

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II.

Nr. 18.

3. November.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Pauline Ramart, Albin Haller. Lebensbeschreibung u. Würdigung der wissenschaftlichen Verdienste des im vorigen Jahre verstorbenen Chemikers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1037—92.) LINDENBAUM.

N. Semenov und A. Schalnikow, *Über eine Methode der Untersuchung von chemischen Reaktionen in der festen Phase.* Vff. benutzten die von WOOD u. KNUDSEN angegebene Methode der vollständigen Kondensation eines Dampfstrahls um hochdisperse Gemische zweier reaktionsfähigen Stoffe herzustellen u. beobachteten die Bedingungen des Eintritts solcher Rkk. sowie ihren Verlauf. Die Apparatur bestand wesentlich in einem an die Luftpumpe angeschlossenen Dewargefäß, gegenüber dessen innerem Boden zwei Rohrstützen angeblasen waren, die mit Cd bzw. S beschickt waren. Beim gleichzeitigen Heizen dieser Stützen auf 230 bzw. 120° bildete sich ihnen gegenüber auf der Wand des mit fl. Luft beschickten Gefäßes ein Nd. des kondensierten Gemisches von Cd u. S. Nach ca. 5 Min. Erhitzen des Cd verschwand plötzlich der ganze Nd. innerhalb einer Kreisfläche durch Abplatzen unter Rk. Der Vorgang wiederholte sich jeweils nach ca. 10 Sek. in immer weiteren Kreiszonon. Dieselbe Erscheinung wurde an Na u. S beobachtet. Die Vff. variierten die Versuchsbedingungen durch Abänderung der Wärmeableitungsbedingungen bzw. Kühltemp. an der Kondensationsfläche. Eine 0,5 mm dicke Piceinschicht an dieser Stelle verhinderte das Eintreten der Erscheinungen, ein Kupferüberzug auf —180° abgekühlt, verzögerte die Erscheinung um ca. das sechsfache, ohne daß der ersten Rk. weitere folgten. Bei höherer Temp. des Kondensationsgefäßes (—130 u. —95°) blieb die Rk. gleichfalls aus; desgleichen bei abwechselndem Kondensieren beider Stoffe. Die Vff. deuten die Erscheinung durch die Annahme, daß die „explosionsartige“ Rk. nur dann eintritt, wenn die Temp. des Gemisches eine bestimmte „krit.“ Temp. erreicht: $-130^{\circ} > T_k > -180^{\circ}$. Zu geringe Wärmeabfuhr würde dann einer ununterbrochenen Rk. entsprechen, zu starke einer Verzögerung des Auftretens der „Explosion“, u. deren Eintreten bei dickeren Schichten. (Ztschr. f. Physik 38. 738—44. Leningrad.) KYROPOULOS.

H. J. Prins, *Die Zusammenarbeit (Koaktion) der Moleküle bei trimolekularen Reaktionen.* Vf. teilt mit Bezug auf die Arbeiten von GOSS u. INGOLD (Journ. Chem. Soc. London 127. 2776; C. 1926. I. 2096) mit, daß er bereits früher (Chem. Weekblad 11. 474. 483 [1914]) darauf hingewiesen hat, daß die Wahrscheinlichkeit einer chem. Rk. in einem System von drei Verb. wesentlich größer ist als in einem von zwei, falls die gegenseitige Beeinflussung der Moll. deren Aktivierung bewirkt. Eine derartige Rk. kann sowohl zwei wie drei Moll. umfassen. Im ersteren Fall wirkt das dritte Mol. als Katalysator. Da eine trimolekulare Rk. als eine simultane Rk. zwischen drei Moll. aufgefaßt wird, muß die Definition der Gleichzeitigkeit derart sein, daß man unterscheidet zwischen einer Verb. in dem Zustand, worin sie isoliert wird, u. dem Zustand, worin sie aus einer Rk. entsteht. Das Auftreten akt. Formen vergrößert die Schwierigkeit des Auffindens der Reaktionszwischenprodd. Vf. zeigt, daß es unstatthaft ist, aus den Eigenschaften der inakt. Form auf die Eigenschaften derselben Verb. als Zwischenprod. zu schließen. Als charakterist. Beispiele der Koaktion werden Reduktionen mit Metallen u. Säuren genannt. Ein weiteres Beispiel von dem Einfluß der Koaktion auf den Reaktionsverlauf liefert die Koppelung aromat. Verb. durch

$AlCl_3$. Die Angreifbarkeit der Nitrate u. Chlorate der Schwermetalle durch Ameisensäure beruht ebenfalls auf Koaktion. In diesem Falle tritt ein Mol. Ameisensäure als Säure, ein anderes Mol. Ameisensäure als oxydierbare Verb. auf. Bezüglich der Koaktion in den Rkk. von Br in W., bezw. Salzlsgg. mit ungesätt. Verbb. werden die Arbeiten von READ (Journ. Chem. Soc. London 121. 989; C. 1922. III. 599) u. FRANCIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2340; C. 1926. I. 353) krit. besprochen. (Chem. Weekblad 23. 389—93. Hilversum.)

K. WOLF.

C. C. Palit und **N. R. Dhar**, *Katalytische und induzierte Oxydation einiger Kohlenhydrate, Harnsäure und anorganischer Substanzen.* (Vgl. Journ. Physical Chem. 29. 799; C. 1925. II. 1329.) Zucker u. Stärke können auch in neutraler Lsg. vom Luft- O_2 oxydiert werden, wenn $Fe(OH)_2$ oder Na_2SO_3 zugegen ist. Bei Anwendung von $Fe(OH)_2$ ordnen sich die Substanzen nach ihrer Oxydationsgeschwindigkeit wie folgt: Stärke > Maltose > Lactose > Lävulose > Rohrzucker > Arabinose > Galactose > Glucose; bei Anwendung von Na_2SO_3 Stärke > Lactose > Galactose > Rohrzucker > Arabinose > Lävulose. — Harnsäure wird in alkal. Lsg. auch in Abwesenheit von Katalysatoren vom Luft- O_2 oxydiert. Ihrer beschleunigenden Wrkg. nach lassen sich die Katalysatoren der Harnsäure-Oxydation in neutraler Lsg. in folgende Reihe ordnen: $Cu(OH)_2$ > $Mn(OH)_2$ > $Co(OH)_2$ > Na_2SO_3 > $Ni(OH)_2$ > $Ce(OH)_3$ > $Fe(OH)_2$. — *Arsenige Säure* u. ihr *Na-Salz* werden in wss. Lsg. nicht von Luft oxydiert, auch nicht in Ggw. eines Alkaliüberschusses. Dagegen findet in wss. Lsg. von $NaAsO_2$ in Ggw. der folgenden Katalysatoren Oxydation statt: Hg_2O > HgO > Cu_2O > $Cu(OH)_2$ > $Mn(OH)_2$ > $Pb(OH)_2$ > $Ni(OH)_2$ > $U(OH)_3$ > $Co(OH)_2$ > $Fe(OH)_2$ > $Fe(OH)_3$. — $NaNO_2$ wird weder in neutraler noch in alkal. Lsg. von Luft oxydiert, dagegen in Ggw. von $Fe(OH)_2$ schon in neutraler Lsg.. Erzeugt man $Fe(OH)_2$ in einer Lsg. von Nitrit, so ist die Oxydation stärker, als wenn man frisch gefälltes $Fe(OH)_2$ zur Nitritlsg. bringt. Vff. führen diesen Unterschied darauf zurück, daß im 1. Falle bas. Fe-Nitrit gebildet wird, die dabei freiwerdende HNO_2 das Fe^{++} zu Fe^{+++} unter B. von NO oxydiert, das durch Luft in NO_2 übergeführt u. zu HNO_3 u. NO umgewandelt wird. In Ggw. von $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Ni(OH)_2$, Na_2SO_3 , HgO , $Ce(OH)_3$ findet dagegen keine Oxydation des $NaNO_2$ durch Luft statt. — Das gleiche gilt für das Verh. von K-Oxalat gegenüber Luft, jedoch wirkt hier auch $Fe(OH)_2$ nicht ein. Dagegen wurde bei der Best. des Nitrits bezw. Oxalats nach dem Vers. mehr $KMnO_4$ verbraucht als dem Gehalt der Lsg. entsprach. Diese Erhöhung des $KMnO_4$ -Verbrauchs ist vielleicht durch B. von H_2O_2 während des Vers. zu erklären.

