeugnissen des Walz- und Ziehverfahrens*, bei welchem das Glühgut in ununterbrochenem Arbeitsgange durch den Glühraum geführt wird, 1. dad. gek., daß das Glühgut durch den Induktionsstrom einer regelbaren Primärspule auf eine beliebig einstellbare Temp. gebracht wird. — 2. dad. gek., daß das als Schleife durch die Induktionszone geführte Glühgut zur B. eines Induktionskreises kurzgeschlossen wird. — 3. Einrichtung zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1 u. 2, dad. gek., daß ein Eisenkern auf dem einen Teil Primärspulen u. in dem anderen Teil die Schleife des zugeführten Glühgutes trägt. — Die Vorr. läßt sich auch zum *Verzinnen* oder *Verzinken* von Walzgut verwenden. (D. R. P. 431 168 Kl. 18c vom 25/6. 1925, ausg. 6/7. 1926.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. **E. Schering**), Berlin, *Herstellung von Aluminiumäthylat*. Man läßt Al in Ggw. eines Katalysators derart auf absol. A. einwirken, daß es sich diesem gegenüber stets im Überschuß befindet, was dadurch erreicht wird, daß man den A. allmählich nach Maßgabe seines Verbrauchs zu dem überschüssigen Al gibt. — Das Al wird zweckmäßig in wenig geschmolzenem Al-Äthylat oder einem

indifferenten Lösungsm., wie Toluol oder Xylol, suspendiert u. die Katalysatoren, wie HgCl₂, SnCl₂ oder J, in dem zuzusetzenden Ä. gel., so daß eine sofortige katalyt. Wrkg. während der ganzen Reaktionsdauer erreicht wird. — Man suspendiert z. B. Al-Grieß in Al-Äthylat durch Erhitzen des Gemisches auf den F. des Äthylats u. läßt *absol. A.*, in dem eine kleine Menge HgCl₂ gel. ist, allmählich unter Rühren zu der Schmelze fließen. Das *Al-Äthylat* wird auf einmal als dunkelgefärbte Schmelze erhalten u. sofort der Dest. unterworfen. — Oder man übergießt Al-Grieß mit Xylol u. erhitzt dieses zum Sieden. u. läßt den geringen Mengen HgCl₂ u. J gel. enthaltenden *absol. A.* allmählich zufließen. Die Rk. setzt sofort ein u. das Xylol bleibt, selbst nach Entfernung der Heizquelle im Sieden. Nach Zugabe der gesamten Menge des A. wird noch $\frac{1}{4}$ Stde. weitererhitzt, dann filtriert u. das Xylol abdest., wobei nahezu reines *Al-Äthylat* in guter Ausbeute zurückbleibt. Das Verf. ermöglicht einen ruhigen Verlauf der Rk. u. vermeidet langdauerndes Erhitzen. (E. P. 245 473 vom 4/1. 1926, Auszug veröff. 3/3. 1926. D. Prior. 3/1. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Herstellung von Estern und Äthern des Vinylalkohols*. Man läßt C₂H₂ in Ggw. eines Hg-Katalysators auf fl. organ. Carbonsäuren bezw. auf Alkohole einwirken, ausgenommen Cl·CH₂·CO₂H, u. entzieht dem Reaktionsgemisch die gebildeten Vinylverb. sofort nach ihrer Entstehung u. vor Umwandlung in die Äthylidenverb. — Zweckmäßig leitet man das C₂H₂ bei Temp. unterhalb des Kp. der Reaktionsfl. ein u. entfernt die Vinylverb. entweder durch Schütteln mit geeigneten Lösungsm., durch Dest. unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck oder durch Einleiten von C₂H₂ im Überschuß, das nach Entfernung der Vinylverb. in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet wird. — Als Lösungsmittel eignen sich die entsprechenden Äthylidenverb. ganz besonders. — Außer den Hg-Verb. kann man noch kleine Mengen einer starken Säure als Katalysatoren zusetzen. Das C₂H₂ wird vorteilhaft in reinem Zustand verwendet. — Z. B. gibt man zu CH₃CO₂H etwas Hg-Acetat u. leitet überschüssiges C₂H₂ bei 70° durch die Fl. Das entstandene *Vinylacetat* dest. über u. scheidet sich zusammen mit CH₃CO₂H u. *Äthyliden-diacetat* aus. In einem Waschgefäß entzieht man es dem C₂H₂-Strom mit CH₃CO₂H u. reinigt es durch Rektifikation. Der C₂H₂-Überschuß wird in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet, in dem CH₃CO₂H u. Hg-Acetat nach Maßgabe ihres Verbrauchs erneuert werden. Die Abscheidung des Vinylacetats wird beim Arbeiten unter vermindertem Druck begünstigt. — Analog verläuft die B. des *Vinylacetats* unter Zugabe von kleinen Mengen H₂SO₄ zu obigem Ansatz. Die H₂SO₄ läßt sich durch H₃PO₄, Methansulfosäure oder C₆H₅SO₃H ersetzen. Zugabe von Äthylidenacetat zum Ansatz verzögert oder verhindert die Rückbildung aus dem Vinylacetat. — Gibt man zu *Buttersäure* etwas HgO u. leitet unter obigen Bedingungen C₂H₂ ein, so erhält man den *Buttersäure-vinylester*. — Beim Einleiten von C₂H₂ in eine Emulsion von wenig Hg-Phosphat in *absol. A.* u. Lg. erhält man den *Vinyläthyläther*, der aus dem entweichenden C₂H₂ durch Kondensation oder Absorption abgeschieden wird. (E. P. 231 841 vom 2/3. 1925, ausg. 27/5. 1925. D. Prior. 1/4. 1924. F. P. 594 219 vom 27/2. 1925, ausg. 8/9. 1925. D. Prior. 1/4. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Ralph V. Heuser**, Elizabeth, V. St. A., *Herstellung von Cyanchlorid*. Eine stark verd. wss. Lsg. von CNH wird von der Spitze eines mit einer großen Oberfläche darbietenden Füllstoffen beschickten Turmes in einem am Boden des Turmes eintretenden Strom von Chlorgas entgegengeführt. Man kann auch an der Spitze des Turmes reines W., eine konzentriertere Lsg. von CNH etwa in der Mitte des Turmes einführen. Das Erzeugnis kann in einem zweiten Turm mittels W. von HCl u. unveränderter HCN befreit werden. An Stelle von freier HCN kann auch von Cyanalkalien oder -erdalkalien ausgegangen werden, doch sind die Lsgg. dieser Salze zu neutralisieren. Die Temp. sind zwischen 25 u. 60° zu halten. (A. P. 1 588 731 vom 25/11. 1924, ausg. 15/6. 1926.)

KÜHLING.

American Cyanamid Co., übert. von :George Barsky, New York, *Herstellung von Ferricyankalium*. Bei Ggw. von ungel. Salz wird eine mit etwas KHO versetzte gesätt. Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ ohne Kühlung durch Einleiten von gasförmigem Cl_2 oxydiert. Das ungel. $K_4Fe(CN)_6$ geht während des Einleitens in Lsg., während $K_3Fe(CN)_6$ auskrystallisiert. Die Mutterlauge wird mittels Calciumformiat reduziert u. kehrt in das Verf. zurück. (A. P. 1 589 041 vom 2/10. 1925, ausg. 15/6. 1926.) KÜHLING.

A. Lederer, Wien, *Kohle und Schwefel*. Eine einfache Verb. der C, z. B. CS_2 , wird in einem Gefäß in der Weise zur Zers. gebracht, daß man letzteres dort, wo die Zers. vor sich geht, auf die Zersetzungstemp. erhitzt u. den anderen Teil abkühlt. (E. P. 251 244 vom 15/3. 1926, Auszug veröff. 30/6. 1926. Prior. 24/4. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Herstellung von N-Acylderivaten aromatischer Aminometallmercaptosäuren und deren Salzen*. Man behandelt entweder arom. Aminometallmercaptosäuren oder deren Salze mit acylierenden Mitteln oder N-acyliert zunächst arom. Aminometallmercaptosäuren oder deren Salze u. führt dann das Metall in die Sulfhydrylgruppe ein. — Die N-Acylamino-metallmercaptosäuren der arom. Reihe sind in wss. Lsg. beständiger u. haben günstigere chemotherapeut. Eigenschaften als die freien Aminosäuren. Z. B. wird zu einer nahezu neutralen wss. Lsg. des Na-Salzes der 4-Amino-2-argentomercaptobenzol-1-carbonsäure Essigsäureanhydrid hinzugegeben u. die Mischung gerührt, bis keine freie NH_2 -Gruppe mehr vorhanden ist. Das sorgfältig ausgewaschene Reaktionsprod. wird in der berechneten Menge Na_2CO_3 gel. u. aus der Lsg. durch A. das Na-Salz der 4-Acetylamino-2-argentomercaptobenzol-1-carbonsäure, gelblich weißes, in W. mit neutraler Rk. ll. krystallin. Pulver, gefällt. — Leitet man $COCl_2$ unter Aufrechterhaltung schwach alkal. Rk. in die wss. Lsg. des Na-Salzes der 4-Amino-2-argentomercaptobenzol-1-carbonsäure bis zum Verschwinden der Diazork. u. behandelt den entstandenen Nd. weiter wie oben, so entsteht das Na-Salz der entsprechenden s. Diphenylharnstoffsäure, in k. W. mit neutraler Rk. ll., schwach gelbes Pulver, dessen wss. Lsg. beim Kochen nicht zers. wird. — Aus $COCl_2$ u. dem Na-Salz der 4-Amino-2-argentomercaptobenzol-1-carbonsäure entsteht in analoger Weise das entsprechende Diphenylharnstoffderiv., gelblich grünes, in Alkalien u. NH_3 ll. Pulver. Die wss. Lsgg. der Salze sind auch bei längerem Kochen beständig. — Beim Behandeln der 4-Amino-2-auromercaptobenzol-1-carbonsäure (Na-Salz) mit m-Nitrobenzoylchlorid u. Red. des Kondensationsprod. mit $FeSO_4$ in alkal. Lsg., Entfernung des Fe-Schlammes u. Ansäuern mit verd. HCl. erhält man die 4,3'-Aminobenzoylamino-2-auromercaptobenzol-1-carbonsäure, grünlich-graues, in verd. Alkalien ll. Pulver, u. aus dieser mit $COCl_2$ den Di-(4,3'-Aminobenzoylamino-2-auromercaptobenzol-1-carbonsäure)-harnstoff. Na-Salz graues, in W. mit gelber Farbe ll., in den üblichen organ. Lösungsm. unl. Pulver. — Bringt man m-Nitrobenzoylchlorid auf 4-Methyl-3-aminobenzol-1-carbonsäure zur Einw. so entsteht die 4-Methyl-3,3'-nitrobenzoylamino-1-carbonsäure, Krystalle, F. oberhalb 287° unter Zers., unl. in W. u. organ. Lösungsm., l. in Alkalien, u. aus dieser durch Red. mit Zn-Staub die entsprechende Aminosäure, wl. in A., CH_3OH u. Aceton. Diese gibt beim Behandeln mit $COCl_2$ den s. Di-(3,3'-Aminobenzoylamino-4-methylbenzol-1-carbonsäure)-harnstoff, amorphes Pulver, u. 1 Mol. des letzteren mit 2 Moll. PCl_5 das entsprechende Säurechlorid, gelblich weiße, leicht zersetzliche M. Läßt man 1 Mol. dieses Säurechlorids auf 2 Moll. 4-Amino-2-auromercaptobenzol-1-carbonsäure (Na-Salz) einwirken, so erhält man als Endprod. den s. Di-(4,3'',3',-Aminobenzoylamino-4-methyl-2-auromercaptobenzol-1-carbonsäure)-harnstoff, der Zus. $CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3[CH_3] \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3[S \cdot Au] \cdot CO_2H)_2$, der ebenfalls ein ll. Na-Salz bildet. — Suspensiert man die durch Red. der p-Nitrosulfhydrylzimtsäure erhaltliche Aminomercaptosäure in W., gibt NaOH-Lsg. hinzu, bis die Säure gel. ist, u. dann eine wss. Lsg. von $AuBr_3 \cdot KBr$ unter Rühren, so fällt ein rötlich braunes, amorphes Au-Salz aus, das mit W. u. A. gut ausgewaschen wird. Dieses gibt mit $COCl_2$ in alkal. Lsg.

u. weitere Verarbeitung wie oben das *Na-Salz* des *Diphenyl-p,α-auromercaptoacrylsäure-harnstoffs*, rötlich braunes, in W. l. Pulver. — Durch Behandeln einer wss. Lsg. des *Na-Salzes* der *4-Amino-2-mercaptobenzol-1-sulfosäure* mit COCl_2 unter zeitweiser Neutralisation der HCl mit NaOH u. Red. des intermediär entstehenden *Disulfids* der *Harnstoffsulfosäure* durch *Na-Amalgam*, gewinnt man das *Na-Salz* des *s. Di-2-mercaptobenzol-1-sulfosäure-harnstoffs*. Man gibt Säure bis zur kongosauren Rk. hinzu u. dann eine 10%_{ig}. wss. Lsg. von $\text{AuBr}_3 \cdot \text{KBr}$. Der Nd. wird mit W. gewaschen, in verd. NaOH gel. u. mit A. das *Na-Salz* der entsprechenden *Auromercaptoharnstoffsulfosäure*, schwach gelbliches, in W. II. Pulver mit 42% Au -Gehalt, gefällt. (E. P. 234 806 vom 22/5. 1925, Auszug veröff. 22/7. 1925. Prior. 2/6. 1924.) SCHOTTL.

Stuart Roy Mac Ewen, Toronto, Ontario, Canada, *Herstellung beständiger Lösungen von N-substituierten Derivaten des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols*. Man löst die *N-Monoformaldehydsulfoxylsäure* bzw. die *Formaldehyddisulfiterb.* des *Diaminodioxyarsenobenzols* zusammen mit einem Zucker u. einem sauren Sulfit oder *Hydrosulfit* in W. — Z. B. löst man das *Na-Salz* der *N-Monoformaldehydsulfoxylsäure* mit *Glucose* u. NaHSO_3 in W., füllt in Ampullen u. schm. diese zu. — Oder man verwendet das *Na-Salz* der *N-Methylschwefligen Säure*, *Glucose* u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ u. verfährt wie oben. Das NaHSO_3 läßt sich durch KHSO_3 , NH_4HSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ u. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ersetzen. Frisch bereitete Lsgg. geben mit einer Mineralsäure, wie HCl , sofort einen Nd. der freien Säuren, während längere Zeit aufbewahrte Lsgg., selbst nach 24-std. Stehen durch Mineralsäure nicht gefällt werden (vermutlich infolge von *Glucosidbildung*). Aus in der Patentschrift beschriebenen Vergleichsverss. ergibt sich, daß weder Zucker noch Sulfite u. Hydrosulfite für sich angewendet, die Haltbarkeit der Lsgg. erhöhen. (A. P. 1 588 252 vom 31/5. 1923, ausg. 8/6. 1926. E. P. 221565 vom 13/6. 1923, ausg. 9/10. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Darstellung von Arseno-verbindungen*. Man behandelt entweder *o-Diaminodioxyarsenobenzole* oder *o-Amino-oxybenzolarisinsäuren* mit COCl_2 u. reduziert gegebenenfalls die entstandenen *Benzoxazolonsäuren* zu den entsprechenden *Arsenoverbb.* nach den üblichen Methoden. — Z. B. wird *4,4'-Diamino-3,3'-dioxyarsenobenzolchlorhydrat* unter Luftausschluß in wss. NaOH gel. u. bei 15° in die Lsg. COCl_2 eingeleitet, bis zur sauren Rk., 10n. NaOH zugesetzt, wieder COCl_2 eingeleitet u. dies solange wiederholt, bis eine Probe sich nicht mehr diazotieren läßt. Der abgesaugte Nd. wird im N_2 -Strom mit W., A. u. Ä. ausgewaschen u. im Vakuum getrocknet. Das *5-Arsenobisbenzoxazolone* ist ein stark eigelb gefärbtes Pulver, unl. in W., wl. in verd. NaOH , in salzsaurer Suspension mit NaNO_2 behandelt, entsteht eine farblose, mit Azokomponenten nicht kuppelnde Lsg. — Dieselbe Verb. entsteht auch beim Behandeln der *4-Amino-3-oxybenzol-1-arsinsäure* in *Na-Acetat*lsg. gel. mit COCl_2 wobei zunächst *Benzoxazolone-5-arsinsäure* gebildet wird. Diese wird dann mit H_3PO_2 u. methylalkoh. HCl in Ggw. von etwas H_2 bei 35—40° zu der obigen *Arsenoverb.* reduziert. — Behandelt man das *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzoldichlorhydrat* (Salvarsan) in alkal. Lsg. mit COCl_2 , so geht es in das *6-Arsenobisbenzoxazolone*, fahlgelbes, in W. unl., in w. n. NaOH vollkommen l., nicht diazotierbares Pulver, über. Die Prodd. zeigen trotz der verschlossenen NH_2 - u. OH -Gruppen eine außerordentlich starke Heilwrkg. bei gewissen Infektionskrankheiten. Gegenüber den Ausgangsstoffen sind sie weniger tox. u. beständiger. (E. P. 239 951 vom 27/6. 1924, ausg. 15/10. 1925. Schwz. P. 111 664 vom 7/5. 1924, ausg. 1/9. 1925. D. Prior. 9/6. 1923 u. Schwz. P. 112 330 [Zus.-Pat.] vom 7/5. 1924, ausg. 16/10. 1925. D. Prior. 9/6. 1923. Schwz. P. 113 455 vom 7/5. 1924, ausg. 2/1. 1926. D. Prior. 9/6. 1923.) SCH.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, V. St. A., *Herstellung von Nitrophenolalkyläthern*. Nitrochlorsubstitutionsprodd. der Benzolreihe werden mit einem Alkohol zum Sieden erhitzt u. alkoh. Ätzalkali allmählich zu der sd. Lsg. gegeben. — Man erhitzt hierzu das Nitrochlorid. mit dem Alkohol unter

Rückfluß u. läßt die kondensierten alkoh. Dämpfe vor ihrer Rückkehr in das Reaktionsgemisch durch Ätzalkali hindurchfließen. Auf diese Weise wird das Ätzalkali gel. u. bewirkt, daß in dem Reaktionsgemisch andauernd eine niedrige Ätzalkalikonz. vorhanden ist. Z. B. wird *o*-Nitrochlorbenzol in CH_3OH , D. 0,825—0,830, gel., die Mischung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt u. feingemahlenes NaOH in der angegebenen Weise während 60—65 Stdn. allmählich zugeführt. Nach beendeter NaOH-Zugabe wird weitere 40 Stdn. erhitzt, die erkaltete M. mit konz. H_2SO_4 neutralisiert u. der CH_3OH abdest. Das rohe *o*-Nitranisol wird mit überhitztem Wasserdampf bei ca. 150° dest. u. fraktioniert, wobei die leichter flüchtigen Verunreinigungen, wie *o*-Nitrophenol u. unverändertes *o*-Nitrochlorbenzol, entfernt werden. Oder man gibt zu dem Rohprod. NaOH 40—50 B \acute{e} , wobei das Na-Salz des *o*-Nitrophenols ausfällt u. durch Filtrieren über Kieselgur entfernt wird. Das Filtrat wird mit H_2SO_4 neutralisiert u. mit W. gewaschen. In analoger Weise erhält man aus *o*-Nitrochlorbenzol u. A. das *o*-Nitrophenol u. aus *p*-Nitrochlorbenzol u. Alkoholen die entsprechenden *p*-Nitrophenolalkyläther. Die Nitrochlorderivv. lassen sich durch die entsprechenden Nitrobrom- u. Nitroiodderivv., das NaOH durch KOH ersetzen. Das Verf. verhindert die B. größerer Mengen der freien Nitrophenole. (E. P. 239 820 vom 15/7. 1924, ausg. 1/10. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Établissements Poulenc Frères, Paris, Herstellung von Chloriden der Urethanbenzoesäuren und ihrer Seitenkettenhomologen. Man behandelt die Urethancarbonsäuren mit $SOCl_2$ oder PCl_3 . — Z. B. wird *p*-Urethanbenzoesäure, durch Einw. von Äthylchlorocarbonat auf das Na-Salz der *p*-Aminobenzoesäure erhalten, F. 201—202°, mit $SOCl_2$ bis zur Lsg. auf 100° erhitzt u. das überschüssige $SOCl_2$ im Vakuum abdest. Der Rückstand wird aus Bzl. umkrystallisiert. Das *p*-Urethanbenzoylchlorid, $C_6H_4 \cdot (COCl)^1 \cdot (NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)^4$ erweicht ohne zu schmelzen bei 110° u. läßt sich auch im Vakuum nicht dest. — Das in analoger Weise aus *m*-Urethanbenzoesäure, F. 193°, gewonnene Chlorid ist auch bei tiefen Temp. nicht krystallisierbar. — Aus $SOCl_2$ u. *p*-Urethanophenyllessigsäure, durch Einw. von Äthylchlorocarbonat auf *p*-Aminophenyllessigsäure gewonnen, F. 125—126°, erhält man das Chlorid $C_6H_4(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)^4 \cdot (CH_2 \cdot COCl)^1$ u. aus der *p*-Urethanophenoxyessigsäure u. $SOCl_2$ das Chlorid $C_6H_4(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)^4 \cdot (O \cdot CH_2 \cdot COCl)^1$. Diese Chloride sind sehr reaktionsfähige Verb. u. geben mit NH_3 die entsprechenden Amide, mit Alkoholen oder Aminoalkoholen therapeut. wertvolle Ester. Z. B. erhält man aus dem *p*-Urethanbenzoylchlorid u. Diäthylaminoäthylalkohol in alkoh. Lsg. bei 100° das Chlorhydrat des *p*-Urethanbenzoesäurediäthylaminoäthylesters, $C_6H_4(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)^4 \cdot (CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[C_2H_5]_2)^1$, HCl, aus A. Blättchen, F. 172 bis 173°, anästhesiert auf die Zunge gebracht stark. — Das aus dem Chlorid u. A. erhaltliche Chlorhydrat des *p*-Urethanbenzoesäureäthylesters, aus verd. A. Nadeln, schm. bei 125—127°. (F. P. 579 203 vom 1/6. 1923, ausg. 13/10. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

The E. C. Klipstein & Sons Company, New York, übert. von: Herbert G. Stone und Bernard H. Jacobson, Charleston, West Virginia, V. St. A., Herstellung von Benzoyl-*o*-benzoesäure. Man vermahlt Phthalsäureanhydrid mit wasserfreiem $AlCl_3$, gibt Bzl. zu dem Gemisch, setzt das Vermahlen fort u. dampft das überschüssige Bzl. ab. Es hinterbleibt die $AlCl_3$ -Doppelverb. der Benzoyl-*o*-benzoesäure in trockener, fein verteilter Form. Das Prod. ist zur Herst. von Anthrachinon besonders geeignet. (Can. P. 254834 vom 28/1. 1924, ausg. 20/10. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

J. D. Riedel A.-G., Berlin-Britz, übert. von: Friedrich Boedecker, Berlin-Dahlem, Herstellung von Halogenallylalkylbarbitursäuren. Man führt entweder C-substituierte Malonsäureester der Zus. $C(R^1) \cdot (R^2) \cdot (CO_2R)_2$, worin R^1 einen β -Halogenallyl- oder β, γ -Dihalogenallylrest, R^2 die gleichen Reste oder beliebige andere aliph., arom. oder alicycl. Reste bedeutet, nach den üblichen Methoden in die C_1C_2 -disubstituierten Barbitursäuren über oder behandelt C-monosubstituierte Barbitursäuren nachträglich mit den Halogenallylhalogeniden. — Die C-substituierten Malon-

säureester erhält man durch Einw. von 1,2-Dihalogen-2,3-propylen auf die Na-Verbb. von Malonsäureestern oder deren monosubstituierten Derivv. — Zur Einführung des β -Halogenallylrestes ist es nicht mehr erforderlich, von reinem 1,2-Dihalogen-2,3-propylen auszugehen, sondern man kann auch unmittelbar 1,2,3-Trihalogenpropan auf eine monosubstituierte Barbitursäure in Ggw. von Alkali einwirken lassen. — Folgende Beispiele sind angegeben: Zu einer w. Lsg. von NaOC_2H_5 in A. gibt man unter starkem Rühren *i*-Propylbarbitursäure u. läßt alsdann langsam 1,2-Dibrom-2,3-propylen zufließen. Nach mehrstd. Erhitzen auf 90—100° wird der A. abdest. Man erhält die β -Bromallyl-*i*-propylbarbitursäure, aus verd. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ Krystalle, F. 181°. — Man kann dieselbe Verb. auch bei Verwendung einer verdünnten wss. NaOH in der Kälte erhalten. — Durch Einw. von 2 Moll. Dibrompropylen auf die wss. alkal. Lsg. von Barbitursäure entsteht die Bis- β -bromallylbarbitursäure, aus A. Krystalle, F. 232—233°, wl. in W. u. Bzl., ll. in A., Aceton u. Alkalien, weniger leicht l. in Ä. — Erhitzt man Tribrompropan mit festem NaOH auf 80° unter Rückfluß, gibt zur erkalteten Lsg. eine wss. alkal. Lsg. von Phenylbarbitursäure, verd. mit A. u. erhitzt mehrere Stdn. auf 100°, so gewinnt man die β -Bromallylphenylbarbitursäure, aus verd. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ Krystalle, F. 188—189°, ll. in A., Eg. u. Alkalien. — Aus *i*-Propylbarbitursäure u. 2,3-Dichlorpropylen (1) entsteht analog die β -Chlorallyl-*i*-propylbarbitursäure aus wss. A., verfilzte Nadeln, F. 171°, ll. in A., Ä., Aceton, wl. in Chlf., Tetralin u. W., ll. in Na_2CO_3 u. NaOH. Das 2,3-Dichlorpropylen läßt sich auch durch 2-Chlor-3-brompropylen (1) ersetzen. — Durch Behandeln einer wss. alkal. Lsg. von *i*-Propylbarbitursäure mit 1,2,3-Tribrompropylen in Ggw. von etwas NaJ erhält man die β,γ -Dibromallyl-*i*-propylbarbitursäure, aus CH_3OH Krystalle, F. 182—183°, ll. in A., Chlf., Ä., Bzl., Na_2CO_3 -Lsg. Alkalien, wl. in W., PAe. u. cyclo-Hexan. — Die Bis- β -bromallylbarbitursäure läßt sich auch durch Kondensation von Harnstoff mit dem Bis- β -bromallylmalonsäurediäthylester, Kp.₁₂ 148—152° (Mono- β -bromallylmalonsäurediäthylester-Kp.₁₃ 122—125°), in Ggw. von NaOC_2H_5 gewinnen. Die Prodd. haben stark schlaf-, machende Wrkg. u. sind bereits in Dosen wirksam, die unter den sonst üblichen liegen. (Can. P. 253 554 vom 23/9. 1924, ausg. 8/9. 1925. E. P. 223 221 vom 30/9. 1924, Auszug veröff. 10/12. 1924. D. Prior. 10/10. 1923 u. E. P. 286 146 [Zus.-Pat.] vom 1/10. 1924, Auszug veröff. 19/8. 1925. D. Prior. 28/6. 1924. F. P. 586 254 vom 20/9. 1924, ausg. 20/3. 1925. D. Prior. 10/10. 1923, 10/4. u. 28/6. 1924. Schwz. P. 111 883 vom 27/5. 1924, ausg. 16/9. 1925. D. Prior. 10/10. 1923 u. 10/4. 1924.) SCHOTTL.

Max Louis Charles Roger, Paris, Herstellung der Äthylsekundärbutylbarbitursäure. Man kondensiert entweder den Äthylsekundärbutylcyanessigsäureäthylester mit Harnstoff in Ggw. von NaOC_2H_5 u. verseift das Iminoderiv. mit verd. Mineralsäure oder unmittelbar den entsprechenden disubstituierten Malonester mit Harnstoff, bezw. behandelt man das Na-Salz der Sekundärbutylbarbitursäure mit Äthylhalogeniden. — Äthylsekundärbutylcyanessigsäureäthylester, farblose Fl., Kp.₁₂ 120°. — Äthylsekundärbutyliminobarbitursäure Krystalle, F. oberhalb 240°. — Äthylsekundärbutylbarbitursäure aus h. W. feine Nadeln, F. 165°. — Die durch Kondensation von Harnstoff in Ggw. von NaOC_2H_5 mit Sekundärbutylmalonsäurediäthylester, Fl., Kp.₁₄ 117°, gewonnene Sekundärbutylbarbitursäure bildet, aus h. W. umkrystallisiert, Tafelchen, F. 190°. — Sekundärbutylcyanessigsäureäthylester, Fl., Kp.₁₇ 118°, gibt mit Harnstoff kondensiert die Sekundärbutyliminobarbitursäure u. diese, mit verd. Mineralsäure erhitzt, ebenfalls die C-monosubstituierte Barbitursäure, deren Na-Salz beim Erwärmen mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in wss. Lsg. auf 100° in die obige Äthylsekundärbutylbarbitursäure übergeht. (F. P. 598 072 vom 20/8. 1924, ausg. 5/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

S. Karpen & Bros, Chicago, Illinois, übert. von: Carnie B. Carter, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., Herstellung von Hexamethylentetramin. Man läßt CH_2Cl_2 auf fl. NH_3 unter hohem Druck bei Temp. unter 100° einwirken, wobei das NH_3 in einem mehrere 100% der der Theorie entsprechenden Menge betragenden Überschuß

zur Anwendung gelangt. — Z. B. wird CH_2Cl_2 in einen starkwandigen Metallautoklaven gefüllt u. fl. NH_3 in einem Überschuß von 300% der der Theorie entsprechenden Menge eingepreßt. Hierauf wird ca. 50 Std. auf 60° erhitzt, das überschüssige NH_3 abdest., der krystallin. Rückstand, enthaltend *Hexamethylentetramin* u. NH_4Cl , mit $Chlf.$, CCl_4 oder einem anderen geeigneten Lösungsm. extrahiert, wobei das NH_4Cl ungel. zurückbleibt, u. das $Chlf.$ aus der $C_6H_{12}N_4$ -Lsg. abdest. Das $C_6H_{12}N_4$ ist bei Verwendung von reinen Ausgangsstoffen sehr rein. Durch Behandeln des NH_4Cl mit $Ca(OH)_2$ u. Dest. wird das NH_3 wiedergewonnen, u. mit dem aus dem Autoklaven abdest. NH_3 nach Verflüssigung durch Kompression von neuem verwendet. Die Ausbeute an $C_6H_{12}N_4$ beträgt etwa 46,5% des angewandten NH_3 . Verwendet man einen noch größeren Überschuß an NH_3 als 300%, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit noch vergrößert. (A. P. 1 499 002 vom 10/1. 1924, ausg. 24/6. 1924. Can. P. 242 857 vom 25/1. 1924, ausg. 9/9. 1924. E. P. 234 192 vom 26/2. 1924, ausg. 18/6. 1925. F. P. 578 095 vom 5/3. 1924, ausg. 16/9. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

S. Karpen & Bros, Chicago, Illinois, übert. von: **Carnie Blake Carter** und **Albert Edwin Coxe**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Hexamethylentetramin*. Das Verf. nach A. P. 1499002 usw., vorst. Ref., kann auch unter Anwendung etwas geringerer Mengen NH_3 , z. B. eines Überschusses von nur 100%, u. bei Temp. von ca. 100—125° ausgeführt werden. Es gelingt alsdann bereits durch kürzeres Erhitzen hohe Ausbeuten an $C_6H_{12}N_4$ zu erzielen. Z. B. beträgt die Ausbeute bei 5-std. Erhitzen auf 100° 36,5%, bei 10-std. Erhitzen auf dieselbe Temp. ca. 81,2%, bei 20-std. nahezu 100% der Theorie. Noch kürzere Zeit benötigt die Umsetzung bei 120—125°. (A. P. 1 499 001 vom 23/8. 1922, ausg. 24/6. 1924. Can. P. 242 858 vom 14/2. 1924, ausg. 9/9. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

A. Foulon, *Die Bleichmethoden vom chemischen Standpunkt aus betrachtet*. Das Bleichen mit Cl_2 , O_3 , Sauerstoffbleichmitteln, $KMnO_4$, Luft u. SO_2 , sowie deren Red.-Prodd. ist beschrieben. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 205—07.)

SÜVERN.

S. R. Trotman und **E. R. Trotman**, *Einflüsse beim Bleichen von Wolle mit Wasserstoffsperoxyd*. Die Ursache der beim Bleichen von Wolle mit H_2O_2 entstehenden Schädigungen der Faser sind ungeeignete $[H^+]$, hohe Temp. oder die Ggw. von Katalysatoren. Von diesen Einflüssen wird der erstere an Veress. verfolgt. Vf. finden, daß mit zunehmender pH der Gewichtsverlust der Faser zunimmt, ebenso die Menge der geschädigten Fasern. Zur Best. des pH empfehlen sie eine Mischung von 5 cem einer gesätt. Lsg. von Dinitrodiazoaminobenzol mit 0,1 cem der gewöhnlichen Phenolphthaleinslg., von der 6 Tropfen auf 5 cem Bleichlsg. genommen werden. Die größere Empfänglichkeit chlorierter Wolle für Schädigungen liegt weniger an der Bleiche, als an der vorangegangenen Behandlung der Wolle. (Journ. Soc. Dyers Colourists 42. 154 bis 157.)

BRAUNS.

F. Peterhauser, *Das Färben von Wolle mit Indigo*. Es wird die Hydrosulfitküpe, das Indigo-Sol 0, die Färbemethode damit, die Oxydationsmethoden u. andere Arten von Indigosolen beschrieben. (Journ. Soc. Dyers Colourists 42. 152—54.)

BRAUNS.

Louis J. Matot, *Das Färben von wiedergewonnener Wolle*. Nach Schilderung der Aufarbeitung der Lumpen gibt Vf. Vorschriften der zum Färben der wiedergewonnenen Wolle nach dem Metachrom- u. dem Nachchromierungsverf. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1926. 149.)

BRAUNS.

M. H., *Die Wollthufärberei in alter und neuer Zeit*. Das Färben mit Holzfarbstoffen auf Stumpen u. losem Material u. mit Teerfarbstoffen, besonders sauren u. Nachchromierungsfarbstoffen, sowie den Radio- u. Supraminfarben ist beschrieben. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 190—191.)

SÜVERN.

Siegfried Kosche, *Das Färben von Rips mit Indanthrenfarbstoffen*. Einzelheiten des Färbens werden mitgeteilt. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 191.) SÜVERN.

Kurt Brass, *Untersuchungen über das Zustandekommen von Färbungen*. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1926. 130—32. 165—68. — C. 1926. I. 504.) BR.

Rudolf Ditmar, *Das vulkanisationsbeständige Färben von Latex*. Vf. untersucht eine Reihe von Anilinfarben auf ihre Fähigkeit, Latex zu färben. Er stellt fest, daß nur wenige den Ansprüchen genügen. Die Unters. erstreckt sich auf Löslichkeit in W., Beständigkeit gegen S₂O₈, Beständigkeit der vulkanisierten Filme gegen W. u. Ausgiebigkeit der Farben beim Anfarben. (Chem.-Ztg. 50. 528—29. Graz.) EVERS.