Bei der Oxydation der Zucker durch Luft in Ggw. von $Fe(OH)_2$ wird die Oxydation durch steigenden Alkalizusatz verstärkt, ausgenommen beim Rohrzucker. Bei den Verss. in Ggw. von Na_2SO_3 ließ sich dagegen kein regelmäßiger Einfluß der Alkalikonz. feststellen. In neutraler Lsg. wird dabei das Na_2SO_3 vollständig zu Na_2SO_4 oxydiert, in Ggw. steigender Alkalimengen wird diese Oxydation jedoch in zunehmendem Maße verzögert. — Den verstärkenden Einfluß des Alkalis auf die Oxydation organ. OH-haltiger Verbb. erklären Vff. dadurch, daß die Ionen leichter durch Luft oxydiert werden als die nichtdissoziierten Verbb. Das gleiche gilt für die induzierte Oxydation von $Ni(OH)_2$ u. $NaAsO_2$, sowie die Oxydation von Na_2SO_3 u. Formiat durch $HgCl_2$, $AgNO_3$ oder Halogene. Dagegen greift die Oxydation mit $KMnO_4$ u. $H_2Cr_2O_7$ bei Oxalsäure, Ameisensäure, Weinsäure u. SO_2 an den undissoziierten Molekülen an. Das Formiat wird leichter oxydiert als das Oxalat-Ion, während undissoziierte Ameisensäure schwerer oxydiert wird als Oxalsäure. Daraus erklärt sich, daß bei der Oxydation mit $KMnO_4$ die Ggw. von Mn^{++} -Salzen bei der Oxalsäure beschleunigend, bei der Ameisensäure hemmend wirkt. (Journ. Physical Chem. 30. 939—53. Allahabad, Univ.)

OHLE.

Marion Smith Blanchard und **S. F. Pickering**, *Übersicht über die Literatur, betreffend die normalen Dichten der Gase.* Vff. bringen eine Literaturübersicht über

die n. D.D. der Gase unter besonderer Berücksichtigung der Zuverlässigkeit der Bestimmungsmethoden. Im einzelnen werden unter Zitierung der einschlägigen Arbeiten die Bestst. der D.D. von *atmosphär. Luft*, C_2H_2 , NH_3 , *Ar*, CO_2 , CO , Cl_2 , C_2H_6 , F_2 , *He*, H_2 , HBr , HCl , H_2S , *Kr*, CH_4 , CH_3Cl , $CH_3 \cdot O \cdot CH_3$, CH_3F , *Nc*, NO , N_2 (*chem. rein*), N_2 (*atmosphär.*), O_2 , PH_3 , C_2H_8 , SiF_4 , SO_2 u. *X* behandelt. Weiterhin folgt eine kurze Zusammenstellung der D.D. von AsH_3 , C_3H_{10} (*iso*), COS , Cl_2O , GeH_4 , HJ , H_2Se , H_2Te , CH_2NH_2 , $(CH_3)_3B$, *Nt*, $NOCl$, PF_5 , POF_3 , SiH_4 , Si_2H_6 u. SbH_3 . (*Dep. of commerce. Scientific papers of the bureau of standards. 1926. No. 529. 141—77. Sep.*)

FRANKENBURGER.

W. Herz, *Volumkontraktionen bei der Bildung aromatischer Verbindungen an absoluten Nullpunkte.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 99; C. 1926. I. 3206.) Vf. berechnet mit Hilfe der van Laarschen Formel unter Benutzung eines Wertes von b_K für „aromat.“ Kohlenstoff von $75 \cdot 10^5$ die Nullpunktsdichte des arom. Kohlenstoffs zu 3,01 u. demnach das Nullpunktsatomvol. zu 3,99. Es wird an einer größeren Zahl tabellar. zusammengestellter arom. Verbb. (besonders Benzolderivv.) gezeigt, daß die Summe der Nullpunktsatomvoll. größer ist als das Nullpunktsmolvol. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 339—40. Breslau, Univ.)

DERSIN.

J. C. Slater, *Messung der Kompressibilität der Alkalihalogenide.* (Vgl. Physical Review [2] 23. 488; C. 1924. II. 147.) In dieser Arbeit behandelt Vf. den experimentellen Teil der von ihm ausgeführten Unters. Er beschreibt insbesondere das Verf. zur Herst. größerer Krystalle aus dem Schmelzfluß, den bei den Messungen benutzten App. u. teilt die Einzelheiten sowie die endlichen Ergebnisse seiner Verss. mit. Ist κ_0 die Kompressibilität beim Druck Null, ψ_0 ihre Änderung mit dem Druck, u. ist $(1/\kappa_0)(\partial \kappa / \partial T)_p$ ihre Änderung mit der Temp., so ist beim:

	LiF	LiCl	LiBr	NaCl	NaBr	KF	KCl	KBr	KJ	RbBr	RbJ
$-10^{12} \cdot \kappa_0$	1,53	3,41	4,31	4,20	5,08	3,3	5,63	6,70	8,54	7,94	9,58
$-10^{12} \cdot \psi_0$	11,7	19,8	24,5	21,9	25,5	20,1	26,5	31,8	39,1	35	43,0
$10^4 \cdot 1/\kappa_0 (\partial \kappa / \partial T)_p$	1,9	6,9	8,4	6,8	7,5	1,2	4,8	6,0	6,0	1,7	6,8

(Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences 61. 135—50. Harvard-Univ.) BÖTTGER.

J. Biemüller, *Über die Oberflächenenergie der Alkalihalogenide.* Die spezif. Oberflächenenergie pro gem wird nach BORN als die Energie definiert, die nötig ist, um die Hälfte eines Krystalls, der längs einer Netzebene zerschnitten ist, von der anderen unendlich langsam zu entfernen, bis beide Flächen nicht mehr aufeinander wirken. Durch die Spaltung ändern sich die Symmetrieverhältnisse an der Oberfläche, die Ionen werden deformiert u. die Oberfläche erfährt eine Polarisation. Diese ist, wie Vf. zeigt, bei der exakten Berechnung der Oberflächenenergie zu berücksichtigen. Die Capillaritätskonstanten werden berechnet u. für den Typus NaCl das Maximum der Oberflächenenergie bei (111), das Minimum bei (100) gefunden. Der Verlauf der Wulffschen Fläche wird aufgestellt u. ein einfaches Verf. zu ihrer Darst. im Modell angegeben. (Ztschr. f. Physik 38. 759—71. Göttingen.)

KYROPOULOS.

K. Banerji, *Über die bleibenden Deformationen, die bei der Berührung fester Körper entstehen.* Vf. studiert die beim Fall von Glaskugeln verschiedener Durchmesser aus verschiedenen Höhen auf Glastafeln sowie die beim langsamen Druck hierbei entstehenden Schlagfiguren. Die entstehenden Löcher u. Sprünge werden eingehend ihrer Gestalt u. Natur nach untersucht. Weitere Experimente werden über die beim Stoß harter Stahlkugeln auf weiche Stahlblöcke entstehenden bleibenden Deformationen angestellt, u. diese nach ihrer Gestalt sowie der quantitativen Seite der auftretenden Volumenverschiebungen hin untersucht. (Proc. Indian Assoc. Cultivation of Science 10. 59—74. Calcutta, Univ.)

FRANKENBURGER.

G. I. Taylor und C. F. Elam, *Die Verzerrung von Eisenkrystallen.* (Vgl. S. 1364.) Vff. untersuchen das Verb. großer Fe-Krystalle bei Dehnung u. bei Kompression.

Es ergibt sich ein von den bisher untersuchten Metallen abweichender Befund. Es kann gezeigt werden, daß bei den Fe-Krystallen die Gleitlinien in keiner direkten Beziehung zu den kristallograph. Hauptebenen stehen. Alle Ergebnisse lassen sich durch ein Modell darstellen, das aus Bündeln hexagonaler Stäbe besteht. Von diesen Bündeln mit unregelmäßigem Querschnitt rühren die an polierten Oberflächen auftretenden Gleitlinien her, die nur dann gerade Linien darstellen, wenn die Oberfläche parallel zur Gleitrichtung steht. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 112. 337 bis 361.)

LESZYNSKI.

H. A. Fells und J. B. Firth, *Änderung der Krystallstruktur einiger Salze beim Krystallisieren aus Kieselsäure-Gel.* Die Struktur des Kieselsäure-Gels. Vff. lassen aus Kieselsäure-Gelen durch Wasserentziehung NaCl , NaNO_3 , NaBr , NaJ , KJ , salzsaures Toluidin oder salzsaures Anilin auskrystallisieren. In all diesen Fällen werden Krystalle in Form flacher Nadeln oder in Faserform erhalten. Die Krystallisation nimmt also von den Poren des Gels ihren Ausgang. Ein Wechsel des Querschnitts der Krystalle zeigt die Verengerung der Capillaren an, u. Knicke werden durch Bewegungen der Geloberfläche während des Krystallisationsprozesses gedeutet. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 112. 468—74.)

LESZYNSKI.

W. Perschke und Tschupharow, *Verteilung eines Stoffgemisches unter zwei nicht mischbare Lösungsmittel.* Es wurde die Verteilung von $\text{Eg-H}_2\text{O}_2$ -Gemischen zwischen W. u. Amylalkohol , sowie zwischen W. u. Ä. untersucht. Temp. = $15 \pm 1^\circ$. Bedeutet K das Verhältnis der Konz. in der nicht wss. Phase zur Konz. in W. , so ist $K = 0,920$ bzw. $0,142$ für Eg. bzw. H_2O_2 bei Verteilung (einzeln) zwischen W. u. Amylalkohol ; bei gleichzeitiger Verteilung fand man $0,944$ u. $0,130$, d. h. prakt. gleiche Werte. Bei der Verteilung (einzeln) zwischen W. u. Ä. ist K für Eg. $0,470$, für H_2O_2 $0,043$, bei der gleichzeitigen Verteilung $0,490$ bzw. $0,044$, also wieder ident. Der Verteilungskoeffizient ist also von der Ggw. anderer Stoffe unabhängig. (Annales Univ. de l'Oural 3. 75—81. 1923 [russ.] Sep.)

BIKERMAN.

Jitsusaburo Sameshima, *Studien über binäre Gemische.* Ein Teil der Arbeit ist bereits nach Journ. Americ. Chem. Soc. referiert (C. 1919. I. 816. 820). Nachzutragen ist folgendes: Die Partialdampfdrucke jeder Komponente eines binären Gemisches lassen sich durch folgende vereinfachte Margules'sche Gleichungen ausdrücken: $p_1 = P_1 x e^{(1-x)^\alpha}$ u. $p_2 = P_2 (1-x) e^{x^\alpha}$. Der Wert α' (= $2,303 \alpha$) ist für einige Gemische berechnet worden; er ist eine charakterist. Konstante jedes binären Systems u. zugleich ein Maß der Abweichung von der idealen Lsg. Die DE. eines binären Gemisches ist eine additive Funktion ihrer Komponenten; für eine assoziierte Komponente ist die Methode zur Berechnung angegeben. Aus den Daten für die DEE. von Gemischen von *Äthylalkohol* u. *Diäthyläther* berechnet Vf. für A. (fl. Zustand) eine Mol.-Assoziation von 1,71 bei 18° . (Journ. Fac. Science Imp. Univ. Tokyo [1] 1. 63—103. Tokyo, Univ.)

RAECKE.

A. Bergman und T. Gönke, *Zur Frage der doppelten Umsetzungen in Abwesenheit von Lösungsmitteln.* VI. Das irreversible-reziproke System $\text{Ag}_2\text{Cl}_2 + \text{HgJ}_2 \leftarrow \text{Ag}_2\text{J}_2 + \text{HgCl}_2$. (V. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 625; C. 1924. I. 849.) Die geschmolzenen HgCl_2 u. AgJ setzen sich prakt. vollständig zu AgCl u. HgJ_2 um, so daß das quaternäre System $2 \text{AgCl} + \text{HgJ}_2 \rightleftharpoons 2 \text{AgJ} + \text{HgCl}_2$ sich auf zwei ternäre Systeme $2 \text{AgCl-HgJ}_2\text{-HgCl}_2$ u. $2 \text{AgCl-HgJ}_2\text{-2 AgJ}$ reduziert. Das erste Gemisch besitzt ein dreifaches Eutektikum bei 121° u. 24,6 Mol.-% $\text{AgCl} + 49,5\%$ $\text{HgJ}_2 + 25,9\%$ HgCl_2 , die festen Lsgg. sind fast unmerklich. Das 2. System ist insofern komplizierter, als es die Verb. $\text{HgJ}_2 + 2 \text{AgJ}$ umfaßt, die, so wie auch reine HgJ_2 u. AgJ , polymorphe Umwandlungen erleidet. Das dreifache Eutektikum liegt bei 136° u. 46,9% $\text{AgCl} + 51,7\%$ $\text{HgJ}_2 + 1,4\%$ AgJ . — Binäre Systeme: AgCl (F. 451°) u. AgJ (F. 556°) bilden ein Eutektikum bei 264° u. 46,5 Mol.-% AgJ ; feste Lsgg. bei

0—7% AgCl; die Umwandlungstemp. von AgJ wird auf 129—130° heruntergedrückt. — HgCl₂ (F. 281°) u. HgJ₂ (F. 257°): Eutektikum bei 145° u. 48% HgJ₂; feste Lsgg. bei 0—20% HgCl₂; die Umwandlungstemp. von HgJ₂ sinkt auf 73°. — AgCl u. HgCl₂: Eutektikum bei 272° u. 16,5% AgCl. — HgJ₂ u. AgJ: das Zustandsdiagramm fällt mit dem STEGERS (Ztschr. f. physik. Ch. 43. 595; C. 1903. I. 1401) nicht ganz zusammen; der eutekt. Punkt wurde bei 245° u. 5,5% Ag₂J₂ gefunden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 83—106. St.-Petersburg, Inst. f. phys.-chem. Analyse.) BKM.

Tadashi Ishikawa, *Untersuchung des reziproken Salzpaars [K₂(NH₄)₂]—[SO₄,CrO₄] bei 25°*. Die Unters. nach den üblichen Methoden zeitigt folgende Ergebnisse: Zwei lückenlose Reihen von Mischkrystallen (A u. B) stehen jeweils im Gleichgewicht mit den fl. Lsgg. Bezeichnet man die mol. Zus. der fl. Phase mit der Formel 100 m H₂O · x(NH₄)₂ · (100-x)K₂ · y(SO₄) · (100-y)CrO₄ u. die der festen Phase mit x(NH₄)₂ · (100-x)K₂ · y(SO₄) · (100-y)CrO₄, so ergibt sich folgende tabellar. Zusammenstellung der gefundenen Werte:

Flüssige Phase			Feste Phase			
m	x	y	A		B	
			x	y	x	y
9,71	100,00	91,44	100,00	97,10	100,00	78,50
10,64	91,51	79,37	73,75	92,29	98,28	11,88
12,46	88,12	69,32	42,14	88,89	96,72	11,37
14,85	77,30	41,15	24,15	84,93	92,86	9,39
14,85	66,05	21,29	21,07	77,32	89,86	7,17
15,01	59,51	14,19	17,57	71,66	69,42	6,40
15,08	52,04	9,79	37,56	41,41	60,20	9,38
15,71	42,61	7,59	37,41	14,61	48,16	7,83
15,24	45,17	3,63	—	—	49,76	3,30
16,82	61,66	0,00	16,76	0,00	55,50	0,00

(Bull. Chem. Soc. Japan 1. 139—42.)

HEIMANN.

Enrico Carozzi, *Isomorphe Beziehungen zwischen den Doppelcyaniden K₂Zn(CN)₄ · K₂Cd(CN)₄ · K₂Hg(CN)₄*. Durch Mischen wss. Lsgg. der Komponenten werden Mischkrystalle von K₂Zn(CN)₄ u. K₂Cd(CN)₄, K₂Cd(CN)₄ u. K₂Hg(CN)₄, K₂Zn(CN)₄ u. K₂Hg(CN)₄ hergestellt, gut ausgebildete farblose Oktaeder, u. ihre DD. u. Brechungsindices n_D bei 25° bestimmt. In den beiden ersten Systemen ist die Mischbarkeit vollständig, im 3. besteht eine Mischungslücke bis 46,79% K₂Hg(CN)₄. Für die DD. u. Brechungsindices der einzelnen Salze bei 25° wurde gefunden:

	D. ²⁵	n _{T1}	n _D	n _{Li}
K ₂ Zn(CN) ₄	1,673	1,417	1,413	1,406
K ₂ Cd(CN) ₄	1,824	1,425	1,4213	1,415
K ₂ Hg(CN) ₄	2,438	1,461	1,458	1,451

(Gazz. chim. ital. 56. 180—86. Turin, R. Scuola Ingegneria.)

KRÜGER.

Martin Kilpatrick, jr., *Katalyse in Pufferlösungen*. Vf. studiert die katalyt. Zers. von Nitrosotriacetamin in Lsgg. von NaOH u. in alkal. Pufferlsgg. Es werden die Reaktionsgeschwindigkeiten u. deren Temp.-Koeffizienten von 20—80° bestimmt. Zugabe von Neutralsalzen ändert den Temp.-Koeffizienten nicht. Die Resultate stehen mit BRÖNSTEDS Ansicht über den sekundären kinet. Salzeffekt (Änderung der (OH)-Konz. durch Neutralsalzwirkg.) im Einklang. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2091—99. Baltimore, Maryland.)

FRANKENBURGER.