Hermann Weiss, *Über den Einfluß der Beleuchtung auf das Färben nach Muster*. Nach Schilderung der Ursachen, weshalb es unmöglich ist, bei künstlichem Licht Papier nach einem Muster zu färben, beschreibt Vf. eine Tageslichtbrille, mit deren Hilfe man bei jedem beliebigen Licht Farbtöne auf Gleichheit prüfen kann. (Wehbl. f. Papierfabr. 57. 835—39. Wien.) BRAUNS.

H. Eigenbertz, *Färben im Schaum*. Vf. beschreibt eine Methode zum Färben von Geweben mit Hilfe von Schaum, die darin besteht, daß man auf Farbstofflsgg. durch Zusatz von Seife u. indirektem Erhitzen einen Schaum erzeugt, in dem das zu färbende Gut mit Hilfe eines kafigartigen Behälters so eingehängt wird, daß es nur mit dem Schaum in Berührung kommt u. durch diesen ausgefärbt wird. Der Vorteil der Methode liegt in der Billigkeit, ihre Anwendbarkeit ist jedoch beschränkt. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1926. 181.) BRAUNS.

J. Pokorný, *Rote und weiße Ätzdrucke auf dunklem Indigogrund*. (Vgl. Bull. Soc. ind. Mulhouse 91. 759; C. 1926. I. 2845.) Nach der Methode von SKOUPIL nimmt der rote Ätzdruck oft einen orangenen Ton an. Die Zugabe von NaClO₃ u. MnO₂ ist zwecklos, dagegen gibt Bleichromat ein volles Rot. Das Tuch wird unmercerisiert tiefindigo gefärbt, dann mercerisiert, mit Naphthol-Na-Lsg. getränkt u. nach bekannter Vorschrift bedruckt. Auf diese Weise wird ein leuchtendes u. gleichmäßiges Rot ohne Schwächung der Faser erzielt. Weißer Druck wird nach SKOUPIL, aber ohne Verwendung von NaClO₃ erhalten. (Journ. Soc. Dyers Colourists 42. 157—58.) BR.

Wilhelm Sieber, *Die Anwendbarkeit von Kaliumverbindungen in der Druckereipraxis*. Vf. zeigt an verschiedenen Beispielen, wie irrig es ist, in der tinktoriellen u. speziell in der Druckereipraxis die K-Verbb. durch die entsprechenden Na-Verbb. zu ersetzen. (Melliands Textilber. 7. 615—16. Reichberg.) BRAUNS.

Haller, *Beiträge zur Theorie der Färbungen. Über den Einfluß von Zusätzen zur Indigoküpe und auf die mit derselben hergestellten Färbungen*. (Vgl. auch S. 497.) Nach Schilderung der Wirkungsweise der bisherigen Zusätze zur Indigoküpe berichtet Vf. über eigene Verss. mit Zusätzen zur Küpe, die er auf Haltbarkeit u. Dispersitätsgrad prüft. Diese ergeben, daß ein Zusatz von typ. Emulsionskolloiden auf die Küpe ebenso wie auf die damit hergestellten Färbungen ungünstig wirkt. Der Dispersitätsgrad wird vergrößert u. damit die Ablagerung auf der Faser ungünstig beeinflußt. Zusatz von Alkoholen, welche die Zerteilung der Teilchen erhöhen, ist günstig. Netzmittel wie *Nekal* u. *Curacit-Na* wirken ungünstig auf die Küpe, desgl. sind Elektrolytzusätze wertlos u. sogar schädlich. Traubenzucker zeigt keine besondere Wrkg., dagegen erhöht ein Zusatz von *Tonerdenatron* die Haltbarkeit der Küpe außerordentlich. (Melliands Textilber. 7. 612—15.) BRAUNS.

A. V. Blom, *Zur Morphologie der Pigmente*. Zusammenfassender Bericht über die Struktur der Pigmente u. Vers. einer Systematik der Pigmente auf Grund ihres Zerteilungsgrades. (Korrosion u. Metallschutz 2. 158—64. Bern.) DERSIN.

Wilhelm Roiger, *Das färberische Verhalten der Schwefelfarbstoffe*. Vf. gibt Vorschriften für ein gleichmäßiges Färben mit Schwefelfarbstoffen u. für das Verhindern des bei Schwefelfärbungen häufig auftretenden Bronzierens. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 413.) BRAUNS.

Wallace R. Brode, *Verunreinigende Farbstoffe im Agalma Schwarz 10 B. des Handels*. VI. beschreibt eine spektrophotometr. Methode, mit der er die verunreinigenden Farbstoffe im handelsüblichen Agalmaschwarz 10 B identifizieren u. quantitativ bestimmen kann. (Ind. and Engin. Chem. 18. 708—12. Washington.) BRAUNS.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Aachen (Erfinder: **Karl Pulvermüller**, Mannheim-Wohlgelegen), *Wiedergewinnung von Quecksilber beim Beizen von Haaren*, 1. dad. gek., daß man die den Beizraum verlassenden, an Quecksilberdämpfen reichen Gase einer Waschung mit geeigneten Fl. oder einer Behandlung mit großoberflächigen Stoffen oder solchen Metallen unterwirft, die ein Amalgam zu bilden vermögen. — 2. gek. durch die kombinierte Anwendung der im Anspruch 1 aufgeführten einzelnen Maßnahmen. — Z. B. kann man die das Hg enthaltenden Gase durch ein mit akt. SiO₂ gefülltes Filter leiten. (D. R. P. 431 388 Kl. 40a vom 22/11. 1924, ausg. 6/7. 1926.) KÜHLING.

Fernand Louis Pollain, Seine, Frankreich, *Bleichen von Wolle, Seide, Jute usw. mit schwefliger Säure*. Das Bleichen der Faser findet in einem geschlossenen Kreislauf statt. Das kontinuierlich durch Verbrennen von Schwefel erzeugte Gasgemisch mit einem Gehalt von etwa 10⁰/₀ SO₂ wird in den oberen Teil der Bleichkammer eingeleitet u. im unteren Teil wieder abgesaugt, im Inneren des Bleichraumes ist für eine gute Ventilation zu sorgen, damit alle Teile des Bleichraumes mit dem Bleichgas in Berührung kommen. (F. P. 603 253 vom 28/5. 1925, ausg. 12/4. 1926.) FRANZ.

Emile Théodore Joseph Watremez, Haut-Rhin, Frankreich, *Abkochen und Bleichen von pflanzlicher Faser*. Bei dem Verf. des Hauptpatentes wird die Natronlauge durch eine Lsg. von Natriumaluminat ersetzt. (F. P. 30 200 vom 23/10. 1924, ausg. 29/3. 1926. Zus. zu F. P. 592 397; C. 1926. I. 3948.) FRANZ.

Cleophas Brodrique, Quebec, Kanada, *Färben von Sand*. Der Sand wird mit einer Mischung von Farbstoff, Öl u. Terpentin getränkt, getrocknet u. gerollt. Die Erzeugnisse dienen zum Verzieren von Geweben, Holz, Ton, Metallen o. dgl., die vor dem Aufbringen des gefärbten Sandes mit einer Schicht von Leim, Harz o. dgl. überzogen werden. (A. P. 1 590 076 vom 18/1. 1924, ausg. 22/6. 1926.) KÜHLING.

Henri Dourif, Huntington, V. St. A., *Mischfarbstoff*. Eine Suspension von feinst verteiltem Ultramarin wird mit einer Chromat- oder Bichromatlg. gemischt u. durch Zusatz der Lsg. von Salzen eines oder mehrerer Erdalkalimetalle, z. B. von BaCl₂ oder SrCl₂, in der Mischung ein Nd. von Erdalkalichromat erzeugt. (A. P. 1 587 704 vom 1/4. 1924, ausg. 8/6. 1926.) KÜHLING.

Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies, Etablissements Kuhlmann, Seine, Frankreich, *Reduzieren der Küpenfarbstoffe zu ihren Leukoverbindungen*. Man reduziert die in einem wasserfreien organ. Lösungsm. suspendierten Küpenfarbstoffe mit H₂ in Ggw. von Katalysatoren, wie Ni, Co, Fe, Cu, allein oder in Mischung mit ihren niederen Oxyden. Man suspendiert fein pulverisierten trockenen Indigo in trockenem Dimethylanilin, gibt den Katalysator, auf Kieselgur niedergeschlagenes Ni, zu, erwärmt auf 90—100° u. leitet H₂ ein; der so erhaltene in dem Lösungsm. suspendierte Leukoindigo eignet sich besonders zur Herst. der Ester. (F. P. 601 632 vom 6/11. 1924, ausg. 5/3. 1926.) FRANZ.

G. S. Hay, London, *Bituminöse Anstrichmittel*. Eine wss. Bitumenemulsion wird durch Zusatz geeigneter Stoffe (Salze) oder auf anderem Wege (Erhitzen, Ausfrieren) in ihre Bestandteile zerlegt, dann mit einem Lösungsm. für das Bitumen (Naphtha, Petroleum, Bzn. etc.) versetzt u. schließlich, event. nach Zusatz von Leinöl, Schellack, Celluloseacetat etc. so lange gerührt, bis wieder eine Emulsion entstanden ist. (E. P. 251 323 vom 1/1. 1925, ausg. 27/5. 1926.) OELKER.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

E. Geiger, *Über die Konstitution der Hochpolymeren*. Aus dem Vergleich der kolloiden Kondensationsprodd. von Ketenen mit Arylisocyanaten mit Kautschuk u. anderen Polymeren zieht Vf. den Schluß, daß es sich bei den polymeren Körpern um valenzchem. Verknüpfung handelt, weniger um Assoziation. Das Verh. des *Kautschuks* bei Erhitzung auf höhere Temp. wird studiert u. gefunden, daß der gebildete Polycyclokautschuk nur 1 Doppelbindung auf 4 Ringbildungen enthält. Das physikal. u. chem. Verh. stimmt mit diesem Befund überein. Der pyrogene Zerfall des Kautschuks findet in zwei Stufen statt. Zuerst entstehen niedrigere KW-stoffe u. Polycyclokautschuk, der dann bei höherer Erhitzung zerfällt. Damit stehen die Ausbeuten an KW-stoffen in Einklang. Die Hydrierung des Kautschuks bei höherer Temp. liefert ein Gemisch von Hydrokautschuk u. Hydropolycyclokautschuk. Auch hier spricht alles für eine valenzchem. Verknüpfung von Isoprenresten. Zum Schluß werden die Additionsprodd. von Triphenylphosphin an Kautschuktetrabromid beschrieben. (Gummi-Ztg. 40. 2143—44. Zürich.) EVERS.

E. Lindmayer, *Das nadelförmige Kautschukmolekül als eine praktische Strukturtheorie*. Vf. stellt eine neue Theorie des Kautschukmoleküls auf, indem er annimmt, daß das Kautschukmolekül 14-mal so lang als breit sei u. eine nadelförmige Gestalt besitze. Die Zweiphasentheorie von HAUSER wird abgelehnt, weil die äußere Schale durch die außerordentlich hohe Oberflächenspannung des Kautschuks hervorgerufen wird. Vf. wendet dann seine Theorie auf die wissenschaftlichen u. prakt. Forschungsergebnisse der Kautschukchemie an. Die Erscheinungen bei der Mastikation, Lsg., Vulkanisation, bei der physikal. Unters. u. bei der Krystallisation lassen sich durch Annahme der Nadelstruktur des Kautschuks erklären. (Einzelheiten im Original.) (Gummi-Ztg. 40. 2261—62. Buenos Aires.) EVERS.

M. Kröger, *Die Packungsdichte des Kautschuks in Abhängigkeit von Aggregation, Vulkanisation, Deformation und Temperatur*. Folgende Ursachen vergrößern die Packungsdichte des Kautschuks: Aggregation, Vulkanisation, Deformation u. Temp. Erniedrigung. Vf. verfolgt die Änderung der Packungsdichte bei seinen Verss. durch Best. der D. An einem Kautschuk-S₂Cl₂-Gel ließ sich mit ultraviolettem Licht keine Beugung beobachten. (Gummi-Ztg. 40. 2319—21. Leipzig, Phys.-chem. Inst.) EVERS.

M. Kröger, *Die elastischen Eigenschaften des Rohkautschuks in Abhängigkeit von der Packungsdichte*. Die elast. Eigenschaften des Rohkautschuks sind abhängig von der D., aber auch von der Temp. Die dichtere Packung durch Temp.-Erniedrigung ist nicht ident. mit der dichteren Packung, die durch Reaggregation hervorgerufen wird. Diese letztere Erscheinung sowie den Zusammenhang von Kältevulkanisation, Packungsdichte u. Temp. veranschaulicht Vf. in einem Diagramm u. diskutiert dieses. Über Einzelheiten wolle man im Original nachlesen. Es gelingt so, das elast. Verh. des Rohkautschuks auf den Aggregationszustand u. Reaggregationsvermögen bei der Deformation zurückzuführen. Von Einfluß sind ferner der Wärmehalt u. Abschreckungsvorgänge. (Gummi-Ztg. 40. 2373—76. Leipzig, Phys.-chem. Inst.) EVERS.

Lothar Hock und Siegfried Bostroem, *Beiträge zur Thermodynamik des Jouleeffektes am Rohkautschuk*. 1. Mitt. *Die mechanische Arbeit*. (Vgl. S. 831.) Vff. wenden den 1. Hauptsatz der Thermodynamik auf den Jouleeffekt des Kautschuks an. Sie finden, daß die Hysterese eines Rohkautschukringes bei der ersten Dehnung viel größer ist als bei der unmittelbar darauffolgenden Dehnung. In einer Reihe von Kurven u. Tabellen wird diese Erscheinung quantitativ ausgewertet. Vff. beabsichtigen, diese erhaltenen Werte als Richtschnur für einen verbesserten App. zur Best. dieser Zahlen zu verwenden. (Kautschuk 1926. 130—36. Gießen.) EVERS.

H. Ch., *Ein Beitrag zur modernen Einrichtung der Mischkammern*. (Gummi-Ztg. 40. 2380—81.) EVERS.

Donald Mac Gillvray, *Eine verbesserte Latex-Siebeinrichtung*. Bei der neuen Vorr. (Zeichnung u. Abb. in der Quelle) strömt die Fl. in eine besondere Kammer u. tritt dann von unten her durch die von der Luft abgeschlossenen Siebe, die sich daher infolge koagulierter kleiner Kautschukteilchen viel weniger leicht verstopfen. (Archief Rubberecultuur Nederland-Indie 10. 229—31. Siloewok Sawangan.) GROSZFELD.

W. Jaeckel, *Temperaturmessungen in Vulkanisierkesseln*. Vf. empfiehlt beim Vulkanisieren von Gummiwaren elektr. Widerstandsthermometer zur Kontrolle der Temp. zu verwenden. (Arch. f. Wärmewirtsch. 7. 196—97. Charlottenburg.) NEID.

G. Martin und **W. S. Davey**, *Die Wirkung der Bildung kolloider Niederschläge während der Vulkanisation des Kautschuks auf die mechanischen Eigenschaften*. Kolloidales ZnS hat die Eigenschaft Vulkanisate zu versteifen. Seine Bildungsmöglichkeit ist gebunden an das Vorhandensein von Harzsäuren u. Beschleunigern. Die Best. des ZnS geschieht durch Messung des H₂S bei der Einw. von HCl u. Ä. auf das Vulkanisat. Bei Ggw. von fetten Säuren ist nur ein Zusatz von 5% ZnO nötig, während die Abwesenheit fetter Säuren einen Gehalt von 10% ZnO nötig macht, wenn man dieselben mechan. Eigenschaften erzielen will. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 174 bis 176.) EVERS.

G. Bode, *Normen für den Bezug von Flaschenscheiben und Bierschläuchen*. Kritik an den Ausführungen DITMARS (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 534; C. 1926. II. 115). Faktis sind in *Flaschenscheiben* wegen des Gummigeschmacks u. weil sie schaumzerstörend wirken, ausgeschlossen. Scheiben u. *Schläuche* werden rissig, wenn die Menge der anorgan. Füllstoffe zu groß ist; besonders gefährlich ist Kreide. Die Forderung der schwimmenden Scheiben ist eine Härte für den Fabrikanten. Nach den vom Vf. aufgestellten Normen können der Mischung unbedenklich 30% kolloide SiO₂ zugesetzt werden. Über Farbstoffe sind keine Vorschriften gemacht. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 855—56. Berlin.) JUNG.

Werner Esch, *Alterungsschutzmittel für Gummiwaren*. Vf. schildert die Eigenschaften der Phenole, Vulkanisate vor dem Altern zu schützen u. erwähnt im Zusammenhang damit das neueste Mittel — *Age-Rite* — das aus Aldol- α -Naphthylamin besteht. (Gummi-Ztg. 40. 2318. Hamburg-Uhlenhorst.) EVERS.

Felix A. Elliott, *Die elektrische Abscheidung des Kautschuks und ihre möglichen industriellen Anwendungen*. Vf. beschreibt die Methode der Elektroplattierung von Gegenständen durch die Kataphorese von Latex. Der Ersatz von auf mechan. Wege hergestellten Mischungen durch den elektr. niedergeschlagenen Kautschuk erscheint deswegen aussichtsreich, weil man die meisten Füllstoffe im Latex dispergieren u. mit dem Kautschuk niederschlagen kann. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 358—59. Rochester, N. Y.) EVERS.

Franz Druckenmüller, *Hartgummi in der chemischen Technik*. (Apparatebau 38. 149—51.) EVERS.

C. Frewen Jenkin, *Formgebung von Kautschuk im Laboratorium*. Vf. schildert, wie man im Laboratorium aus käuflichen Gummimischungen Gegenstände formen u. vulkanisieren kann. (Journ. Scient. Instruments 3. 322.) EVERS.