Alfred C. Robertson, *Beschleunigerwirkung bei der homogenen Katalyse*. III. Kobaltsalze als Aktivatoren bei der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd durch Kaliumdichromat. (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1300; C. 1925. II. 635.) Vf. schließt seinen Arbeiten über die katalyt. Einw. von Cu- u. Ferrisalzen auf

die Zers. von H_2O_2 eine Unters. der Aktivatorenwrkg. bei der katalyt. Zers. von H_2O_2 durch $K_2Cr_2O_7$ an. Von den, diesen Effekt hervorrufenden Salzen (Cu-, Ni-, Mn-, Ce- u. Co-Salze) wählt Vf. die Co-Salze zum Studium der Erscheinung. Es zeigt sich, daß die Aktivatorenwrkg. exponentiell mit der Menge des zugefügten $CoCl_2$ ansteigt. Eine Deutung des Vorgangs wird in einer Änderung des Weges der katalyt. verlaufenden Rk. gesehen. Eine nähere, durch spektroskop. Beobachtungen ergänzte Unters. erweist, daß das Co zu einer höherwertigen Verb. oxydiert wird, wobei die Konz. der Perchromsäure abnimmt. Eine Entscheidung, ob dabei 3- oder 4-wertiges Co gebildet wird, ist noch nicht zu erbringen. Die Aktivatorenwrkg. tritt, wie Absorptions- u. kinet. Messungen erweisen, nur bei einer bestimmten $[H^+]$ auf, was mit dem zur Deutung der Rk. angenommenen Mechanismus im Einklang steht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2072—82.) FRANKENBURGER.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

J. C. Slater, *Ein dynamisches Modell für komplexe Atome*. Vf. gibt im Anschluß an Ansichten von HUND u. anderen über komplexe Spektren, sowie von GOUDSMIT u. UHLENBECK über das spinnende Elektron ein Modell für komplexe Atome; der Inhalt der Ausführungen ist mathemat. Natur. (Physical Review [2] 28. 291—317. Harvard Univ.) FRANKENBURGER.

G. Breit, *Eine Anwendung von Paulis Koordinatenmethode auf Atome, die vier magnetische Teile besitzen*. Mathemat. Ausführungen über die magnet. quantenmäßigen Vorgänge in Atomen u. ihren Zusammenhang mit spektroskop. Messungen. (Physical Review [2] 28. 334—40. Washington, Carnegie Inst.) FRANKENBURGER.

T. Engset, *Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen*. Im Anschluß an die Schrödingersche Behandlung der Quantisierung als Eigenwertproblem (Ann. der Physik [4] 79. 361 [1926]) sucht Vf. mittels period. Raumfunktionen längs der Elektronenbahn Aufschluß über die Frequenzbedingung zu erhalten. (Ann. der Physik [4] 80. 823—28. Oslo.) LESZYNSKI.

M. W. Garrett, *Versuche über die angegebene Umwandlung von Quecksilber in Gold*. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 112. 391—406. — C. 1926. II. 1365.) LESZ.

Gilbert T. Morgan und **W. T. Astbury**, *Krystallstruktur und chemische Konstitution des basischen Berylliumacetats und seiner Homologen*. (Vgl. BRAGG u. MORGAN, Proc. Royal Soc. London Serie A. 104. 437; C. 1924. I. 415.) Die früheren Ergebnisse werden durch Röntgenunterss. des bas. Berylliumtrimethylacetats, des bas. Berylliumisobutyryls u. des bas. Beryllium-n-butyryls ergänzt. Die Darst. erfolgt nach der früher benutzten Methode durch Zusammenschmelzen der Säuren mit sorgfältig gereinigtem $Be(OH)_2$. Das Trimethylacetat bildet farblose bipyramide Krystalle, die bei 163° schmelzen. Das nach der Suspensionsmethode bestimmte spezif. Gewicht ist gleich 1,05. Als Dimensionen des nahezu orthorhomb. Elementarkörpers ergeben sich: $a = 19,3$; $b = 12,4$; $c = 35,4 \text{ \AA}$; $\beta = 91^\circ 21'$. Als Raumgruppen wären möglich C_3^4 u. C_2h^6 ; wenn die Molekel der des bas. Acetats (l. c.) analog sein soll, kommt nur die erstere in Frage. — Das Isobutyryl wurde in Form farbloser, bei $88\text{--}89^\circ$ schmelzender Krystalle erhalten. Das spezif. Gewicht wurde zu 1,14 bestimmt. Goniometr. u. Röntgenunterss. ergaben ein triklines Pinakoid. Beim Übergang vom Acetat oder Trimethylacetat zum Isobutyryl findet eine vollständige Veränderung des Krystalltyps statt. Bisher kann nichts über die Anordnung der Molekeln im Elementarkörper ausgesagt werden. — Das n-Butyryl bildet farblose Blättchen, die bei $25\text{--}27^\circ$ schmelzen u. daher der Unters. schwer zugänglich sind. Die Krystalle sind von niedriger Symmetrie, u. wahrscheinlich sind die Molekeln kristallograph. asymmetrisch. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 112. 441—48.) LESZYNSKI.

W. T. Astbury, *Die Struktur und der Isotrimorphismus der dreiwertigen Metallacetylacetone*. (Vgl. MORGAN, DREW u. BARKER, Journ. Chem. Soc. London 119.

1059; C. 1921. III. 1114.) Vf. gibt eine eingehende Röntgenanalyse der α -Acetylacetonate des Al, Cr, Mn, Co u. Ga, der β -Acetylacetonate des Sc, Ga u. In u. der γ -Acetylacetonate des Fe u. Ga. Diese wird durch Unterss. der Ätzfiguren, des pyroelektr. Verhaltens u. der opt. Aktivität ergänzt. Keine der drei Formen ist pseudo-hexagonal. Die Raumgruppe der α -Form ist C_{2h}^5 (4 Moll. im Elementarkörper), die der β -Form C_{2v}^7 (4 Moll.) u. die der γ -Form C_{2v}^9 (16 Moll. in Gruppen zu je 4). Die Dimensionen der Elementarkörper sind die folgenden:

α -Gruppe.	Al:	$a = 14,1$;	$b = 7,42$;	$c = 16,5 \text{ \AA}$.	$\beta = 98^\circ 54'$.	D. 1,27.
	Cr:	$a = 14,2$;	$b = 7,62$;	$c = 16,5 \text{ \AA}$.	$\beta = 99^\circ 8'$.	D. 1,34.
	Mn:	$a = 14,1$;	$b = 7,68$;	$c = 16,5 \text{ \AA}$.	$\beta = 99^\circ 24'$.	
	Co:	$a = 14,2$;	$b = 7,50$;	$c = 16,4 \text{ \AA}$.	$\beta = 99^\circ 38'$.	D. 1,43.
β -Gruppe.	Ga:	$a = 14,0$;	$b = 7,63$;	$c = 16,3 \text{ \AA}$.	$\beta = 99^\circ 12'$.	D. 1,42.
	Sc:	$a = 8,20$;	$b = 13,52$;	$c = 16,15 \text{ \AA}$.		
	Ga:	$a = 8,20$;	$b = 13,1$;	$c = 16,3 \text{ \AA}$.		D. 1,41.
γ -Gruppe.	In:	$a = 8,24$;	$b = 13,4$;	$c = 16,5 \text{ \AA}$.		D. 1,51.
	Fe:	$a = 15,74$;	$b = 13,68$;	$c = 33,0 \text{ \AA}$.		D. 1,33.
	Ga:	$a = 15,71$;	$b = 13,74$;	$c = 32,76 \text{ \AA}$.		

Die Verteilung der Moll. im Elementarkörper ist bei den 3 Formen ähnlich. Die α -Zelle ist eine monokline Verzerrung der β -Zelle, die als eine etwa vierfache Verkleinerung der γ -Zelle anzusehen ist. — G. T. Morgan weist in einem Anhang darauf hin, daß die Röntgenanalyse seine Anschauungen über die Struktur der Acetylacetonate (MORGAN u. MOSS, Journ. Chem. Soc. London 103. 81; C. 1914. I. 1249) bestätigt hat. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 112. 448—67.) LESZYNSKI.

S. C. Roy, *Über die Modifikation der Gesetze für die Ionenemission erhitzter Metalle auf Grund der Quantentheorie.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 50. 250; C. 1926. I. 304.) Vf. leitet statist. die Emissionsgesetze für Ionen u. Elektronen unter der Annahme ab, daß metall. Ionen oder Elektronen nahezu als Plancksche lineare Oszillatoren anzusehen sind, während sie sich nach dem Emissionsvorgang wie ein ideales Gas verhalten. Vf. gibt eine Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse über die Thermionen- u. die Photoelektronenemission. Die bei der Thermionenemission geleistete Arbeit ist eine Funktion des Atomvolumens. (Proc. Indian Assoc. Cultivation of Science 9. 61—81. 1924. Calcutta, Univ.) LESZYNSKI.

Joseph A. Becker, *Thermionen- und Adsorptionscharakteristik von auf Wolfram und oxydiertem Wolfram befindlichem Cäsium.* Vf. gibt Kurven für den Zusammenhang des log des Glühelektronenstroms, der pro qcm von einem W- oder oxydiertem W-Draht in Ggw. von Cs-Dampf verschiedenen Druckes emittiert wird, mit den Glühdrahttemp. Bei hohen Temp. ist das W nur z. T. mit adsorbiertem Cs bedeckt; bei tieferen Temp. ist eine zunehmende Cs-Menge adsorbiert, was die Austrittsarbeit der Elektronen verringert u. die Emission auf einen mehrtausendfachen Betrag erhöht. Dies gilt bis zu einer Temp., bei der das W von einer monomolekularen Cs-Schicht bedeckt ist u. die Austrittsarbeit einen Minimalwert besitzt; bei noch tieferen Temp. ist die Oberfläche mehr als völlig bedeckt, was erneute Zunahme der Austrittsarbeit u. Abnahme der Elektronenemission zur Folge hat. Die Emission positiver Ionen bleibt während des Absinkens der Temp. von hohen Werten bis zu einem niedrigen Schwellenwert konstant; von da ab fällt sie plötzlich ab, da die Adsorption des Cs mit weiter fallenden Temp. zunimmt. Bei Wiedererhöhung der Temp. stellt sich die Ionenemission wieder ein; diese Verhältnisse werden noch eingehend bzgl. Abhängigkeit vom Dampfdruck des Cs, Elektrodenpotential usw. geschildert. Vf. entwickelt ferner eine Methode zur Best. der adsorbierten Cs-Menge. Bei genügend hohen Temp. des Drahtes ist dessen Oberfläche rein; bei einer genügend tiefen Temp. bleibt jedes, auf den Draht treffendes Cs-Atom an demselben hängen, zum mindesten solange, bis die entsprechende Besetzungsdichte sich eingestellt hat. Das Prod. aus der pro Zeit-

einheit an den Draht gelangenden Cs-Menge (gemessen durch den positiven Ionenstrom) u. der bis zur Erreichung entsprechender Besetzung (optimaler Emissionsfähigkeit) verstreichenden Zeit ergibt die Zahl der dann auf dem Draht befindlichen Cs-Atome. Bei dazwischenliegenden Temp. ist nur ein Teil des Drahtes besetzt. So wird die adsorbierte Cs-Menge für verschiedene Temp., Elektrodenpotentiale u. Dampfdrucke bestimmt; bei optimaler Aktivität befinden sich $3,7 \cdot 10^{14}$ Cs-Atome auf 1 qcm der W-Oberfläche, was sehr nahe der Zahl der in einer einatomigen Schicht unterzubringenden Cs-Atome liegt, bedeutend jedoch unter der Zahl der derart unterzubringenden Cs-Ionen liegt. Die Adsorptions- u. Verdampfungscharakteristik wird mittels Kurven dargestellt. Cs vermag als Ion oder als Atom zu verdampfen: die Geschwindigkeit der Atomverdampfung hängt lediglich von der Temp. u. dem von Cs bedeckten Bruchteil der Oberfläche ab; sie steigt bei gegebener Temp. rasch mit der Größe dieses Bruchteils; die Ionen vermögen den Glühfaden nur dann stetig zu verlassen, wenn das äußere Potentialgefälle in diesem Sinne wirkt. Eine typ. isotherme Geschwindigkeitskurve der Ionenverdampfung steigt rasch mit dem von Cs bedeckten Oberflächenbruchteil, erreicht bei dessen Größe $\sim 0,01$ ein Maximum u. fällt dann mit weiterer Zunahme der bedeckten Oberfläche. Die Kurven zeigen ferner, daß die Austrittsarbeit der Ionen mit zunehmender Oberflächenbedeckung sich steigert, die Abtrennungsarbeit eines Atoms damit abnimmt. (Physical Review [2] 28. 341—61. New York, Bell Telephone Lab.)

FRANKENBURGER.

Robert L. Petry, *Emission sekundärer Elektronen an Wolfram, Kupfer und Gold*. Vf. bestimmt nach der in einer früheren Mitteilung beschriebenen Methode (Physical Review [2] 26. 346; C. 1926. I. 827) die Emission von Sekundärelektronen an W-, Cu- u. Au-Oberflächen, die von einem Elektronenstrom bombardiert werden; das Verhältnis J_1/J_2 des Sekundär- zum Primärstrom wird als Funktion der Geschwindigkeit der Primärelektronen gemessen. Die für dieses Verhältnis erreichten Maximalwerte sind: 1,45 für W bei 700 V, 1,32 für Cu bei 240 V, 1,14 für Au bei 330 V. Bei W traten „krit.“ Potentiale einigermaßen eindeutig bei 11,0, 17,1, 25,2, 29,3, 40,5, 46,0, 89,5 u. 271,5 V auf; die für Cu gültige Kurve zeigte bei 7,8, 12,6, 16,8, 19,5, 23,8, 39,0, 56,9 u. 73,5 V Knicke; die ersteren beiden sind durch sehr scharfe Minima markiert. Au zeigt bei 15,5, 21,0, 23,2, 31,5 u. 43,7 V krit. Potentiale. Ein Vergleich dieser Potentiale mit den Energieniveaus für die „weiche Röntgenstrahlung“ führt zu keinem definitiven Schluß auf den Zusammenhang beider Größen. (Physical Review [2] 28. 362—66. Salem, Virginia.)

FRANKENBURGER.

K. R. Ramanathan, *Die Polarisation der Resonanzstrahlung und die Dauer des angeregten Zustands*. Die von WOOD u. ELLET (Proc. Royal Soc, London 103. 396; C. 1923. III. 885) bestimmte Änderung des Polarisationszustandes der Resonanzstrahlung des Hg-Dampfes in schwachen magnet. Feldern wird mit Hilfe der Larmor-Präzession erklärt. Aus dem Abfall der Polarisation in einem magnet. Felde parallel zur Beobachtungsrichtung u. senkrecht zur Richtung des einfallenden Lichtstrahls läßt sich eine Lebensdauer des angeregten Zustands berechnen, die mit den Wienschen Bestst. in Übereinstimmung steht. Bei der Annahme einer endlichen Dauer des angeregten Zustandes läßt sich auch das Verhalten der Resonanzstrahlung des Hg-Dampfes in Mischungen mit anderen Gasen erklären. (Proc. Indian Assoc. Cultivation of Science 9. 93—102. 1924.)

LESZYNSKI.

Werner Kolhörster, *Bemerkungen zu der Arbeit von R. A. Millikan: Kurzwellige Strahlen kosmischen Ursprungs*. (Vgl. S. 1929.) Auf Grund einer eingehenden Kritik der zusammenfassenden Arbeit MILLIKANS (S. 163) kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Millikanstrahlung mit der längst bekannten Höhenstrahlung identisch ist. Die geringen period. Schwankungen sind MILLIKAN bisher entgangen. (Ann. der Physik [4] 80. 621—28.)

LESZYNSKI.

G. Hoffmann, *Registrierbeobachtungen der Höhenstrahlung im Meeresniveau*. (Vgl. Ztschr. f. Physik **36**. 251; C. 1926. I. 3300.) Mit der Apparatur des Vfs. ist es möglich, Ströme im Vakuum mit einem mittleren Fehler von $1 \cdot 10^{-10}$ Amp., Ionisationsströme mit einem solchen von $5 \cdot 10^{-10}$ Amp. zu messen. Bleiabsorptionsmessungen ergeben für die Radium C-Strahlung neben $\mu_1 = 0,530 \text{ cm}^{-1}$ eine 72-mal schwächere Strahlung $\mu_2 = 0,330 \text{ cm}^{-1}$. Es gelingt Vf., die Existenz einer durchdringenden Strahlung extremer Härte auch durch Bleiabsorptionsmessungen nachzuweisen. Von der im Beobachtungsraum vorhandenen durchdringenden Strahlung besitzen 95% das Durchdringungsvermögen der γ -Strahlung des RaC, 5% aber ein solches, das dem Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung entspricht. (Ann. der Physik [4] **80**. 779—807. Königsberg i. Pr., I. Physik. Inst.) LESZYNSKI.

Lise Meitner, *Neuere Arbeiten über die Streuung der α -Strahlen und den Aufbau der Atomkerne*. (Naturwissenschaften **14**. 863—69. Berlin-Dahlem.) FALKENTHAL.

W. Hardmeier, *Zur anomalen Zerstreung von α -Strahlen*. (Vgl. DEBYE u. HARDMEIER S. 981.) Durch eine genauere Berechnung liefert Vf. eine zweite Näherung zur Darst. der anomalen Zerstreung von α -Strahlen. Zur Wiedergabe der Ergebnisse von RUTHERFORD u. CHADWICK (Philos. Magazine [6] **50**. 889; C. 1926. I. 2168) für den Ablenkungswinkel 135° muß die Polarisierbarkeit des Al-Kernes kleiner als bisher angenommen werden, aber in Übereinstimmung mit der Theorie wieder in der Größenordnung des Kernvolumens. Nach der Theorie müßte für α -Teilchen mit konstanter großer Geschwindigkeit bei einem bestimmten Ablenkungswinkel das Verhältnis der mit u. der ohne Polarisationswrkg. berechneten α -Teilchenzahlen wieder zunehmen. (Physikal. Ztschr. **27**. 574—76. Zürich.) LESZYNSKI.