Rudolf Ditmar, *Latexviscosimeter für Latexbetriebe*. Das leicht zu reinigende Viscosimeter für Latex (Hersteller: HUGO KEYL, Dresden) besteht aus einer oben erweiterten, unten verjüngten zylinderförmigen Röhre mit Marken bei 200 u. 100 cm. An den verengten Teil wird mit Gummischlauch ein Auslafröhrchen angebracht, in den erweiterten Teil ein mit einem Tuch überspannter Reifen zum Zurückhalten von Kautschukkoagulaten eingelegt. (Chem.-Ztg. 50. 497—98. Graz.) JUNG.

The Naugatuck Chemical Company, Naugatuck, Connecticut, V. St. A., *Verfahren zur Regelung der Vulkanisation von Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen*.

(D. R. P. 431 038 Kl. 39 b vom 13/5. 1924, ausg. 29/6. 1926. A. Prior. 25/6. 1923. — C. 1924. II. 2705.)

FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Company, übert. von: **Lorin B. Sebrell**, Akron, Ohio, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man *2-Methyl-2-hydro-3-phenyl-5-mercapto-1,3,4-thiodiazol* in An- oder Abwesenheit von Metalloxyden oder seinen Metallsalzen. (A. P. 1 583 762 vom 9/2. 1924, ausg. 4/5. 1926.)

FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Company, übert. von: **Lorin B. Sebrell**, Akron, Ohio, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man *3-p-Tolyl-5-mercapto-1,2,4-thiodiazol* oder seine Metallsalze mit oder ohne Zusatz von Metalloxyden, wie ZnO. (A. P. 1 583 763 vom 9/2. 1924, ausg. 4/5. 1926.)

FRANZ.

Pierre Gabriel Edmond Albert Deshors, Haute-Vienne, Frankreich, *Kautschukmasse*. Man vermischt etwa 8—10 Teile Kautschuk mit 76—72 Teilen Steinkohlenteer u. 16—18 Teilen Schwefel; die Mischung dient zum Überziehen von Straßen, Mauern, usw. (F. P. 601 594 vom 23/7. 1925, ausg. 4/3. 1926.)

FRANZ.

The Naugatuck Chemical Company, Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Sidney Marsh Cadwell**, Leonia, New Jersey, V. St. A., *Kondensationsprodukte aus Acetaldehyd und aromatischen Aminen, die als Verzögerer der Zerstörung von Kautschuk wirken*. Kurzes Ref. nach F. P. 599 411; C. 1926. I. 3281. Nachzutragen ist folgendes: Z. B. gibt man zu einer wss. *Anilinchlorhydratlsg.* unter Rühren u. Vermeidung einer Steigerung der Temp. über 25° (durch Zugabe von Eis) eine wss. 40—50%_{ig} Lsg. von *Acetaldehyd*. Nach weiterem 1/2-std. Rühren wird durch vorsichtige Zugabe von NaOH die HCl teilweise neutralisiert, wobei das *Acetaldehyd-Anilinkondensationsprod.* (vermutlich der Zus. C₉H₉N:CH·CH₃, der Referent!) ausfällt u. abfiltriert wird. Es ist ein gelbes, amorphes Pulver, F. unterhalb 130 u. oberhalb 50°, l. in Anilin u. Mischungen von A.-Bzl. teilweise l. in A., Bzl. u. Ä., in 4-n. HCl mit hellrötlicher, in H₂SO₄ mit rötlich brauner Farbe l., längere Zeit unzers. haltbar, bei längerem Stehen an der Luft etwas an der Oberfläche nachdunkelnd. Die Ausbeute beträgt 95%_o der Theorie. Will man das Verf. kontinuierlich gestalten, so neutralisiert man die saure Lsg. des Kondensationsprod. mit Anilin, wobei die *Verb.* ebenfalls pulverförmig ausfällt u. die *Anilinchlorhydratlsg.* in einem neuen Arbeitsgang verwendet werden kann. Analoge *Kondensationsprodd.* erhält man aus CH₃CHO u. *o-Toluidin*, bezw. *m-Toluidin*, *N-Monomethylanilin* oder *4-Amino-1,3-dimethylbenzol*. (E. P. 240 407 vom 5/5. 1925, Auszug veröff. 18/11. 1925. A. Prior. 23/9. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Carl L. Beal** und **Leon W. Eberlin**, Rochester, V. St. A., *Elektrisches Niederschlagen organischer Stoffe aus wässrigen Emulsionen*. Um den entstehenden O₂ unschädlich zu machen, werden an der Anode leicht oxydierbare Metalle, wie Zn, Cd oder Mg angeordnet, z. B. indem man die Anode selbst aus diesen Metallen herstellt, ihre Oberfläche mit einer Mischung von Gelatine u. einem Pulver der genannten Metalle überzieht oder eine kolloide wss. Lsg. des betreffenden Metalles in der zu behandelnden Suspension löst. Das Verf. dient vorzugsweise zur Abscheidung von *Kautschuk* aus seinen wss. Suspensionen, wobei das anod. entstehende Metalloxyd als Füllmittel dient. (A. P. 1 589 324 vom 7/5. 1925, ausg. 15/6. 1926.) KÜ.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Samuel E. Sheppard** und **Carl L. Beal**, Rochester, *Elektrisches Niederschlagen organischer Stoffe*. Um gleichmäßige Schichten der niederzuschlagenden Stoffe, Kautschuk oder Celluloseverb. zu erhalten, werden die Anoden, zu denen die Stoffe wandern, mit einem gleichmäßigen Überzug von Gelatine, Leim, Kautschuk o. dgl. versehen, z. B. durch Tauchen, Besprühen o. dgl. der Anoden mit den Lsgg. bzw. Suspensionen dieser Stoffe. Der Zusatz hygroskop. Stoffe ist zweckmäßig. — Um poröse Stoffe, wie Gewebe elektr. mit Kautschuk zu imprägnieren bezw. zu überziehen, werden sie zunächst entfettet u. dann mit einer

mittels organ. Säuren oder Lsgg. saurer Salze schwach angesäuerten Lsg. von Leim, Stärke, Dextrin o. dgl. getränkt. (A. PP. 1 589 325 vom 1/4. 1926 u. 1 589 326 vom 22/4. 1925, ausg. 15/6. 1926.) KÜHLING.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Leon W. Eberlin, Carl L. Beal und Samuel E. Sheppard**, Rochester, V. St. A., *Herstellung von zur elektrischen Bildung von Niederschlägen geeigneten Emulsionen von Kautschuk und Celluloseestern*. In einem geeigneten Lösungsm., z. B. Bzl., Aceton, Amylacetat, CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ u. dgl. oder mehreren dieser Lösungsm. gel. Kautschuk bezw. Celluloseester, gegebenenfalls Mischungen von solchen Lsgg. werden mit einer verd. wss. Lsg. eines Schutzkolloids, z. B. Gummi arabicum u. eines Emulgierungsmittels, wie Türkischrotöl, Seife, Alkaliphenolat in der Kolloidmühle gemischt. Der Mischung kann auch eine kolloide Lsg. von Schwefel, als Vulkanisationsmittel, sowie Farbstoffe, wie Ruß u. Mittel zur Erhöhung der Geschmeidigkeit u. dgl., wie Campher, Monochlornaphthalin, Triphenylphosphat usw. zugefügt werden. Bei der elektr. Behandlung dieser Mischungen werden an den Anoden dichte Beläge von Kautschuk bezw. Celluloseestern abgehoben. (A. PP. 1 589 327, 1 589 328, 1 589 330, 1 589 331 u. 1 589 332 vom 7/4. 1925, ausg. 15/6. 1926.) KÜHL.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Samuel E. Sheppard und Leon W. Eberlin**, Rochester, V. St. A., *Bekleiden eines Metalldrahtes mit Kautschuk*. Der Draht wird mittels einer Anzahl von Führungsrollen durch ein Reinigungsbad, welches ein Alkali, eine Säure, ein Salz oder eine Metallschmelze enthält, über eine positive, rollenförmige Kathode, dann durch einen Zylinder geleitet, welcher die gleichfalls zylindr. durchbrochene negative Elektrode u. eine Kautschuk, Seife, Türkischrotöl, Schwefel, Anilinsulfat u. Ruß enthaltende wss. Suspension enthält. Von diesem aus gelangt er zu einer Trockenkammer, einer Preß- u. Plättvorr., einer zweiten Trockenkammer u. einem Vulkanisationsraum. (A. P. 1 589 329 vom 20/11. 1925, ausg. 15/6. 1926.) KÜH.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Jar. Dédék und Peter Těrechov, *Die Saccharose als Säure*. Jede Melasstheorie muß eine chem. Rk. zwischen der Saccharose u. den Nichtzuckerstoffen, insbesondere den Salzen, annehmen, an der die Saccharose als Säure teilnimmt. Vff. haben deshalb die Einw. der NaOH u. Ca(OH)_2 auf die Saccharose in wss. Lsg. verfolgt. Dabei gelang es den Vff., durch geeignete Verss., die eingehend nach Anstellung u. Ergebnissen beschrieben werden, nachzuweisen, daß die Saccharose sehr leicht als Säure reagiert u. zwar unter den der Praxis entsprechenden Bedingungen als einwertige, höchstens zweiwertige Säure. Bei Anwendung dieser Ergebnisse auf die Melasstheorie ergab sich, daß in einer u. derselben Melasse die molare Konz. der Saccharose nahezu genau mit der äquivalenten Konz. von K^+ u. Na^+ übereinstimmt. (Listy Cukrovarnické 44. 177; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 50. 349—55.) RÜHLE.

E. Parisi und A. Corazza, *Die stickstoffhaltigen Verbindungen der Rübenmelasse und die Veränderungen, welche der Melassestickstoff während der alkoholischen Gärung erleidet*. (Vgl. PARISI, Annali Chim. Appl. 15. 555; C. 1926. I. 2153.) Das Ausgangsmaterial enthielt 3,32% Gesamt-N. Hiervon ließen sich nach NEUBERG als Hg-Salz 1,75% N fällen, der in 0,28% Basen-N u. 1,47% Monaminosäure-N zerlegt werden konnte. Im Filtrat verbleiben 1,57% N u. zwar 0,79% Basen-N u. 0,83% N aus anderen Verbb. An wohldefinierten Verbb. konnten isoliert werden Betain, Tyrosin, d-Isoleucin u. Glutaminsäure. (Annali Chim. Appl. 16. 224—30. Bologna.) GRIMME.

H. Claassen, *Die Melasse als Rohstoff für die Herstellung von Hefe nach dem Lüftungsverfahren*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 39. 443; C. 1926. I. 3103.) Vf. erörtert an Hand des Schrifttums die Bedeutung der Melasse der Rübenzuckerfabriken u. Raffinerien als Hefenährstoff in den Hefefabriken u. gelangt auf Grund von Verss. im Laboratorium u. im großen Betriebe zu dem Schlusse, daß solche Melasse hin-

sichtlich Zuckergehaltes u. Gehaltes an assimilierbaren, N-haltigen Nährstoffen ein vollwertiger Rohstoff für die Herst. von Bäckereihefen ist, aus dem man nach Zusatz der fehlenden P₂O₅ triebkräftige, haltbare u. weiße Hefe in guter Ausbeute erhält. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1926. 349—68.) RÜHLE.

—, *Sirupe*. Ahornsirup darf höchstens 35% W. u. 2,5% Asche enthalten. Melassen sollen ca. 25% W. u. höchstens 5% Asche enthalten. Eine Probe Schleuderhonig enthielt 20,58% W. (im Vakuum bei 60—65°), 0,10% Asche, 1,55% Sucrose. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. 48. 455—56. Sep.) GRIMME.

L. Kayser, *Zur Bestimmung des Aschengehaltes von Rohzucker durch Leitfähigkeitsmessung*. Vf. erörtert die Ausführung des Verf. u. zeigt dessen Vorteile gegenüber dem Sulfatverf. Die Übereinstimmung der Ergebnisse zwischen beiden Verff. ist bei den Rohzuckerarten von Fabrik zu Fabrik verschieden. Zum Teil überschreiten die method. Unterschiede nicht die Fehlergrenzen des Sulfatverf., zum Teil ist jedoch das Leitfähigkeitsverf. im Vergleich zum Sulfatverf. nur brauchbar, wenn Korrekturen berücksichtigt werden, die sich aus den durchschnittlichen method. Unterschieden ergeben. Zu einem letzten Teile, besonders Nachprodd., zeigen sich ganz abnormale method. Unterschiede, die kaum durch Korrekturen gefaßt werden können. In allen Fällen ist es deshalb notwendig, Vergleichsverss. anzustellen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1926. 369—80. Frankenthal.) RÜHLE.

F. Kessler, San Fernando, Buenos Aires, *Gewinnung von Zuckersaft aus Zuckerrohr u. dgl.* Das Ausgangsmaterial wird zunächst mittels eines endlosen Transportbandes durch Preßwalzen geführt, danach aufgelockert, mit W. oder verd. Zuckersaft besprengt, welcher mittels Preßluft, Dampf o. dgl. gleichmäßig in der M. verteilt wird, u. schließlich nochmals durch Preßwalzen hindurchgeleitet. (E. P. 250 889 vom 12/6. 1925, Auszug veröff. 23/6. 1926. Prior. 18/4. 1925.) OELKER.

Hugo Altmann, Agram, *Gewinnung von Stärke aus stärkehaltigen Materialien*. Das stärkehaltige Material wird mit der zur üblichen Vorbehandlung (Lsg. der Nichtstärkestoffe) verwendeten Elektrolytsg. der Elektrolyse bei gleichzeitiger Verwendung von Diaphragmen unterworfen, wobei das zur Trennung der Stärke von den Nichtstärkestoffen erforderliche osmot. Druckgefälle durch Zulauf der Elektrolytsg. aufrecht erhalten wird. (Oe. P. 103 349 vom 7/10. 1924, ausg. 10/5. 1926.) OELKER.

XV. Gärungsgewerbe.

Joh. Dehnicke und W. Kilp, *Über die Verwendbarkeit von Beton, Zement und Schutzmitteln für Gärbottiche in Brennereien*. Beton u. Zement leisten auch nach Härtung mit Lithurin gärender Brennereimaiseln nicht genügend Widerstand, auch Stahlbeton entspricht nicht ganz allen Anforderungen. Die Innenflächen von Gärbottichen aus Mauerwerk müssen deshalb mit einem Schutzanstrich versehen werden, wozu sich Silolack u. Mammutpech als geeignet erwiesen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 49. 191. 198—99.) RÜHLE.

Richard Feibelmann, *Theorie und Praxis des Aktivins*. Es wird als Desinfektionsmittel für die Bierbrauerei in einer Reinheit von 85—90% von der Chemischen Fabrik Pyrgos G. m. b. H. in Radebeul-Dresden in den Handel gebracht. Vf. bespricht an Hand des Schrifttums die Geschichte, Chemie u. Bakteriologie des Aktivins, seine Unterschiede zu andern Desinfektionsmitteln, sein Verh. gegen Bier u. Materialien der Bierbrauerei, das Verf. bei der Anwendung des Aktivins u. die dabei entstehenden Kosten u. allgemeine Fragen der Desinfektion. (Webschr. f. Brauerei 43. 302—06.) RÜ.

E. Baumgartner, *Wurzelfärbung im Sudhaus und Pfannenform*. Besprechung der Einflüsse physikal. u. chem. Art darauf. (Webschr. f. Brauerei 43. 299—301. Neisse-Neuland O.-S.) RÜHLE.

J. Olberg, *Günstige und nachteilige Faktoren und deren Einflüsse auf die Haltbarkeit der Biere*. Zusammenfassende Erörterung solcher Einw. von der Mälzerei bis zum Keller. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **66**. 857—58.) RÜHLE.

Harald Heron, *Sauerstoff als Faktor bei der Herstellung eines gesunden Bieres*. Zusammenfassende Darst. der Bedeutung des O₂ für die Herst. eines gesunden Bieres an Hand des einschlägigen Schrifttums. (Journ. Inst. Brewing **32**. 261; Wechschr. f. Brauerei **43**. 280—82. 294—96.) RÜHLE.

Hans Eggebrecht, *Über das spezifische Gewicht des Essigs und über seine Bedeutung für die Praxis der Gärungseisigindustrie*. Zusammenfassende Erörterung der Beziehungen. (Dtsch. Essigind. **30**. 221—23.) RÜHLE.

G. Mezzadrolì, *Ein automatischer, kontinuierlicher Essigbildner mit großer Leistung*. Vf. beschreibt an Hand dreier Abbildungen einen Weinessigbildner, der selbständig ohne Unterbrechung mit großer Leistung arbeitet. (Dtsch. Essigind. **30**. 213—15. 223—24.) RÜHLE.

Viktor Bermann, *Über die Farbbestimmung im Malz*. Zusammenfassende Erörterung gelegentlich eines Vortrages des analyt. Verf. der Farbenbest. der Würzen nach OSTWALD als Grundlage für die technolog. Betrachtung. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **49**. 97—100.) RÜHLE.

Fr. Mestan, *Die Farbmesser nach der Ostwaldschen Theorie*. Zusammenfassende Erörterung gelegentlich eines Vortrages. Die Einführung des physikal. einwandfreien Verf. der Farbenbest. nach OSTWALD bedeutet einen großen, Erfolg versprechenden Fortschritt auf dem Wege der Best. der Würzefarben. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **49**. 100—04. Brünn.) RÜHLE.

Luckow, *Über die Bestimmung des Alkoholgehaltes mit dem Destillierapparat*. (Vgl. S. 669.) Man titriert zweimal je 100 ccm Essig mit NaOH u. Phenolphthalein, vereinigt die neutralen Fl., dest. 100 ccm ab, gibt zum Destillat 100 ccm W. u. spindelt den Gehalt an A. darin. (Dtsch. Essigind. **30**. 215.) RÜHLE.