J. M. Nuttall und **E. J. Williams**, *Die bei der Streuung von X-Strahlen auftretenden β -Strahlen*. Vff. benutzen die Wilsonsche Nebelkammermethode zur Unters. der kurzen Bahns Spuren von β -Strahlen, die in einem an X-Strahlen durchdrungenen Gasraum auftreten u. mit den bei der Streuung der X-Strahlung auftretenden „Rückstoßelektronen“ zu identifizieren sind. Es werden homogene, durch Reflexion an einem Krystall monochromatisierte X-Strahlen verwandt u. etwa 300 stereoskop. Aufnahmen untersucht. Es werden die durch X-Strahlen der Wellenlängen 0,709 Å, 0,614 Å u. 0,545 Å in O_2 , N_2 u. Ar erzeugten β -Strahlbahnen mit den von X-Strahlen von 0,614 Å in H_2 u. von 0,57 Å u. 0,35 Å in *Luft* erzeugten verglichen. Die Verteilung der kurzen Bahnen in O_2 u. N_2 ist eine völlig gleichmäßige. Das Verhältnis N_R/N_P der Zahl der kurzen Bahnen zur Zahl der langen Bahnen muß nach der Quantentheorie der X-Strahlenstreuung gleich dem Verhältnis des Streuungskoeffizienten zum Absorptionskoeffizienten, multipliziert mit dem Bruchteil F der gestreuten Quanten sein, die groß genug sind, um eine Ablösung der streuenden Elektronen von ihren Mutteratomen zu bewirken. Dieser Bruchteil F wird auf Grund bestimmter Voraussetzungen berechnet u. dafür ein Ausdruck als Funktion der Bindungsenergie der Elektronen u. der Wellenlänge der Strahlung aufgestellt. Die so theoret. errechneten Werte von N_R/N_P stehen mit den dafür beobachteten, die von 0,029 (für Ar u. 0,545 Å) bis 3,5 (für H_2 u. 0,614 Å) variieren, in guter Übereinstimmung, was die Quantentheorie der Streuung der X-Strahlen aufs beste bestätigt u. erweist, daß die gesamte gestreute Strahlung dieser Theorie entsprechend sich verhält. (Philos. Magazine [7] **1**. 1217—35. Manchester, Univ.) FRANKENBURGER.

W. Linnik und **W. Laschkarew**, *Die Bestimmung des Brechungsindex der Röntgenstrahlen aus der Erscheinung der Totalreflexion*. Die Vff. geben eine Methode zur visuellen Beobachtung des Grenzwinkels der Totalreflexion von Röntgenstrahlen sowie die Konstruktion eines Totalreflektometers für Röntgenstrahlen an. Zur Reflexion u. Winkelbest. wurden geschliffene Platten aus Glas, Alaun, Stahl, Glimmer u. Quarz benutzt. (Ztschr. f. Physik **38**. 659—71. Kiew.) KYROPOULOS.

C. G. Darwin, *Über die Drehung der Polarisationssebene des Lichts durch Multiplettlinien*. Vf. bedient sich des Elektronkernmodells zur Darst. der magnet. Drehung der Polarisationssebene beim Durchgang des Lichts durch den Dampf einer Substanz mit einem Multiplettspektrum. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 112. 314—36.) LESZ.

A. L. Narayan und D. Gunnayya, *Infrarote Emission und Absorption des Kaliumdampfes*. (Vgl. Physical Review [2] 23. 46; C. 1924. I. 1633.) Für die Emissionsmessungen verwenden Vff. einen Steinsalzspektrographen, ein lineares Thermoelement u. ein Paschengalvanometer. Als Lichtquelle dient der Bogen zwischen einem wassergekühlten Kohlestab u. einer Cu-Platte, die eine Vertiefung zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz enthält. Vff. finden 11 K-Linien zwischen $3,67 \mu$ u. $0,96 \mu$, darunter die bisher nur von MOLL gefundene Linie $2p - 3s$ ($\lambda = 3,67 \mu$) u. die bisher nur von PASCHEN gefundene Linie $2s - 3p$ ($\lambda = 2,72 \mu$), ferner eine bisher unbekannt schwache Linie $\lambda = 1,19 \mu$. — Die Methode der Absorptionsmessung ist dieselbe, die für die Messungen im Sichtbaren u. Ultraviolett verwendet wurde (l. c.). Die Unters. werden durch photograph. Aufnahmen auf Pinacyanolplatten ergänzt. Es ergibt sich einwandfrei, daß die zur Umkehrung der Linien erforderlichen Temp. für die Haupt-, die diffusen, die scharfen u. die Bergmannserien in der genannten Reihenfolge wachsen. Vom nichtleuchtenden Dampf wird keine selektive Absorption ausgeübt. Auf die Bedeutung dieses Befundes für die Theorie der Temp.-Strahlung u. des Ursprungs der Spektrallinien wird hingewiesen. (Proc. Indian Assoc. Cultivation of Science 9. 1—14. 1924. Vizianagram.) LESZYNSKI.

A. L. Narayan und G. Subrahmanyam, *Absorption des elektrisch zur Lumineszenz angeregten Kaliumdampfes*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. beobachten die Absorption des K-Dampfes bei 350° . Hierbei läßt sich die sonst nur bei sehr hohen Temp. auftretende Bergmannserie messen. Es kann festgestellt werden, daß die zur Anregung der Haupt-, der diffusen, der scharfen u. der Bergmannserien erforderlichen Energien in der angegebenen Reihenfolge größer werden. Dies Ergebnis sowie das der vorstehenden Arbeit lassen es als sicher erscheinen, daß die Hypothese SEELIGERS unhaltbar ist. (Proc. Indian Assoc. Cultivation of Science 9. 15—18. 1924. Vizianagram.) LESZ.

W. Jevons, *Das kurzwelligere Cyan-Bandensystem in der im aktiven Stickstoff auftretenden Form*. Vf. gibt Ausmessungen von Gitteraufnahmen der Gruppe bei $\lambda = 3590$ ($\Delta n = -1$) des Cyanbandensystems, das bei Ggw. organ. Verb. im Nachleuchten des akt. Stickstoffs zu beobachten ist. Die gefundenen Linien werden mit den CN-Bogenlinien verglichen. Die Abweichungen sind bei der betrachteten Gruppe größer als bei den Gruppen bei $\lambda = 4216$ u. $\lambda = 3883$. Die meisten Linien sind beiden Spektren gemeinsam, doch ist die Intensitätsverteilung eine andere. Einzelne Linien des Bogenspektrums fehlen im Spektrum des Nachleuchtens, ebenso fehlen einzelne Linien des letzteren im Bogenspektrum. Zur Erklärung der Abweichungen kann angenommen werden, daß das Nachleuchten Linien mit hohen m -Werten nicht zur Entkommen läßt, aber hohe n -Banden begünstigt. Ein Vergleich der „Schwanz“-Banden bei $\lambda = 3883$ zeigt ein ähnliches Bild. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 112. 407—41. Woolwich, Artillery Coll.) LESZYNSKI.

J. C. Kamesvara Rao, *Die Opaleszenz binärer flüssiger Gemische*. (Vgl. Physical Review [2] 22. 78; C. 1924. I. 282.) Es werden Messungen der Intensität des gestreuten Lichts für Toluol-Essigsäure-Gemische bei Zimmertemp. u. für Methylalkohol-Schwefelkohlenstoff-Gemische bei Temp. von $8-60^\circ$ gegeben. Für beide Fl.-Paare wird der Polarisationszustand des gestreuten Lichts untersucht. Besonders instruktiv sind die Ergebnisse für das zweite Paar. Für jede Temp. ist die Intensität bei einer bestimmten Konz. ein Maximum; besonders ausgeprägt ist für die Vers.-Reihe bei der krit. Temp. das Maximum bei der krit. Konz. Ebenso existiert für jede Temp. eine Konz., für die der Polarisationsgrad ein Maximum ist; dies ist wieder am schärfsten ausgeprägt bei der krit. Temp., wo bei der krit. Konz. die Polarisation vollständig ist. — Im theoret.

Teil gibt Vf. auf Grund der Lorentz'schen Arbeiten eine Ableitung der Formeln von RAMAN u. RAMANATHAN (Philos. Magazine [6] 46. 213; C. 1923. III. 1300). — 1. ohne Annahme einer Molekularstruktur, — 2. bei Annahme isotroper Molekeln u. — 3. bei Annahme anisotroper Molekeln. Ein Vergleich ergibt eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment. (Proc. Indian Assoc. Cultivation of Science 9. 19—60. 1924. Univ. of Calcutta.)

LESZYNSKI.

Otto Wiener, *Schließt das Mißlingen des Röntgennachweises von kristallinem Bau das Vorhandensein echter Doppelbrechung aus?* Vf. glaubt, daß man obige Frage mit Nein beantworten muß. Bei einer geringen Verlagerung der Bausteine eines Stoffes, die durch Röntgenbeugung nicht nachweisbar ist, kann schon *Doppelbrechung* beobachtet werden, weil bei der Röntgenunters. nur die verhältnismäßige Längenänderung in Betracht kommt, während selbst eine an sich sehr kleine Doppelbrechung durch die Länge der benutzten Schicht nachweisbar werden kann. (Kolloidchem. Beihefte 23. 198—200.)

WURSTER.

Robert Stadler, *Über die Phosphorescenzregung durch mittelschnelle Kathodenstrahlen*. Die Kathodenstrahlung wird in einer Glühkathodenröhre mit Al-Fenster erzeugt. Die Spannung beträgt meist 35000 Volt. Der Phosphor befindet sich in $\frac{1}{2}$ —1 cm Abstand vom Fenster, wird in horizontaler Lage beobachtet u. kann zum Vergleich mit dem Licht einer Eisenbogen- oder Hg-Lampe angeregt werden. Ein Vergleich der Emission bei Erregung mit Kathodenstrahlen u. mit Licht bestätigt die Befunde von LENARD u. KLATT (Ann. der Physik 15. 476; C. 1904. II. 1692) u. führt zu dem neuen Ergebnis, daß Kältebanden, das sind solche, deren oberer *m*-Zustand unter oder bei Zimmertemp. erreicht ist (z. B. $CaBi\gamma$, $CaNi\beta$, $CaMn\beta$, $BaCu\alpha$), bei gewöhnlicher Temp. bei Erregung durch Kathodenstrahlen noch aufspeichern können. Es speichern also bei Kathodenstrahlerregung Zentren auf, bei denen infolge der therm. Bewegung ein auch nur kurzes Festhalten eines durch lichtelektr. Effekt freigewordenen Elektrons unmöglich ist. Vf. kann dieselbe Erregung auch bei intensiver Bestrahlung mit Al- u. Zn-Funkenlicht beobachten. Aus dem Verh. der Kältebanden ist zu schließen, daß *d*-Zentren, deren oberer *m*-Zustand nicht bei allzu hoher Temp. liegt, in diesem Zustand nicht ohne weiteres als zerfallen anzusehen sind, sie brauchen nur die Erregungsfähigkeit durch relativ langwelliges Licht verloren zu haben. Das *m*-Leuchten aller Banden tritt bei Kathodenstrahlen von tiefer bis zu hoher Temp. auf. Bei den *Sulfidphosphoren* verschwindet es nahezu gleichzeitig in der Nähe der Rotglut. Die durch Kathodenstrahlen an $CaSBi\alpha$ erregte Lichtsumme ist kleiner als die durch Licht erregte. Der Fehlbetrag ist weder durch Auslöschwrkg. noch durch Hitze austreiben des Phosphors zu erklären. Die Zentrentemp. bleibt, wie durch ein opt. Verf. festgestellt werden kann, während der Kathodenbestrahlung unverändert. Die Auslöschung ist als „Tilgung“ anzusehen. Eine Verfolgung des *u*-Prozesses, der sich in seiner Dauer u. Intensität als temperaturabhängig erweist, ergibt eine völlige Gleichheit des durch kurzwelliges Licht u. durch Kathodenstrahlen angeregten kurzen Leuchtens. Die *d*- u. die *u*-Zentren erweisen sich als völlig ident. Der *u*-Prozeß besteht danach in der fortwährenden Erregung u. Abklingung der *d*-Zentren. Er entspricht einer Tilgung mit Lichtemission, u. der Fehlbetrag der Kathodenstrahllichtsumme rührt daher, daß der schnell verlaufende *u*-Prozeß nicht mitzumessen ist. Dieselbe leuchtende Tilgung wird bei Erregung mit kurzwelligem Licht beobachtet. Widersprechende frühere Messungen sind auf einen *Oxyd*gehalt der Sulfidphosphore zurückzuführen. Da die Sekundärstrahlung unabhängig von der Temp. ist, muß dies auch das Lichtsummenverhältnis L_k/L_λ sein. L_k/L_λ schwankt für verschiedene $CaSBi\alpha$ -Präparate von 0,74—0,85, ist aber unabhängig von der Intensität der Kathodenstrahlen. Unabhängig von der Zentrengröße wird stets derselbe Bruchteil getilgt. Das Verhältnis der Leuchtintensitäten bei gewöhnlicher u. hoher Temp. nähert sich bei Lichterregung mit abnehmender Wellenlänge dem für Kathodenstrahlen gefundenen Wert. Die Phosphorzentren besitzen

eine auffallend große chem. Beständigkeit, die von der Größe der Zentren abhängig ist. (Ann. der Physik [4] 80. 741—78. Heidelberg, Radiolog. Inst., Univ.) LESZ.

Jerzy Stalony-Dobrzański, *Über die Scintillationen des Zinksulfids*. Die Dauer des durch α -Strahlen auf ZnS erzeugten Lichtblitzes wurde nach der Methode von WOOD (Philos. Magazine [6] 10. 427; C. 1905. II. 1315) u. nach zwei vom Vf. neu beschriebenen Methoden gemessen u. je nach der Methode zu $> 1/200$, $> 1/20$ u. $1/6$ Sek. ermittelt; der von WOOD angegebene Wert von $1/20000$ Sek. soll viel zu klein sein. Mit Hilfe eines vom Vf. konstruierten Phosphoroskops wurde das Phosphoreszenzspektrum des ZnS beobachtet u. eine weitgehende Analogie mit dem Spektrum der α -Lumineszenz desselben ZnS festgestellt. Da auch die Dauer der Photo- u. α -Lumineszenz ungefähr dieselbe ist, so können nach dem Vf. diese beiden Prozesse als ident. angesehen werden. (Roczniki Chemji 5. 193—213. 1925. Warschau, Polytechnikum.) ANDRUSSOW.

Stanislaus Loria, *Zur Frage nach der Abhängigkeit der sensibilisierten Fluoreszenz vom Zusatz der Gase*. (Vgl. DONAT, Ztschr. f. Physik 29. 345; C. 1925. I. 617 u. Physical Review [2] 26. 573; C. 1926. I. 1942.) Die Resultate beider Unters. werden miteinander verglichen u. mit Hinblick auf eine von FRANCK geäußerte Vermutung darauf hingewiesen, daß die Verschiedenheit nicht auf Verunreinigung durch freigewordene Gasreste beim Abschmelzen des Versuchsrohrs beruhen kann, da die Verss. wie bei DONAT mit nichtabgeschmolzenen Quarzrohren ausgeführt wurden. (Ztschr. f. Physik 38. 672—74. Lemberg.) KYROPOULOS.

W. Lewschin, *Erscheinung der polarisierten Fluoreszenz von Farbstoffen in kolloiden Lösungsmitteln*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 177—83. — C. 1926. I. 840.) BIKERMAN.

Franco Rasetti, *Über den Dopplereffekt bei der sensibilisierten Fluoreszenz* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 4. 133—37. — C. 1926. II. 1374.) KRÜGER.

M. Padoa und Nerina Vita, *Über die Ausbeute photochemischer Reaktionen mit zusammengesetztem Licht*. II. (I. vgl. Gazz. chim. ital. 54. 147; C. 1924. I. 1000.) Bei der photochem. HCl-B. ist weißes Licht dem durch ein Prisma dispergierten erheblich überlegen; Verhältnis der Wrkkg. weiß/Spektrum im Mittel = 1,66; bei Einw. des durch Filter getrennten blauen u. violetten Lichtes ist weiß/(blau + violett) = ca. 1,62. — Vff. bestimmen die Zeiten, in denen weißes Licht u. die Summe von grünem, blauem u. violetttem Licht die gleiche Schwärzung von photograph. Papieren u. Platten hervorruft, wenn das farbige Licht nacheinander u. mit einer seinem Anteil am weißen Licht entsprechenden Intensität einwirkt. Bei Auskopierpapieren (AgCl-Gelatinepapier, selbsttonendes Celloidinpapier S a t r a p i d, Ag-Citratgelatinepapier Aristob a y e r) ist die Wrkkg. des weißen Lichts größer bezw. kleiner als diejenige der Summe des farbigen Lichts, je nach dem letzteres in der Reihenfolge grün, blau, violett oder umgekehrt einwirkt. Bei Entwicklungspapieren (AgBr-Papier) u. gewöhnlichen u. mit Eosin, Rose Bengale u. Acridingelb sensibilisierten Platten ist bei langer Belichtung die Summe des durch Filter erhaltenen Blau, Grün u. Violett — unabhängig von der Reihenfolge — dem weißen Licht stark unterlegen; Vergleich der Wrkkg. des weißen Lichts u. des Spektrums bei kurzen Belichtungen ergibt dagegen ein ähnliches Verh. wie bei den Auskopierpapieren. Vff. nehmen an, daß für monochromat. Licht Ausbeute u. Aktivierungsmechanismus der photochem. umwandelbaren Molekeln anders ist, als für weißes Licht. (Gazz. chim. ital. 56. 164—74. Parma, Univ.) KRÜGER.