G. Bonifazi, *Die Bestimmung der Milchsäure im Wein*. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **8**. 193—96. — C. 1926. I. 3365.) JUNG.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Ad. Steinruck, *Die Chemie der Nahrungs- und Genußmittel in den Jahren 1922 bis 1925*. (Chem.-Ztg. **50**. 290—91. 314—17. 350—52. 359—61. 476—78. 526—28. 546—48. 554—56.) JUNG.

D. Marotta und **F. di Stefano**, *Das Bleichen von Mehl*. Zum Bleichen von Mehl wird neuerdings unter der Bezeichnung „Novadelox“ eine Mischung von 75% Ca-Phosphat u. 25% Benzoylperoxyd empfohlen. Letzteres ist der wirksame Bestandteil. Die Bleichung ist sehr gut u. geht schnell vor sich, indem der Carotingehalt des Mehles oxydiert wird. Dabei scheint das Benzoylperoxyd weitgehend zers. zu werden, da es nicht gelang, die Benzoesäure mit den schärfsten Rkk. nachzuweisen, d. h. bei Verwendung der vorgeschriebenen Menge Peroxyd. (Annali Chim. Appl. **16**. 191—200. Rom.) GRIMME.

Fred W. Tanner und **H. G. Harding**, *Thermophile Bakterien aus Milch*. In allen Proben von Milch nach Verlassen des Stalles wurden, wenn auch nicht zahlreich, thermophile Bakterien gefunden, vielfach auch schon nach Verlassen des Euters, was aber einer Luftinfektion zugeschrieben werden kann. Unters. von 73 aus Milch isolierten Kulturen derartiger Bakterien zeigte sie sämtlich beweglich, grampositiv, sporenbildend, von gutem Wachstum bei Pasteurisierungstemp. Einige waren streng thermophil, andere wuchsen auch bei 37° u. einige selbst bei 20°. Die meisten waren fakultativ anaerob, viele strenge Aerobier. Die meisten verdauten Stärke, erzeugten aus Dextrose u. Saccharose Säure ohne Gas, nicht aber aus Lactose. Die Einw. auf Milch führte meist nach vielen Tagen zu Gerinnselbildung u. schwacher Alkalinität, doch blieben

viele Kulturen ohne Einw. auf Lackmusmilch. In der Widerstandsfähigkeit von auf Agar bei 55° gebildeten Sporen gegen Erhitzen in neutraler Salzlsg. auf 100—103° ergaben sich weite Schwankungen, die Sporen einer streng thermophilen Form überstanden diese Behandlung > 6 Stdn. Die thermophilen Bakterien scheinon die B. nadelspitzförmiger Kolonien auf Platten aus pasteurisierter Milch mit zu veranlassen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. 67. 330—47. Urbana, Univ. of Illin.) SPIEGEL.

Eberhard Henninger, *Über die Baktericidie der Milch*. Verss. mit Einsaat verschiedener pathogener Bakterienarten, wie sie NICKL (Arch. f. Hyg. 89. 355; C. 1921. I. 513) zur Unters. der Alexine im Blutserum benutzte, ergaben folgendes: Die frische rohe Milch hat baktericide Eigenschaften, die aber bei Proben verschiedener Herkunft schwanken u. im günstigsten Falle nicht ausreichen, um eine Einsaat von 300 Keimen pro cem restlos zu vernichten. Spätestens nach 48 Stdn. läßt sich zunehmende Vermehrung einzelner am Leben gebliebener Keime nachweisen. Bestimmte Bakterienstämme kommen in roher u. in gekochter Milch innerhalb der ersten Stdn. nach Einsaat nicht so rasch zur Vermehrung wie in Milch mit Bouillonzusatz oder in reiner Bouillon; doch ist dieser Faktor für die Baktericidie der Rohmilch nicht von entscheidender Bedeutung. Diese ist unabhängig von etwaiger Vermehrung hincingelangter saprophyt. Keime. Sie entspricht nach allen Merkmalen der Wrkg. von Alexinen u. Leukinen. (Arch. f. Hyg. 97. 183—94. München, Univ.) SPIEGEL.

L. Brétignière, *Mitteilung über die Ensilage von Grünfütter in England*. Sammelbericht über das Wesen der Ensilage, die verschiedenen Methoden u. App. sowie über die Verfütterung von Silofütter. (Anales Asoc. Quim. Argentina 43. 65—84. Grignon.) GRIMME.

Dalmiro Corti, *Mitteilung über den glänzend gemachten (gerösteten) Kaffee. Schnellmethode zur Bestimmung des zugefügten Zuckers*. Der nach erstem Rösten mit karamelisiertem Zucker zusammengebrachte Kaffee wird zu 5 g mit 5 cem PAc. behandelt, nach Trocknen 3—4-mal mit sd. W. ausgezogen, die Lsg. mit 5 cem A. von 90° versetzt, mit 10 cem Bleiessig gefällt u. nach Zusatz von 10%_{ig}. Na₂SO₄-Lsg., bis kein Nd. mehr entsteht, durch ein Faltenfilter filtriert, auf ein bestimmtes Vol. (z. B. 250 cem bei ca. 10%_o Zuckergehalt) aufgefüllt. Dann wird mit HCl invertiert u. der Invertzuckergehalt mit Fehlingscher Lsg. bestimmt. Besondere Verss. stellten den Verlust an Zucker beim Karamelisieren fest. Aus den gefundenen Werten für Invertzucker wird dann mit Hilfe einer auf Grund von Verss. u. Interpolation aufgestellten Korrekturtabelle der dem ursprünglich vorhandenen Rohrzucker entsprechende Invertzucker u. daraus jener berechnet. (Anales Asoc. Quim. Argentina 14. 62—74. Santa Fé.) SPIEGEL.

François Billon, Frankreich, (Seine), *Konservieren von fäulnisfähigen animalischen und pflanzlichen Stoffen*. Man verwendet zur Konservierung eine Mischung von Milchsäure mit Senföf oder einer anderen Allylverb. (F. P. 606 253 vom 20/2. 1925, ausg. 10/6. 1926.) OELKER.

Northwestern Yeast Company, Chicago, übert. von: **Charles B. Hill**, Glencoe, und **Maurice H. Givens**, Evanston, Ill., V. St. A., *Nährmittel*. Man läßt Hefe auf einem Nährmedium wachsen, welches durch Vermaischn von Getreidemehl mit Malzmehl hergestellt ist, gibt Milch hinzu u. trocknet dann die M. bei einer zur Abtötung der Hefe genügenden Temp. (A. P. 1 589 853 vom 14/1. 1925, ausg. 22/6. 1926.) OELK.

Mühlencemie G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Erhöhung der Backfähigkeit von Mehlen*, dad. gek., daß einem Mehl oder Teig eine Verb. der Perborsäure allein oder in Mischung mit anderen Substanzen zugesetzt wird. — Es wird eine wesentliche Vergrößerung der Gebäcke u. eine Verfeinerung der Porenbildung der Krume erreicht. (D. R. P. 431 749 Kl. 2c vom 22/1. 1924, ausg. 17/7. 1926.) OELKER.

Josna Oertli, Charlottenburg, *Darren von Getreide*. Das Verf., bei welchem das Getreide durch Doppelkammern mit schneckenförmigen Führungen fortlaufend geführt wird, ist dad. gek., daß das Trocknen nach dem Gegenstromprinzip erfolgt, indem das Heizmittel die Schneckenzüge der Kammern in entgegengesetzten Sinne vom Trockengut durchströmt. — Es wird eine vollständige Trocknung des Getreides im ununterbrochenen Betriebe erreicht. (D. R. P. 426 561 Kl. 82a vom 2/6. 1923, ausg. 1/7. 1926.) OELKER.

Max Wilcke, Hamburg, *Trockendarre für Getreide*, dad. gek., daß auf einem Gestell ein Siebboden zur Aufnahme des Trockengutes nach einer Seite klippbar gelagert u. von unten beheizbar angeordnet ist, wobei unterhalb des Siebbodens eine gewölbte Decke zur Ableitung des fertigen Gutes u. oberhalb des Siebbodens eine fahrbare Wendevorr. vorgesehen ist. (D. R. P. 431 563 Kl. 82a vom 13/1. 1923, ausg. 12/7. 1926.) OELKER.

Thermokept Corporation, New York, übert. von: **Walter W. Willison**, Brooklyn, N. Y., *Einmachen von Reis*. Man wäscht u. kocht den Reis in angesäuertem W., bis er so stark wie möglich gequollen ist, taucht ihn hierauf in eine Kochsalzlg., entfernt den Überschuß desselben, bringt das Prod. in geeignete Gefäße, verschließt diese im Vakuum u. sterilisiert die Gefäße. (A. P. 1 589 672 vom 6/9. 1924, ausg. 22/6. 1926.) OELKER.

Francis D. Collins, San Francisco, übert. von: **Auguste Gay**, San Francisco, und **James W. Booth**, Piedmont, Calif., *Konservieren von frischen Früchten*. Die zunächst entwässerten Früchte, wie Birnen, Äpfel, Aprikosen usw. werden zerschnitten u. dann wiederholt gemahlen, worauf die erhaltene M. in beliebige Formen gepreßt wird. (A. P. 1 586 893 vom 3/10. 1924, ausg. 1/6. 1926.) OELKER.

John A. Wesmer, Chicago, *Nährmittel aus Cerealien*. Um das Ranzigwerden von Hafelnährmitteln o. dgl. zu verhüten, werden die nicht enthülsten Getreidekörner gekocht u. die darin enthaltenen Säuren genau neutralisiert, worauf man die Körner trocknet u. sie enthülst. (A. P. 1 586 869 vom 24/3. 1924, ausg. 1/6. 1926.) OELKER.

P. Kaiser, Dresden, *Herstellung von Schokolade*. Die Kakaobohnen werden nacheinander mittels geeigneter Maschinen sortiert, geröstet, geschält, gebrochen u. gereinigt, danach mit Zucker u. anderen Geschmacksstoffen (Nüssen etc.) gemischt, gewalzt u. gemahlen. Die M. wird dann einem weiteren Verfeinerungsprozeß unterworfen u. schließlich zu Tafeln o. dgl. geformt. (E. P. 250 951 vom 14/4. 1926, Auszug veröff. 30/6. 1926. Prior. 14/4. 1925.) OELKER.

Alexander Lowy, Pittsburgh, Pa., *Herstellung und Konservierung von Kakao-Produkten*. Zu einer Mischung von Sirup, Kakao u. Milch gibt man eine verd. Lsg. von H₂O₂ bei so niedriger Temp., daß eine Zers. des H₂O₂ nicht eintritt (25—30°), verd. die Mischung event. noch weiter mit W. u. füllt sie in geeignete Gefäße. (A. P. 1 587 485 vom 28/10. 1925, ausg. 1/6. 1926.) OELKER.

San-A-Ham Company, Fort Wayne, Indiana, übert. von: **Aloysius E. Magers**, Denver, Colorado, *Herstellung von Fleischprodukten*. Gekochtes u. danach sogleich zerkleinertes Fleisch wird in der Hitze mit gekochten u. zerkleinerten leimhaltigen Gewebeteilen vermischt. (A. P. 1 590 306 vom 29/1. 1926, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

Theodore C. Manchester, Kent, Washington, *Behandlung von Milch*. Zur Erhaltung des Vitamingehaltes der Milch beim Konservieren entzieht man ihr u. den sie enthaltenden Behältern die Luft, führt dann ein indifferentes, nicht oxydierendes Gas in die Behälter ein u. unterwirft sie dem Pasteurisierprozeß. (A. P. 1 589 192 vom 16/3. 1922, ausg. 15/6. 1926.) OELKER.

Jean Seipel, Kansas City, Miss., übert. von: **Herbert Jakob Hof**, Aschaffenburg, Deutschland, *Apparat zur Herstellung von Yoghurt und ähnlichen Bakterienkulturen*. Der App. besteht aus einem um seine horizontale Achse drehbaren schalenförmigen Behälter für die mit den Bakterien geimpfte Milch u. einer darüber angeordneten, den

Behälter dicht abschließenden Haube, welche mit Kleie gefüllt u. von dem Behälter durch ein Drahtnetz getrennt ist. Der Behälter ist ferner mit einer Vakuum- u. einer Dampfleitung verbunden. — Nach dem Evakuieren des Behälters wird dieser um 180° gedreht, das Vakuum abgestellt u. die Milch dann durch Dampfdruck gezwungen, in die mit Kleie gefüllte Haube einzutreten. — Nachdem die Kleie genügend Milch absorbiert hat, wird erstere getrocknet u. gepulvert oder zu Tabletten komprimiert. (A. P. 1 589 693 vom 29/1. 1925, ausg. 22/6. 1926.) OELKER.

Joseph Daniel, Frankreich (Seine), *Herstellung eines Produktes in Pulver-, Pasten- oder Tablettenform für die Eiskremlbereitung*. Eine Mischung von 69,5 g Zucker, 22 g Milchpulver, 5 g Gelatine o. dgl., 2,5 g Fett u. 1 g eines Aromastoffes wird mit Hilfe eines geeigneten App. in die gewünschte Form gebracht. (F. P. 606 570 vom 24/2. 1925, ausg. 16/6. 1926.) OELKER.

Hamburger & Co. G. m. b. H., Fulnek, übert. von: **Hugo Liebers**, Fulnek, Tschechoslow., *Herstellung von Käse mit gesteigertem Vitamingehalt*. Man verknetet den halbreifen Käse bei einer Temp. von 60—70° mit Hefe (20—50%) zu einer homogenen M. u. verpackt diese unter sterilen Bedingungen. (A. P. 1 590 837 vom 9/4. 1924, ausg. 29/6. 1926. D. Prior. 21/12. 1923.) OELKER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Louis C. Whiton, *Ölextraktion in Theorie und Praxis*. Es ist zweckmäßiger, mehrere kleine Destillatoren statt eines großen zu betreiben. Infolge der kürzeren Erhitzungsdauer wird die Ölqualität nicht sehr beeinträchtigt. Entleeren der Extrakteure von Hand schließt die durch Rührwerk möglicherweise bedingte Explosionsgefahr aus u. dauert kaum länger. Erfahrungsgemäß sind Extrakteure mit höchstens 6000 Pfd. Nutzinhalt am geeignetsten. Kontinuierliche Extraktion dürfte sich als unrentabel erweisen. Extraktionsmittel: Bzn., das zwischen 60 u. 80° sd. Abbildung eines prakt. wohlbewährten App. (Ind. and Engin. Chem. 18. 605—06. New York (N. Y.). 101 Park Ave.) HELLER.

I. Davidsohn, *Die Fetthärtung*. Kennzeichnung ihres Wesens, der drei prakt. angewendeten Verff. Eigenschaften gehärteter Öle u. Nachweis. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 23. 307—08. 325—26. 336—38.) HELLER.

Otto Merz, *Über das trübe Trocknen von chinesischem Holzöl*. Nach Schilderung der verschiedenen Verff. der Vorbehandlung von Holzöl u. der beim trüben Trocknen desselben auftretenden Erscheinungen wie Runzelbildung, klare u. trübe Eisblumenbildung u. Netzbildung berichtet Vf. über zahlreiche eigene Verss. über diese Erscheinungen. Er findet, daß der Trockenvorgang durch Licht beschleunigt wird. Die ultravioletten Strahlen verursachen nicht die Eisblumenbildung, sondern die Wärmestrahlen, die ihrer Qualität nach ident. sind. Der Trockenvorgang kann daher auch durch Wärmezufuhr bei Abwesenheit von Licht beschleunigt werden. (Farbe u. Lack 1926. 332—33. 343—44.) BRAUNS.

Torsten Hasselstroem, *Die Fettsäuren im Tallöl*. Vf. untersucht 4 Fraktionen von raffiniertem Kiefernöl (Tallöl) auf ihren Gehalt an Fettsäuren u. ist zu folgendem vorläufigen Ergebnis gelangt. Diese bestehen hauptsächlich aus Ölsäure neben wenig Palmitin- u. Linolensäure u. einer unbedeutenden Menge einer ungesätt. Säure. Weiter findet er eine geringe Menge einer festen Säure, die wahrscheinlich mit der von SANDQWIST im Kiefernöl gefundenen hochmolekularen Laktensäure ident. ist. Auch glaubt Vf. eine geringe Menge Leinölsäure gefunden zu haben. Da Ölsäure beim Schmelzen mit NaOH quantitativ in Palmitinsäure übergeht, hält Vf. es für möglich, daß letztere im Kiefernöl ein sekundäres Prod. ist. (Paper Trade Journ. 83. No. 2. 60—64.) BR.

R. Krings, *Neue Vorrichtungen zur Erhaltung dauernd sauberer Kernseifenkessel (Kesselböden) und dadurch erreichte ununterbrochene Benutzungsmöglichkeit der Kessel*

und dauernd saubere und helle Leimkerne. Auf dem Kesselboden streifen durch Wellenübertragung bewegte Stahlbürsten. (Seifensieder-Ztg. 53. 486—88. Berlin.) HELLER.

C. H. Keutgen, *Über Fettsäuredestillationsanlagen*. Ausführliche Beschreibung neuerzeitiger Anlagen, nebst Erfahrungen aus der Praxis des Vf.s Die Beheizung von Blase u. Überhitzer sollten unabhängig voneinander sein. Frederkingapp. brauchen mehr Kohle u. sind teilweise starkem Verschleiß u. damit baldiger Unbrauchbarkeit ausgesetzt, schließen aber jede Feuersgefahr aus. Ideal ist die Ölfeuerung. Vakuumdest. verdienen den Vorzug. Luftkühlung wird verworfen. Al als Baustoff ist manchmal noch unerklärten Korrosionen unterworfen, wird aber durchweg (mit Ausnahme der Blase) empfohlen. Mit Kolonnenapp. hat Vf. schlechte Erfahrungen gemacht. — Kurze Übersicht über die Betriebsführung. (Seifensieder-Ztg. 53. 382—83. 399—401. 416—17. 436—37. 452. 470—72. 488—89.) HELLER.

Stiepel, *Über einen neuen Entstearinisierungsapparat, insbesondere für Zwecke der Oleinfabrikation*. Kontinuierlich arbeitender App. mit großer, intensiv wirkender Kühlfläche, der von FRIEDRICH HECKMANN, Berlin-SO., Brückenstraße 6b, gebaut wird. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 46. 419.) HELLER.

G. A., *Seifenpulverfabrikation*. Einige prakt. Winke. (Seifensieder-Ztg. 53. 468—69.) HELLER.

—, *Burmöl und Perborat*. Es werden die Eigenschaften des Na-Perborats u. des Burmöls, einer Verb. der hydroschwefligen Säure, u. ihre Verwendung in der Wascherei beschrieben. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1926. 25—26.) BRAUNS.

H. P. Kaufmann, *Die Rhodanometrie von Fetten und Fettgemischen*. In Fortsetzung früherer Verss. (vgl. Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 263. 675; C. 1926. I. 2021) stimmten bei *Kakaobutter* bromometr. (b) u. rhodanometr. (r) Jodzahl überein (37,6); ebenso bei *Cocosnußöl* (9,4); bei *Mohnöl*: b 133,6, r 78,7; bei 5 *Arachisöl*proben: b 87—89, r 68,1—78,5; bei 3 *Sesamöl*proben: b 107—109, r 75,7 bis 77,0. Für *Gemische von 2 Fetten* mit einem indifferenten Fremdstoff oder mit einem dritten Fett liefert r neben b ein weiteres Kennmerkmal, mit dessen Hilfe die Analyse z. B. der Gemische Palmitinsäure-Arachisöl-Kakaobutter oder Cocosnußöl-Sesamöl-Kakaobutter oder Mohnöl-Arachisöl-Cocosnußöl bei Kenntnis der betreffenden Kennzahlen der einzelnen Bestandteile (nach der Mischungsregel) gelang. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 15—27. Jena, Univ.) GROSZFELD.

F. Canzoneri, *Über ein neues Reagens auf Sulfuröle*. Vf. hat die Methode von SACCARDI (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 8. 11; C. 1926. I. 3290) zum Nachweis von Sulfurölen durch Pb-Seife nachgeprüft u. gefunden, daß sie bei frischen Ölen, welche CS₂ f r e i enthalten, nicht eintritt, sondern erst nach gewisser Alterung. (Annali Chim. Appl. 16. 217—19. Bari.) GRIMME.

W. Ismailski, *Materialien zur Methodik der Seifenanalyse*. I. Eine genaue Best. des freien Alkalis in der Seife ist unmöglich, weswegen bei der Analyse ein konventionelles Verf. benutzt werden muß. Als solches leistet die besten Dienste die alte Titration mittels HCl nach der Fällung der Fettsäuren mit BaCl₂. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 639—44.) BIKERMAN.

Rudolf Dittrich, *Zur Bestimmung der Schaumzahl*. Um die Schwierigkeiten bei der Benutzung des App. von STIEPEL auszuschalten, bedient sich Vf. eines im Original abgebildeten einfachen App. Dieser besteht im wesentlichen aus dem Gefäß eines Schütteltrichters mit in dieses übergehendem graduieren, unten geschlossenen Rohransatz. Abmessung des Vol. Seifenslg. erfolgt im App. selbst, der, in ein Wasserbad eingehängt, Bestst. bei erhöhter Temp. erlaubt. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 46. 401—02. Aussig a. E., GEORG SCHICHT A.-G.) HELLER.

—, *Zur Bestimmung des Trübungspunktes von Seifenlösungen*. GRÜN hat die Zugrundelegung des Fettsäuregehaltes der Lsgg. unabhängig von BRAUN vorgenommen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 46. 404.) HELLER.

Comamala y Ginebreda, Spanien, *Wiedergewinnung von flüchtigen, zur Fettextraktion verwendeten Lösungsmitteln, insbesondere Trichloräthylen*. Die Extraktionsrückstände werden mit Wasserdampf behandelt, welcher unter Anwendung eines Vakuums erzeugt ist u. mithin eine niedrige Temp. besitzt. (F. P. 606 258 vom 9/8. 1924, ausg. 10/6. 1926.) OELKER.

Cocoa Products Company of America, Inc., Long Island City, N. Y., übert. von: **Frank Curtis Gephart**, New York, *Raffinieren von Ölen und Fetten*. Man erhitzt die Öle oder Fette mit Weidenholzkohle u. Infusorienerde auf eine Temp. von 160—212° F. (A. P. 1 588 405 vom 11/5. 1923, ausg. 15/6. 1926.) OELKER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung haltbarer Emulsionen*. (D. R. P. 429 445 Kl. 23c vom 5/8. 1924, ausg. 27/5. 1926. Zus. zu D. R. P. 397 396; C. 1924. II. 1236. — C. 1926. I. 1733.) OELKER.

V. R. Kokatnur, New York, *Verseifung von Glyceriden und anderen Estern*. Die Verseifung, welche durch Säuren, Alkalien, nach dem Twitchellverf. oder durch andere Mittel erfolgen kann, erfolgt in Ggw. eines Verdünnungsmittels, welches Glycerin oder andere Alkohole nicht löst, wohl dagegen die Glyceride oder sonstigen Ester, u. das einen derartig niedrigen Kp. hat, daß es mit dem betreffenden Alkohol bei einer Temp. abdestilliert werden kann, welche für die übrigen Prodd. unschädlich ist. — Als Verdünnungsmittel kommt z. B. Petroleum in Betracht. (E. P. 251 290 vom 23/4. 1926, Auszug veröff. 7/7. 1926. Prior. 23/4. 1925.) OELKER.

A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges., Halle a. S., *Darstellung fettsäureartiger Körper* nach Pat. 361 734, dad. gek., daß das bei Natronsulfatverf. entstehende fl. Harz, z. B. Tallöl, nur so lange der Einw. von H₂ unterworfen wird, bis es geruchlos geworden ist. — Das erhaltene Prod. ist fl. u. kann z. B. in der Textilindustrie als Ersatz für Olein Verwendung finden. (D. R. P. 429 272 Kl. 12c vom 22/10. 1921, ausg. 31/5. 1926. Zus. zu D. R. P. 361 734; C. 1923. II. 270 [Meilach Melamid].) OELKER.

Raymond Vidal, Frankreich (Seine), *Herstellung von Alkaliverbindungen der Fettsäuren*. Zu dem Ref. nach E. P. 223 601 (C. 1926. I. 2412) ist nachzutragen: An Stelle von Hypochloriten u. Acetaldehyd können auch andere Aldehyde oder Ketone oder auch beide Körper zusammen in Verb. mit Hypochloriten bei der Herst. der Seifen verwendet werden. (F. P. 584 738 vom 19/10. 1923, ausg. 12/2. 1925.) OELKER.

Raymond Vidal, Frankreich, *Fettsäuren und ihre Alkaliverbindungen*. Man verseift Öle u. Fette fraktioniert in Ggw. von Alkalihypochloriten. (F. P. 29 825 vom 18/11. 1924, ausg. 9/11. 1925. Zus. zu F. P. 584 738; vorst. Ref.) KAUSCH.

S. H. Simpson, Camphillfield, Kirn, Argylshire, Engl., *Reinigungsmittel*, welches durch Vermischen von 12 Gallonen W., 15 Pfund aus Baumwollsaatöl hergestellter Seife, 1,5 Pfund Naphtha, 1,5 Pfund Borax, 0,880 Pfund NH₃ u. 3 Pfund Na₂CO₃ hergestellt wird. (E. P. 251 395 vom 13/3. 1925, ausg. 27/5. 1926.) OELKER.

Chemische Werke Herkules G. m. b. H., Staufen i. Br. (Erfinder: **Victor Scholz**, Jauer i. Schles.), *Herstellung von Wasch- und Bleichmitteln*, dad. gek., daß die Peroxyde oder Ozonide der ungesätt. organ. Säuren von der Art der ungesätt. Harzsäuren u. der ungesätt. Fettsäuren oder der natürlichen oder künstlichen Ester u. dgl. dieser Säuren mit Alkalien oder Alkalien abspaltenden Stoffen u. gegebenenfalls geeigneten Zusatzstoffen, wie Ammoniumsalzen gemischt werden. — 2. daß als Sauerstoff abspaltende Stoffe die beständigen Peroxydpolymerisate von natürlichen oder künstlichen Estern u. dgl. Verbb. der ungesätt. organ. Fett- oder Harzsäuren verwendet werden. — 3. daß als Alkali abspaltende Stoffe anorgan. Peroxyde u. Perborate verwendet werden. — Bei der Einw. von *Alkalisuperoxyd* auf *Leinölperoxydpolymerisat* (*Linoxyn*) u. Soda erhält man unter Abgabe von Sauerstoff eine Leinölseife, man kann hiernach Waschmittel mit 10—20% aktiven Sauerstoff herstellen. (D. R. P. 429 855 Kl. 8 i vom 23/9. 1922, ausg. 3/6. 1926.) FRANZ.

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

—, *Die Bedeutung der Seife in der Textilindustrie.* Die Verwendung der Seife beim Färben, Walken u. Fertigmachen wird besprochen. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 188—90.) SÜVERN.

Hugo Kauffmann, *Die Einwirkung des Lichts auf Baumwolle.* Bei der Einw. von Lichtstrahlen einer Quecksilberquarzlampe ohne u. unter Zwischenschalten von Glasplatten auf Baumwolle findet Vf., daß nur die ultravioletten Strahlen die Baumwolle schädigen. Dabei bildet sich sogenannte *Photocellulose*, die dieselbe Zus. wie die Cellulose hat. Ausblicke für die Rasenbleiche u. den Schutz der Faser gegen Lichtwrkg. (Melliands Textilber. 7. 617—18.) BRAUNS.

Donald B. Anderson, *Die Struktur und Bildung der Bastfaser im Flachs.* Vf. gibt eine Erklärung für die Entstehung der Bastfaser im Flachs, die etwa in folgenden Stufen verläuft: Celluloselamellen, die sich zunächst im gelatinösen Zustand befinden u. nicht mit der Zellmembran zusammenhängen, lagern sich period. auf dieser ab, ohne mit ihr verkittet zu werden. Sie bestehen aus spiralförmig gewundenen, kristallinen Fibrillen, deren Drehungssinn innerhalb ein u. derselben Lamelle der gleiche, aber von Lamelle zu Lamelle verschieden ist. Dies legt den Gedanken nahe, daß man in den aufeinanderfolgenden Lamellen isomere Modifikationen der Cellulose zu erblicken hat. (Science 64. 64—65. Ohio State, Univ.) BRAUNS.

Robert M. Boehm, *Bleichen von Holzzellstoff.* Vf. beschreibt die Vorteile des BATSCH-Bleichsystems gegenüber dem kontinuierlichen Verf., die in folgenden Punkten bestehen: es wird ein gleichmäßigerer Stoff erzielt; der Verbrauch an Bleichlauge ist geringer; das Verf. ist einfacher in der Handhabung u. läßt sich leicht kontrollieren. (Paper Trade Journ. 83. No. 2. 59. Appeton, Wis.) BRAUNS.

—, *Die Oxycellulose und ihre Reaktionen.* Je nach der [H] der Hypochloritlg. werden 2 verschiedene Arten von Oxycellulose erhalten: Im sauren Medium eine solche von hoher Cu-Zahl u. geringem Absorptionsvermögen gegenüber Methylenblau, in alkal. eine solche mit umgekehrten Eigenschaften. Das Verh. der Oxycellulosen in Hinsicht auf diese beiden Rkk. gibt also einen besseren Anhalt für ihren Nachweis, als nach den bisherigen Methoden. Für die Praxis ergibt sich daraus, daß man bei der *Bleiche* mehr Wert auf die Erhaltung der Faser als auf das Erzielen eines hohen Weißgehaltes legen muß. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1926. 121—22.) BR.

Julius Funcke, *Der Thorne-Bleichprozeß.* (Paper Trade Journ. 83. Nr. 3. 49—52. — C. 1926. II. 133.) BRAUNS.

E. Oeman, *Aluminiumresinat bei der Harzleimung von Papier.* Eine Literaturübersicht zeigt, daß die Ansichten über die Wrkg. der leimenden Stoffe sehr verschieden sind. Auch die Kolloidchemie hat keine genügende Erklärung geben können. Vf. untersucht deshalb das Verh. des Al-Resinates gegenüber Säuren u. dessen Veränderung beim Erhitzen u. findet, daß es von Säuren in freie Harzsäure gespalten wird. Die Erhitzung bringt eine Veränderung der Löslichkeit mit sich. Weiter wird das Verh. des Al-Resinats gegenüber Sulfitzellstoff sowohl beim Lufttrocknen wie beim Trocknen bei höherer Temp. untersucht. Leimstrichproben beweisen, daß das Resinat ein leimender Stoff ist, jedoch von schlechterer Beschaffenheit als das freie Harz, da ersteres grobkörniger ist u. einen hohen F. hat. Schließlich werden die Möglichkeiten besprochen, die bei der Harzleimung zur B. von Al(OH)₃ führen können. Letzteres scheint sich jedoch nicht zu bilden. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 410—13. 451—55. Stockholm.) BRAUNS.

Fritz Hoyer, *Neue Wege zur Entwässerung, Auslaugung und Waschung von Halbstoffen.* Nach Schilderung der Nachteile der bisher gebräuchlichen Entwässerungsvorrichtungen behandelt Vf. eingehend die Vorteile der Entwässerung durch die Mose-

bach-Spiralpresse, die in einer Vereinfachung des Betriebes bestehen. Von größter Bedeutung ist ihre Verwendung in der Strohstofffabrikation. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 462—64.) BRAUNS.

Hans Heß, *Fortschritte in den Maschinen zur Herstellung von Celluloid*. Im Anschluß an die Abhandlung von KIEFER (Kunststoffe 15. 6; C. 1925. I. 1825) beschreibt Vf. Maschinen (Knetmaschinen, Koch-Blockpressen, Celluloidschneidmaschinen u. Polierpressen), die l. c. nicht aufgeführt wurden. (Kunststoffe 15. 118—19.) PFLÜCKE.

F. Kiefer, *Fortschritte in den Maschinen zur Herstellung von Celluloid*. Erwiderung an HESZ (vorst. Ref.). Weitere Kochblockpressen u. Polierpressen werden besprochen. (Kunststoffe 16. 91—92.) PFLÜCKE.

Ernst Wilke-Dörfurt, A. Simon und E. Gühring, *Vergleichende Untersuchungen über Linoleum und Triolin*. Die chem. u. mechan. Eigenschaften der beiden Stoffe wurden untersucht. Zur Feststellung, ob Unterschiede hinsichtlich des Haftens der Sohle beim Gehen, also der guten Begehbarkeit bestehen, wurden Gleitverss. angestellt. Nach ihnen hat Linoleum eine um 10% größere Haftfähigkeit, was mit einer größeren Sicherheit beim Gehen verbunden ist. Triolin u. Linoleum gleicher Stärke haben ziemlich die gleiche Zugfestigkeit. Zur Ermittlung der elast. Eigenschaften angestellte Dornbiegeproben zeigten, daß die Elastizitätsverhältnisse in Richtung der Kettfäden für Linoleum, in Richtung der Schußfäden für Triolin etwas günstiger liegen, beide Stoffe haben gleiche Biegeelastizität. Belastungen durch Stempeldruck ergaben, daß die Elastizität in Richtung der Dicke bei Linoleum mehr als $\frac{1}{3}$ größer ist als beim Triolin. Weiter ist der Abnutzungsgrad beim Linoleum 20% geringer als der von Triolin. Gegen Na_2CO_3 - u. NH_3 -Lsgg. verhalten sich beide Stoffe gleich, durch verd. Seifenlsg. wird Triolin nach kurzer Zeit aufgeraut u. zeigt bei weiterer Einw. kleine warzige Erhöhungen. Gegen Säuren u. NaOH -Lsg. verhalten sich die beiden Stoffe ziemlich gleichmäßig. Der offenen Flamme widersteht Triolin weniger als Linoleum, es entwickelt dabei einen stickenden Rauch. Verss. über die Wrkg. von Wärmestrahlung zeigten, daß beim Triolin schon bei 85° Gasentw. u. Blasenbildung eintritt, bei 125° tritt Entzündung u. völlige Verbrennung unter starker Rauchentw. ein, während bei Linoleum bei 280° schwache Blasenbildung u. geringe Rauchentw. festzustellen war, ohne daß das Linoleum sich entzündete oder verkohlte. Die bei Linoleum entstandenen Blasen lassen sich leicht ohne einzubrechen wieder anpressen, u. der Stoff zeigt noch seine ursprüngliche Festigkeit. (Kunststoffe 16. 21—22. 43—49. 63—64. 83—84. Stuttgart.) SÜVERN.

W. Prager, *Kork und seine Verwendung*. (Vgl. S. 134.) Kunstkork, seine Darst., Eigenschaften u. Verwendung, werden beschrieben. Der erste Kunstkork wurde versuchsweise in Frankreich, dann in großem Maßstabe von HAGEMANN unter dem Namen *Suberit* hergestellt. (Seifensieder-Ztg. 53. 457.) HELLER.

Max Speter, *Die Eigenelektrifizierbarkeit der Seide*. Seide gehört zu den eigenelektrifizierbaren Stoffen. Kunstseide, gewöhnliche u. mercerisierte Baumwolle u. Leinen sind nur unter gewöhnlichen Umständen nicht idioelektrifizierbar, weil die in ihnen enthaltene Feuchtigkeit die durch Reiben entstehende elektr. Erregung sofort zur Erde ableitet. Bei Seide hört bei bestimmten Erschwerungen über pari die Idioelektrifizierbarkeit auf. Sind Seidenproben nur nach Auflegen auf eine w. Unterlage durch Reiben elektr. erregbar, so sind sie entweder stark erschwert oder mit Kunstseide, Baumwolle oder mercerisierter Baumwolle verwebt. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 204—05. Wehlen, Sachs. Schweiz.) SÜVERN.

Max Speter, *Über „idio“- und „amphoter“-elektrifizierbare Stoffe*. (Vgl. vorst. Ref.) Die idioelektrifizierbaren Stoffe werden besprochen. Die „Umsetzung“ oder „Mutierung“ der auf dem geriebenen Objekt als Edukt auftretenden Elektrizitätsart wird von der Oberfläche des idioelektrifizierbaren Stoffes beeinflußt. *Nitrocelluloid* ist der einzige idioelektrifizierbare Stoff, der gegenüber allen Reibmitteln negativ elektrifizierbar bleibt. Idioelektrifizierbare Stoffe, die unter gleichbleibenden äußeren Verhältnissen

lediglich durch langsames oder rasches Reiben verschiedenartig elektr. erregt werden, werden amphoter-elektrifizierbar genannt. Ein Prüfstreifen-Elektroskop ist beschrieben. (Kunststoffe 16. 61—62. 85—87. Wehlen, Sachs. Schweiz.) SÜVERN.

J. Centmaier, *Kolbenflüssigkeitsmesser in der Textilindustrie*. Vf. bespricht die Konstruktion u. die Vorteile der Eckardt-Kolbenflüssigkeitsmesser. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 401—03.) BRAUNS.

Santiago Colomer Boadas, Spanien, *Imprägnieren von Geweben usw. aus Jute oder anderen pflanzlichen Fasern*. Man imprägniert die Jute mit schweren Mineralölen, schweren Steinkohlen- oder Holzteeölen; das Verf. eignet sich besonders zum Imprägnieren von Jutesäcken, die zum Verpacken von sauer reagierenden, die pflanzliche Faser angreifenden Stoffen dienen. (F. P. 603 182 vom 16/9. 1925, ausg. 10/4. 1926.) FRANZ.

British Silk Research Association, W. S. Denham und W. Brash, London, *Seidebehandlung*. Die Seide wird zwecks Beseitigung ihrer mineral. Bestandteile mit einer Säure (HNO₃) behandelt, u. zwar in einem geringen Überschuß behandelt. Die Konz. der Säure darf nicht größer als $p_H = 3,8$ sein. (E. P. 252 064 vom 13/2. 1925, ausg. 10/6. 1926.) KAUSCH.

Judson A. De Cew, New York, *Leimen von Papier*. Der Harzleim u. das Al₂(SO₃)₄ werden der Papiermasse erst zugesetzt, nachdem diese die sogen. Jordanmaschine passiert hat. — Es soll eine bessere Leimung erzielt werden. (A. P. 1 589 947 vom 19/9. 1925, ausg. 22/6. 1926.) OELKER.

Todd Company, Inc., Rochester, N. Y., übert. von: **Wallace J. Murray**, Boston, Mass., V. St. A., *Schutz von Dokumenten u. dgl.* Man imprägniert das Papier mit einer Mischung aus Dehydrothioparatoluidin, β -Naphthol u. NaNO₂, welche beim Behandeln des Papiers mit einer Säure einen Farbstoff im Papier erzeugen. (A. P. 1 589 210 vom 7/4. 1922, ausg. 15/6. 1926.) OELKER.

Jean François Puttaert und Henry Francis Joseph Puttaert, San Francisco, *Herstellung von Papierstoff aus Reisschalen*. Man kocht die Schalen unter Druck in einer schwachen NaOH-Lsg., entfernt die entstandene Natriumsilicatlsg. u. verarbeitet die M. im Holländer zu Cellulose. (A. P. 1 588 335 vom 12/2. 1920, ausg. 8/6. 1926.) OEL.

Erik Ludvig Rinmann, Djurshölm b. Stockholm, *Trockene Destillation von alkalisierten Ablaugen der Natroncellulosefabrikation*. (D. R. P. 431 217 Kl. 12r vom 3/6. 1924, ausg. 3/7. 1926. Schwed. Prior. 6/6. 1923. — C. 1924. II. 2693.) OELKER.

N. V. Hollandsche Kunstzijde-Industrie, Breda, Holland, *Kunstseide aus Viscose*. (D. R. P. 431 924 Kl. 29b vom 8/3. 1924, ausg. 19/7. 1926. Holl. Prior. 7/3. 1923. — C. 1924. II. 715.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation**, Treptow, Berlin, *Behandlung von Celluloseabfallaugen*. Es werden nicht hygroskop. pulverförmige Prodd. dadurch aus den Abfallaugen hergestellt, daß man diese bei Temp. über 100° eindampft oder sie vor dem Eindampfen auf Temp. über 100° erhitzt. (E. P. 250 956 vom 15/4. 1926, Auszug veröff. 30/6. 1926. Prior. 15/4. 1925.) OELKER.

Taylor Laboratories Inc., New York, übert. von: **Edwin Taylor und Edward F. Chandler**, Brooklyn, V. St. A., *Vorrichtung zur elektrolytischen Erzeugung von Celluloseschichten*. Durch eine geschlossene, in stetigem Betriebe mit einer Lsg. von Cellulose in ammoniakal. Kupferlsg. beschickte Zelle läuft ein endloses, als Anode dienendes Band, auf dem sich die Cellulose niederschlägt. Mit dieser Zelle sind Räume verbunden, in denen der Belag gewaschen, getrocknet, abgel., mit Amylacetat behandelt u. kalandert wird. (A. PP. 1 590 608 vom 11/3. 1920 u. 1 590 609 vom 2/12. 1919, ausg. 29/6. 1926.) KÜHLING.

Marcel Emile Paul Favresse, Seine, Frankreich, *Kunstleder*. Man vermischt eine Lsg. von Kautschuk, Kautschukabfällen in Bzn., Naphtha, Terpentinol, mit mineralischen Füllmitteln u. Farbstoffen wie Kreide, Schwerspat, Talk, Infosorien erde usw. u. tier. u. pflanzlichen Abfallstoffen u. vulkanisiert. Die pflanzlichen Stoffe, wie Leinen, Papier usw. werden vor dem Vermischen mit Hypochloriten behandelt, gewaschen u. in eine Paste übergeführt, die tier. Abfallstoffe, Sehnen, Leder usw. werden nach dem Trocknen u. Pulverisieren mit Fetten oder Ölen gekocht u. die erhaltene Paste dann mit Magnesiumcarbonat oder Schwefelzinn vermischt. (F. P. 603 517 vom 24/9. 1925, ausg. 17/4. 1926.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Gustav Bodmer, *Über das Kohlensäure-Kohlenoxydgleichgewicht und die Reaktionsfähigkeit verkokter Brennstoffe*. Einleitend wird die wirtschaftliche Wichtigkeit der Best. der Rk.-Fähigkeit verkokter Brennstoffe, das wachsende Bestreben, unabhängig von der verwendeten Kohle beliebig leicht oder schwer verbrennlichen Koks herzustellen, der vermutliche Wechsel der Rk.-Fähigkeit bei höheren u. niedrigeren Temp., das durch die Ergebnisse neuerer Verss. zweifelhaft erscheinende Vorherrschen völligen Gasgleichgewichtszustandes u. die Best. des letzteren erörtert. Nach theoret. Betrachtungen über das CO₂-CO-Gleichgewicht u. einer Übersicht der früheren Arbeiten zur Best. desselben, insbesondere der Nachprüfung der von BOUDOUARD ermittelten Worte durch verschiedene Forscher sowie der von ihnen benutzten Arbeitsweisen werden die eingehenden Verss. des Vf.s zur tatsächlichen Ermittlung der Rk.-Fähigkeit von Koks bei verschiedenen Temp. u. die im Zusammenhang damit ausgeführten Messungen der Einstellungsgeschwindigkeit des CO₂-CO-Gleichgewichtes bei wechselnden Temp. u. mit verschiedenen Verkokungsprodd. ausführlich beschrieben. (Monats-Bulletin Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. 6. 181—86. Zürich.) WOLFFRAM.

Wilfrid Francis und Richard Vernon Wheeler, *Harze in Kohlen. Untersuchungen über die Zusammensetzung der Kohle*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 2236; C. 1926. I. 961.) Vf. behandeln Vitrain aus Hampstead-Kohle mit H₂O₂ (l. c.) u. entfernen die „regenerierten“ Huminstoffe von Zeit zu Zeit durch verd. NaOH, wobei sich vorübergehend undeutlich Faserzellen u. Tracheiden erkennen lassen. Nach der vollkommenen Entfernung der Humine bleiben gelblich gefärbte, längliche (bis zu 0,02 Zoll) Streifen übrig, welche als Harzeinschlüsse zu deuten sind, die sich in den ursprünglichen Holzgeweben befunden haben. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1410—12. Sheffield, Grubensicherheitslab.) TAUBE.

Fritz Aeberhard, *Einrichtung zur trockenen Koksloschung und Koks sortieranlage im Gaswerk Langenthal*. Eingehende Beschreibung der Anlage zur Trockenloschung des glühenden Koks mittels direkter Wärmeübertragung auf Wasser in doppelwandigem Kessel nach Angaben des Gasmeisters PAUL GYGAX, der Koks sortierung u. mechan. Kohlenentladung. Arbeitsweise, Betriebsergebnisse, Anlage- u. Bedienungskosten. (Monats-Bulletin Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. 6. 167—73. Langenthal.) WFR.

H. Strache, *Die Steigerung des Heizwertes von Gasen durch Zersetzung der Teerdämpfe*. Vf. bespricht die Möglichkeit, den Heizwert von Gasen durch die Zers. von Teerdämpfen zu erhöhen, wie das früher in großem Maße bei der Ölcarburation von Wassergas geschah. Verss. in der Praxis wie im Laboratorium ergaben aber, daß bei der Erzeugung von Wassergas oder Doppelgas infolge der hohen Temp. u. durch die Ggw. von unzers. W.-Dampf eine fast völlige Zers. der Teerdämpfe in CO₂ u. H₂ u. dadurch keine oder nur unerhebliche Steigerung des Heizwertes erzielt wird. Vf. scheidet nun nach einem neuen Verf. bei der Herst. von Doppelgas aus Kohle den Teer bei bestimmter Temp. ohne wesentliche Verdichtung von W. ab u. bringt ihn dann unter dauernder Rückführung in immer heißere Zonen, so daß unter Vorkrackung eine schonende allmähliche Zerlegung der KW-stoffe u. eine Heizwertsteigerung um etwa

400 Warmeeinheiten eintritt. (Ztschr. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner Öst. 64. 111 bis 16. Wien.)

WOLFFRAM.

E. P. Harding und William Thordarson, *Verteilung von Schwefel in Ölschiefer*. Die mit einem Ölschiefer aus De Beque (Colorado) durchgeführten Bestst. ergaben 1,373% Gesamtschwefel, welcher sich wie folgt verteilt: Sulfat-S 0,865%, Sulfid-S 0,6375%, organ. S 0,649% (davon Humus-S 0,644% u. Harz-S 0,005%). Best. des Gesamt-S: 1 g Schiefermehl mischen mit 4 g Eschka-Mischung u. bedecken mit weiteren 1g. Glühen in elektr. Muffel. Auskochen mit W., Lsg. zur Trockne verdampfen, Rückstand mit HCl abrauchen u. in verd. HCl gel. Fe mit NH₃ ausfallen u. im Filtrat S nach ESCHKA bestimmen. — Best. von Sulfat-S. 5 g Schiefermehl mit 300 ccm 3%/ig. HCl 40 Stdn. bei 60° behandeln, Filtrat mit Br oxydieren, Fe(OH)₃ mit NH₃ fallen u. Fe nach ZIMMERMANN-REINHARDT mit KMnO₄ titrieren. S als BaSO₄ fällen. — Best. des Sulfid-S. 1 g Schiefermehl mit 80 ccm verd. HNO₃ (1 HNO₃ [D. 1,42] + 3W.) 72 Stdn. in der Kälte stehen lassen, Filtrat mit 2 ccm konz. HCl zur Trockne verdampfen, aufnehmen mit 5 ccm konz. HCl u. 25 ccm W., Fe mit NH₃ h. fällen, wie oben mit KMnO₄ titrieren. S als BaSO₄ bestimmen. Sulfid S = in HNO₃ l. S-Sulfat-S. — Best. des in Phenol l. S (= Harz-S.) 1 g Schiefermehl mit 25 ccm geschmolzenem Phenol 20 Stdn. im Ölbad bei 145° ausziehen, Lsg. h. durch Asbest filtrieren, mit 95%/ig. A. waschen, dann mit Ä. u. bei Zimmertemp. trocknen. Im Rückstand Gesamt-S bestimmen. Differenz = Harz-S. Differenz zwischen Gesamt-S u. anorgan. S = organ. S, Differenz zwischen organ. S u. Harz-S = Humus-S. (Ind. and Engin. Chem. 18. 731—33. Minneapolis [Minn.].)

GRIMME.

Maria Marconi, *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Schieferöl*. Wasserfreie AlCl₃ reagiert sehr energ. mit Schieferölen u. setzt ihren Schwefelgehalt um 80—90% herab. Man erhält dabei Öle mit bedeutend verkleinerter D. u. erniedrigtem Kp.-Beginn. Die Einw. findet außer auf den Schwefel auf die ungesätt. Verbb. statt, welche in gesätt. übergehen, erkennbar am starken Rückgang der Jodzahl. (Annali Chim. Appl. 16. 230—36. Florenz.)

GRIMME.

Benjamin T. Brooks, *Wissenschaftliche Forschung in der Petroleumindustrie*. Vortrag. (Ind. and Engin. Chem. 18. 518—23. New York.)

LINDENBAUM.

G. G. Brown und A. R. Carr, *Reine Kohlenwasserstoffe aus Petroleum*. Ein Gasolin von Cabin Creek Field gab bei intensiver fraktionierter Dest. an wohldefinierten reinen KW-stoffen *n-Pentan*, *Isopentan*, *n-Hexan*, *Isohexan*, *n-Heptan*, *Isooctan*, *n-Octan* u. *n-Nonan*. (Ind. and Engin. Chem. 18. 718—22. Ann Arbor [Mich.].)

Jacque C. Morrell, *Systematische Raffinierung von Crackdestillaten*. Die bei der Crackdest. sich bildenden Nebenprodd. erfordern eine ziemlich komplizierte Reinigung des Rohprod. Als Raffinierungsmittel kommen in Frage H₂SO₄, NaOH u. eine Lsg. von PbO in NaOH mit nachfolgenden Waschungen mit W. Vf. beschreibt eine prakt. techn. Anlage für den Großbetrieb. (Ind. and Engin. Chem. 18. 733—38. Chicago [Ill.].)

GRIMME.

L. J. Catlin, *Kresylsäure aus Petroleumdestillaten*. Crackdestillate wurden mit NaOH ausgeschüttelt u. das hierin gel. durch Neutralisation mit H₂S wieder abgeschieden. Das abgeschiedene Öl wurde fraktioniert dest. u. auf Kresylsäuren geprüft. Es ergab sich ein Gehalt von 0,00678 Vol.-%. (Ind. and Engin. Chem. 18. 743—44. Neodesha [Kans.].)

GRIMME.

A. M. Erskine, *Der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen in Naturgasgasolin*. Aus pennsylvan. Naturgasgasolin wurden aus verschiedenen Fraktionen die Gesamtmenge an aromat. KW-stoffen mittels fl. SO₂ extrahiert unter Abkühlung in Eis-NaCl-CaCl₂-Gemisch. Überschüssiges SO₂ durch Erwärmen verjagen. 225 ccm Fraktion 50—95° ergaben 1,6 ccm, 200 ccm Fraktion 95—124° 6,2 ccm u. 60 ccm Fraktion über 124° 4,6 ccm KW-stoffe. Diese wurden nitriert u. ergaben Nitroprodd. vom F. 89,5—90° (m-Dinitrobenzol hat F. 90°), 69,7—70,7° (2,4-Dinitrotoluol hat

F. 70,1°) u. 181—182° (2,4,6-Trinitro-m-xylol hat F. 182°). Nach Umrechnung ergab sich ein Gehalt von 0,6% Benzol, 0,6% Toluol u. 1,2% m-Xylol. (Ind. and Engin. Chem. 18. 722—23. Clinton [N. Y.]) GRIMME.

Heinrich Mallison, *Teer und Bitumen. Begriffserklärung, Einteilung und Benennung.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 70. 421—23. Charlottenburg.) SALMANG.

Fr. Kirchdorfer, *Über die Holzbeizen.* Ausführliche Schilderung der Anforderungen an die verschiedenen Beizen, Zus., Eigenschaften u. Verwendung chem. Beizen, Farbstoffbeizen, Spiritus-, Terpentin- u. Wachsbeizen, von denen zahlreiche Vertreter genannt sind. (Seifensieder-Ztg. 53. 388—89. 406—07. 422—23. 441—42.) HELLER.

A. M. Erskine, *Die genaue Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gasolin.* Die Methode beruht auf der Beobachtung der Erniedrigung der krit. Lsgs.-Temp. von Gasolin u. Nitrobenzol durch aromat. KW-stoffe. Die zu untersuchende Probe (300—500 cem) wird mit hochwirksamer Kolonne in die Fraktionen 90—95°, 95—124° u. 124—150° zerlegt (bezw. Rückstand oberhalb 124°). Entfernen der Olefine durch Behandeln mit Mercuriacetat, darauf Sulfurieren von 25—50 cem jeder Fraktion mit dem doppelten Vol. 98%ig. H₂SO₄, waschen mit W., NaOH u. wieder W. bis zur neutralen Rk., trocknen über CaCl₂. Mit je 1 cem mit H₂SO₄ behandelter bzw. unbehandelter Fraktion u. trockenem Nitrobenzol Best. der krit. Lsgs.-Temp. Erhöhung der letzteren vermindert um 0,60 bzw. 0,52° in der Toluol- u. Xylolfraktion × 0,845 für Benzol, 0,890 für Toluol, 0,938 für Xylol ergibt den % Gehalt an aromat. KW-stoffen in den Fraktionen. (Ind. and Engin. Chem. 18. 694—98. Clinton [N. Y.]) GRIMME.

R. M. Byrd und **F. C. Vilbrandt**, *Flammpunktkohlenprobe.* Man bestimmt in üblicher Weise den Flammpunkt, läßt das ausgegossene Öl 1 Stde. lang abkühlen, verd. mit 50 cem Gasolin (Kp. 88,9°) u. filtriert durch gewogenen Goochtiigel über Filtrierpapier. Auswaschen bis auf 250 cem Filtrat mit Gasolin, trocknen u. wägen. Schweröle geben 0,010—0,011% Rückstand, mittelschwere 0,006—0,009%, mittlere u. leichte Öle 0,004—0,005%. (Ind. and Engin. Chem. 18. 699—701. Chapel Hill [N. C.]) GRIMME.

William Tyrrell, Seattle, Washington, V. St. A., *Herstellung von Brennstoffbriketten.* Man befeuchtet eine Mischung aus 1 Teil Diatomcenerde u. 1 Teil NaOH mit w. W., erhitzt die Mischung unter Rühren auf 220° F., gibt dann soviel h. W. hinzu, daß eine plast. M. entsteht, vermischt etwa 2 Teile dieser Mischung mit 100 Teilen gemahlenem Brennstoff u. preßt die M. in die Form von Briketts. (A. P. 1 588 823 vom 31/12. 1924, ausg. 15/6. 1926.) OELKER.

Seydel Chemical Company, West-Virginia, übert. von: **Hugh Mc Curdy Spencer**, Newark, *Brennstoffbriketts.* Man vermischt das zerkleinerte kohlenstoffhaltige Material (Pflanzenfaserstoffe etc.) mit saurem Calciumphosphat, formt das Gemisch u. erhitzt die Formlinge auf eine über 200° liegende Temp. (A. P. 1 590 706 vom 17/1. 1923, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

Minerals Separation Ltd., London, *Erzeugen von Brennstoffbriketten.* (D. R. P. 430 730 Kl. 10b vom 24/2. 1925, ausg. 22/6. 1926. E. Prior. 18/3. 1924. — C. 1926. I. 801.) OELKER.

Kohlenveredelung G. m. b. H., Berlin, übert. von: **Oskar Lasche**, Berlin-Charlottenburg, *Destillation von bituminösen Stoffen.* Man läßt das Material in dünner Schicht von ringförmigem Querschnitt über einen erhitzten Hohlkörper rieseln, dessen Beheizung von innen durch einen massiven Heizkörper erfolgt. (A. P. 1 590 895 vom 15/11. 1923, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

Jura Oelschiefer-Werke A.-G. und **Kurt Nagel**, Stuttgart, *Schwelen so heiz- armer, bituminöser Stoffe wie Schiefer* unter Erzeugung der zur Schwelung nötigen Wärme durch Verbrennung eines Teiles des Bitumens selbst mittels eines im Kreislauf befindlichen Gasstromes, dem O in regelbarer Menge zugeführt wird, dad. gek., daß der durch

Entleerung abgekühlte Luftstrom bereits vor dem Wiedereintritt in den Ofenraum (Schwelraum) in dem Zuführungskanal oder -rohr mit einer solchen Menge O (Luft oder andere freien O enthaltende Gase) gemischt wird, daß ohne Zusammensinterung oder Schmelzung der Rückstände diese ausgebrannt werden u. die Schwelung schonend durchgeführt wird. Es wird eine derartige Erhöhung des Heizwertes der abziehenden Schwelgase erzielt, daß diese zum Antriebe von Gasmaschinen oder für Heizzwecke verwertbar sind. (D. R. P. 427 781 Kl. 10a vom 29/11. 1921, ausg. 15/4. 1926.) OEL.

Kurt Matthaei, Dortmund, *Verschmelzung von Kohle, Schiefer, Holz u. dgl.* zwecks Gewinnung von Tieftemperaturteer u. anderen Schwelprodd. in Drehtrommeln, wobei das zu verschmelende Gut unmittelbar mit dem Heizmedium in Berührung gebracht wird, dad. gek., daß das Heizmedium die an den Kopfbenden verschlossene Trommel quer zur Längsachse durchströmt, wobei die Temp. dieses Mediums in den einzelnen Trommelabschnitten geregelt werden kann. — Zur Durchführung des Verf. dient eine in einem das Heizmedium enthaltenden Gehäuse angeordnete Trommel, die an ihren Stirnseiten geschlossen ist u. einen Mantel besitzt, der aus jalousieartig übereinandergreifenden u. mit Zwischenraum übereinanderliegenden Längsstreifen aus Eisenblech besteht, u. in ihrem Innern in bekannter Weise Einbauten enthält, um bei freiem Durchgang für das Heizmedium ein Abrieseln des Gutes über den ganzen Trommelquerschnitt zu bewirken. (D. R. P. 430 159 Kl. 10a vom 9/5. 1924, ausg. 11/6. 1926.) OELKER.

Jens Rude, London, *Entgasung von Brennstoffen.* (D. R. P. 429 271 Kl. 10a vom 11/12. 1923, ausg. 21/5. 1926. — C. 1926. I. 3196.) OELKER.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., *Vorrichtung zur Destillation von Brennstoffen bei niedriger Temperatur.* Die Verkohlungskammer u. der Ofen für die Wiedererhitzung des Verkohlungsmittels sind so miteinander verbunden, daß die durch die Wände des Ofens erzeugte Wärme zur Durchführung der Verkohlung verwendet wird. (F. P. 603 194 vom 17/9. 1925, ausg. 10/4. 1926. D. Prior. 4/11. 1924.) KAUSCH.

Hermann Pape, Oker a. Harz, *Entschwelen von Kohle.* Zur Entschwelung von getrockneter Klarkohle in schachtartigen Räumen, in denen h., von unten hochsteigende Gase oder Dämpfe das von oben nach unten niedersinkende Gut entswelen, wird die Klarkohle durch Sichten vorher in verschiedene Korngrößen zerlegt, jede Schwelkammer mit nur je einer Klassierung beschickt, worauf die einzelnen Schwelkammern unter verschiedenem Anfangsdruck der das Gut durchdringenden Gase oder Dämpfe betrieben werden, entsprechend der Feinheit der einzelnen Beschickungen. — Der Schwelprozeß verläuft durchaus regelmäßig u. liefert teerhaltige Gase, welche eine Beschaffenheit haben, die für die Ausscheidung des Teeres u. den gesamten Schwelbetrieb durchaus günstig ist. (D. R. P. 431 322 Kl. 10a vom 3/6. 1923, ausg. 3/7. 1926.) OELKER.

Richard Neumann, Brünn, *Aus Destillierblase und einem außerhalb derselben angeordneten Vorwärmer bestehende Destilliereinrichtung für Mineralöl, Teer und dgl.*, dad. gek., daß der Vorwärmer aus einem großen Durchlaufbehälter für die vorzuwärmende Fl. u. einem außerhalb desselben angeordneten Wärmeaustauschapp. besteht, der mit dem Durchlaufbehälter unter Vermittlung einer Zirkulationseinrichtung zusammengeschaltet ist, mit welcher die vorzuwärmende Fl. in zweckmäßig regelbarem Strom im Kreislauf beliebig oft durch den Wärmeaustauschapp. geleitet wird, so daß die Fl. in beliebigen Teilmengen, aber kontinuierlich der Vorwärmung unterworfen werden kann. — Es wird erreicht, daß für das Destilliergut u. für die Kondensate der Destillatdämpfe bestimmte, durch Regelung veränderbare Temp. eingehalten werden können u. bei wasserhaltigen Ölen die Wasserabsonderung außerhalb der Destillierblase erfolgt. (D. R. P. 428 005 Kl. 23b vom 2/8. 1918, ausg. 24/4. 1926. Oe. Prior. 13/2. u. 24/7. 1918.) OELKER.

Erwin Blümner, Charlottenburg, *Zersetzungsdestillation von Teeren und Ölen*. Das Verf. des Hauptpat. wird in der Weise abgeändert, daß die Ableitung der sich im Raum oberhalb der Metallschmelze im Druckbehälter sammelnden, aus der Metallschmelze aufsteigenden, zu dest. Fl. aus dem Druckbehälter mittels eines in das Innere des Druckbehälters ein beträchtliches Stück hineinragenden, zweckmäßig in seiner inneren freien Länge von außen verstellbaren Ableitungsrohres ermöglicht wird, dessen Länge innerhalb des Druckbehälters die Abmessungen des Flüssigkeitsraumes u. des Dampf- oder Gasraumes oberhalb der Schmelze zueinander bestimmt. — Es wird ein sehr günstiger Verlauf der Dest. erzielt. (D. R. P. 431 516 Kl. 12r vom 14/1. 1922, ausg. 12/7. 1926. Zus. zu D. R. P. 340 991; C. 1922. II. 718.) OELKER.

Zeche Mathias Stinnes und Anton Weindel, Essen, Ruhr, *Herstellung bestandiger, nicht verharzender Produkte aus Steinkohlenurteer*, dad. gek., daß die gemäß dem Verf. des Pat. 420394 (C. 1926. I. 2274) aus Urteer ohne Dest. erhaltenen Rohprodd. zur Abscheidung der leicht verharzenden Asphaltstoffe bei gewöhnlicher Temp. mit etwa der drei- bis vierfachen Menge Bzn. zusammengebracht, die benzinige Lsg. der fl. Teerprodd. von den sich fest oder plast. weich ausscheidenden Asphalten abgossen, das Bzn. in bekannter Weise abgetrieben u. die zurückbleibenden gereinigten Prodd. als solche gebraucht oder für spezielle Zwecke nochmals einer Dest. bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck unterworfen werden. (D. R. P. 430 438 Kl. 23e vom 5/9. 1923, ausg. 16/6. 1926.) OELKER.

William F. Dietzsch, Chicago, Ill., V. St. A., *Wiedergewinnung von Teer und Leichtölen aus dem Emulsionskondensat von Gasanlagen*. Man erhitzt die Emulsion langsam auf eine Temp., welche unter dem Kp. des W., aber über dem Kp. der Leichtöle liegt, wobei die letzteren abdest. u. durch Kondensation gewonnen werden, während der Teer sich am Boden des Destillierkessels abscheidet. (A. P. 1 589 374 vom 17/12. 1924, ausg. 22/6. 1926.) OELKER.

Frank F. Marquard, Clairton, V. St. A., *Ammoniumsulfat aus Kokereigasen u. dgl.* Beim Einleiten des Gases in den Sättiger wird der Säurezufluß zum Bad zeitweilig unterbrochen, so daß das Bad unter der Einw. der Gase schwach alkal. wird. Dabei wird im Bade entstandenes Pyridinsulfat unter B. freien Pyridins zersetzt, das mit den Gasen entweicht u. in der H₂SO₄ enthaltenes Fe gefällt u. durch Abschöpfen oder Filtern des Bades entfernt. (A. P. 1 589 809 vom 5/2. 1925, ausg. 22/6. 1926.) KÜHL.

G. F. Uhde, Bövinghausen, Westfalen, *Gasreinigung*. Gase, insbesondere Hydrogenisiergase, werden von CO, CO₂, O₂, S-Verbb. u. W. durch Behandeln mit einem Alkali oder Erdalkali oder einem Amid befreit. (E. P. 250 963 vom 16/4. 1926, Auszug veröff. 30/6. 1926. Prior. 16/4. 1925.) KAUSCH.

A. M. A. Struben, Redhill, Surrey, Engl., *Destillation kohlenstoffhaltiger Substanzen*. Kohle, Ölschiefer, Braunkohle, Torf usw. werden in Ggw. eines fl. oder schmelzbaren Körpers, welcher bei einer höheren Temp. sd. als die Destillate, welche gewonnen werden sollen, dest. — Die entstehenden Dämpfe können durch fraktionierte Kondensation gewonnen werden. (E. P. 250 699 vom 26/1. 1925, ausg. 13/5. 1926.) OELK.

Sinclair Refining Company, Chicago, V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffen*. (D. R. P. 428 392 Kl. 23b vom 20/4. 1922, ausg. 1/5. 1926. A. Prior. 10/9. 1917. — C. 1925. I. 454.) OELKER.

Universal Oil Products Company, Chicago, V. St. A., *Vorrichtung zur Spaltung von Öl*, dad. gek., daß die Verdampfungsräume als verhältnismäßig große u. weite Kammern ausgebildet sind, die unter demselben Druck stehen, wie die Heizröhren, u. deren Reinigung in beliebigen Zwischenräumen dadurch erleichtert wird, daß im Innern der Kammern keine Verteilungskegel o. dgl. angeordnet sind, während am Bodenende der Kammern ein Auslaßstutzen die Entfernung der in diesen Verdampfungskammern angesammelten Rückstände erleichtert. (D. R. P. 429 052 Kl. 23b vom 16/3. 1921, ausg. 17/5. 1926.) OELKER.

Société Anonyme des Petroles, Houilles et Derives, Paris, *Spaltung von Schwerölen*. (D. R. P. 430 902 Kl. 23b vom 11/5. 1924, ausg. 29/6. 1926. F. Prior. 10/11. 1923. — C. 1925. I. 1380.) OELKER.

Standard Development Company, Delaw., übert. von: **Frank A. Howard**, Elizabeth, New Jersey, *Kracken von Kohlenwasserstoffölen*. Man unterwirft die KW-stofföle der Einw. der indirekten Hitze von Quecksilberdampf, welcher durch Erhitzen von Hg in einem geschlossenen System auf 700—1000° F. erzeugt wird u. kondensiert die dadurch aus den Ölen entwickelten Dämpfe. (A. P. 1 586 994 vom 16/8. 1922, ausg. 1/6. 1926.) OELKER.

Power Specialty Co., New York, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Zur Spaltung nach dem Krackprozeß werden röhrenförmige Destillierblasen verwendet, die durch Ofengase erhitzt werden, welche durch Verbrennung von Kohle o. dgl. in einem Überschub von Luft erhalten werden. — Es werden auf diese Weise reichliche Mengen von Heizgasen von verhältnismäßig niedriger Temp. gewonnen. (E. P. 251 404 vom 24/3. 1925, ausg. 27/5. 1926.) OELKER.

Soc. Anon. d'Explosifs et de Produits Chimiques, Paris, übert. von: **L. Blanchet**, Frankreich (Seine), *Behandlung von Kohlenwasserstoffen*. Die durch Spalten (Kracken) von KW-stoffen erhaltenen Gase werden fraktioniert kondensiert, worauf die fl. Fraktionen, sowie die unverflüssigt gebliebenen Gase, z. B. durch Behandlung mit Cl₂, in Derivv. übergeführt werden. (E. P. 251 652 vom 30/4. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 1/5. 1925.) OELKER.

A. E. Dunstan, **R. Pitkethly** und **E. S. L. Beale**, Sunbury-on-Thames, *Spalten von Kohlenwasserstoffen*. Als *Motortreibmittel* geeignete arom. KW-stoffe werden durch Kracken des Rückstandes erhalten, welcher bei der Reinigung von Mineralölen mittels SO₂ verbleibt. Man neutralisiert den Rückstand nach Verdampfung der SO₂ mit Alkali u. erhitzt ihn dann auf 420—440° unter einem Druck von 400—1000 Pfund pro Quadratzoll. — Aus dem so behandelten Rückstand werden die leichteren KW-stoffe dann durch Dest. gewonnen. (E. P. 250 701 vom 29/1. 1925, ausg. 13/5. 1926.) OE.

Wm. S. Barnickel & Co., Webster Groves, Missouri, übert. von: **Melvin de Groote**, St. Louis, Missouri, *Behandlung von Petroleumemulsionen*. Man unterwirft die Emulsion der Einw. eines Erdalkalisalzes eines sulfonierten Mineralöles u. überläßt dann die Mischung der Ruhe, wobei sich Öl u. W. voneinander scheiden. (A. P. 1 590 617 vom 23/12. 1924, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

John Robert Mc Connell, Whittier, Calif., *Herstellung farbloser Kohlenwasserstofföle*. Man unterwirft die Öle der Einw. gewöhnlicher oder künstlicher Lichtstrahlen, wodurch die Farbstoffe in den Ölen fixiert werden, u. dest. die letzteren alsdann. (A. P. 1 590 841 vom 27/7. 1925, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

J. H. Brégeat, Paris, *Wiedergewinnung flüchtiger Flüssigkeiten*. Die Prodd. der Hydrogenisierung acycl. Verb. (Terpene, wie Pinen, Terpentinöl) werden als Waschfl. für absorbierende Dämpfe flüchtiger Fl. aus Gasen (natürliche Gase aus petroleumhaltigen Gegenden, Kohlendestillationsgase usw. oder Gase vom Cracken von Schwerölen) verwendet. (E. P. 251 492 vom 30/7. 1925, ausg. 27/5. 1926.) KAUSCH.

W. J. Mc Givern, Lower Bebington, **J. H. Foster & Co., Ltd.** und **R. Swift**, Liverpool, *Bituminöse Emulsionen*, welche besonders für Straßenbehandlung Verwendung finden sollen, werden in der Weise hergestellt, daß man geschmolzenes Bitumen mit Seife u. einer Proteinlg. vermischt. (E. P. 251 098 vom 29/4. 1925, ausg. 20/5. 1926.) OELKER.