M. Padoa und Nerina Vita, *Über die Ausbeute photochemischer Reaktionen mit zusammengesetztem Licht gegenüber der Ausbeute mit den Lichtkomponenten*. III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Einw. von Br_2 auf Zimtsäure in Chlf. u. CCl_4 in weißem, blauem, grünem u. rotem + violetttem Licht. Fast das ganze Spektrum ist aktiv, es treten Induktionsperioden auf, deren Dauer von der Wellenlänge abhängt; photochem. Wrkkg. ist nicht durchweg der Lichtintensität proportional. Vff. bestimmen die Ausbeute, wenn 1. die mit derselben Lichtquelle durch verschiedene Filter erhaltenen

Lichtarten gleichzeitig in gleicher Entfernung solange auf verschiedene Teile der Lsg. wirken, bis in allen die gleiche Konzentrationsänderung eingetreten ist, 2. wenn eine Hälfte der Lsg. mit weißem Licht, die andere nacheinander mit blauem, grünem u. rotem + violettem Licht solange belichtet wird, daß der Gesamteffekt derselbe ist wie bei weißem Licht u. die Einwirkungsdauer jeder Komponente ihrem Anteil am weißen Licht entspricht, 3. wenn die Entfernungen so gewählt werden, daß durch die verschiedenen Lichtarten in gleichen Zeiten die gleiche Menge Zimtsäure umgesetzt wird. Beim 1. Verf. beträgt das Verhältnis $x = \text{Summe der Wrkgg. des farbigen Lichtes/Wrkg. des weißen Lichtes}$ 1,74 in Chlf. u. 1,89 in CCl_4 , beim 2. Verf. 2,84 bzw. 3,74, wenn das farbige Licht in der Reihenfolge violett-blau-grün einwirkte, bei der umgekehrten Reihenfolge in beiden Lösungsm. 2,33; beim 3. Verf. ist $x = 3,20$ bzw. 1,78. Weißes Licht, das eine verd. wss. NiSO_4 -Lsg. passiert hat, die ca. 55% der Strahlungsenergie absorbiert, übt auf die Bromierung in Chlf. die gleiche Wrkg. wie das unfiltrierte Licht. Hinter einem Blaufilter (ammoniakal. CuSO_4 -Lsg., die 47% der Strahlungsenergie absorbiert) wird aus HJ 1,25% J_2 mehr gebildet als im weißen Licht, mit verdünnteren u. konzentrierteren CuSO_4 -Lsgg. ist die Ausbeute schlechter. (Gazz. chim. ital. 56. 375—88. Parma, Univ.) KRÜGER.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

B. N. Chuckerbutti, Über die bei den „Nobilischen Ringen“ auftretenden Farben. Auf einer mit dem einen Pol einer Batterie verbundenen, horizontal in einer Elektrolytlsg. befindlichen Platte aus Pt oder einem anderen Metall bilden sich, wenn ca. 1 mm von ihr sich das Ende eines mit dem anderen Pol verbundenen Pt-Drahtes befindet, bei Verwendung hinreichend starker Ströme prachtvoll gefärbte Ringe (POGGENDORFS Ann. 40. 421 [1827]). Vf. verwendet Platten aus *Messing*, *Ag*, *Cu* u. *Al* in gesätt. Lsgg. von CuSO_4 , PbSO_4 u. MnSO_4 . Mit etwa 2 Ampere sind die Ringe nach etwa 15 sec. vollständig ausgebildet. Durch photograph. Aufnahmen kann die komplementäre Natur des gestreuten u. reflektierten Lichts gezeigt werden. Hieraus kann geschlossen werden, daß das Auftreten der Farben eine Folge der körnigen Struktur ist, die durch die Elektrolyse zustande kommt. (Proc. Indian Assoc. Cultivation of Science 9. 83—91. Calcutta, Univ.) LESZYNSKI.

Annemarie Katsch, Bemerkung zu der Arbeit des Herrn H. Rothe: „Austrittsarbeit bei Oxydkathoden.“ Vf. bemerkt zur Arbeit von ROTHE (S. 1832), daß auch nach ihren eigenen Feststellungen der Gitterstrom bei Oxydkathodenröhren erst im Gebiet positiver Gitterspannungen einsetzt, was auf die Größe der Austrittsgeschwindigkeiten bei Oxydkathoden (im Gegensatz z. B. zu W-Kathoden) u. Raumladungserscheinungen zurückzuführen ist. Bei besonders hoch entgastem Oxydkathodenröhren setzt nach neueren Verss. der Vf. der Gitterstrom jedoch schon bei negativer Gitterspannung ein, was besagt, daß der Effekt vom Entgasungszustand der Oxydkathoden abhängt. Entsprechende Kurven für weitgehend entgaste Röhren werden wiedergegeben. (Ztschr. f. Physik 38. 407—09. Berlin, Dr. ERICH F. HUTH G. m. b. H.) FRBU.

H. Rothe, Erwiderung auf die Bemerkung von Fr. A. Katsch. Vf. wendet sich gegen die Darlegungen von KATSCH (vorst. Ref.), indem er darauf hinweist, daß das Einsetzen des Gitterstromes vom Kontaktpotential zwischen Kathode u. Gitteranode in erster Linie abhängt u. daß dieses Kontaktpotential durch die Entgasung der Röhre — soweit eine solche möglich ist — nur wenig bzgl. der Kathode verändert wird. Hingegen wird durch Zerstäubung des Oxyds u. Niederschlagen desselben auf der Gitteranode deren Oberflächenbeschaffenheit u. damit das Kontaktpotential wesentlich verändert; dies ist jedoch als ein mit der weitgehenden Entgasung verknüpfter Nebeneffekt zu betrachten, der mit den spezif. Eigenschaften der Oxydkathodenröhre nichts zu tun hat. (Ztschr. f. Physik 38. 410. Dresden.) FRANKENBURGER.

A. L. Mc Aulay und **F. P. Bowden**, *Einige Versuche über die Überspannung von Wasserstoff an einer Quecksilberkathode und eine Diskussion über deren Bedeutung für gegenwärtige Theorien*. Vff. weisen nach, daß die an einer Hg-Kathode auftretende Überspannung bei Verwendung eines Säure u. Metallsalz (Zn- oder Hg-Sulfat) enthaltenden Elektrolyten von der Gesamtstromstärke unabhängig ist; vielmehr bleibt sie über weite Bereiche derselben konstant, solange der durch H-Ionen transportierte Strom konstant bleibt. Hat sich einmal die Überspannung ausgebildet (vgl. S. 711), so werden sowohl H₂ als auch das Metall bei dem für den H₂ charakterist. hohen Potential abgeschieden, gleichgültig, welchen Wert das reversible Potential des Metalls aufweist. Vff. diskutieren 4 Theorien über das Zustandekommen der Überspannung im Hinblick auf diese u. andere Verss. Es zeigt sich, daß letztere stark gegen die Annahme eines Zusammenhangs der Überspannung mit der B. einer Zwischenschicht von hohem Ohmschen Widerstand sprechen, sowie auch gegen die Annahme, daß die Überspannung durch die Anstauung eines Prod. an der Kathode veranlaßt wird, das sich infolge der Langsamkeit des Prozesses $[2H^+ + 2 \text{Elektronen} \rightarrow H_2\text{-Gas}]$ anreichert. Es wird darauf hingewiesen, daß eine Vereinigung der Theorie, welche die B. einer akt. Haut von H₂ oder eines Hydrids, deren freie Energie die Spannungserhöhung veranlaßt, mit der weiteren Annahme, daß eine Spannungssteigerung zur Desorption dieser Haut erforderlich ist, am besten den experimentellen Tatsachen gerecht wird. (Philos. Magazine [7] 1. 1282—85. Tasmania, Univ.) **FRANKENBURG.**

N. R. Dhar, *Dissoziationskonstanten schwacher Säuren und Basen aus Löslichkeitsmessungen*. (Vgl. DALLÄ u. DHAR, Journ. Chem. Soc. London 107. 824 [1915].) Besprechung älterer Arbeiten anderer Autoren über Erhöhung der Löslichkeit von Basen, wie Mg(OH)₂, Zn(OH)₂ u. Ca(OH)₂ in Ammonsalzlsgg. u. schwacher Säuren, wie Zimtsäure, Benzoesäure, CO₂ in den wss. Na-Salzlsgg. schwacher Säuren. Vf. berechnet die K. elektr. schwacher Säuren nach einer einfachen Gleichung auf Grund von Löslichkeitsmessungen. Solche an *Borsäure* u. *Arseniger Säure* ausgeführt ergaben, daß beide Säuren in den Lsgg. der Na-Salze schwacher Säuren stärker l. sind als in W. Unter Benützung dieser Werte wurden die Dissoziationskonstante der *Benzoesäure*, *Salicylsäure*, *Essigsäure* u. *Buttersäure* berechnet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 323—31. Allahabad [Indien] Univ.) **DERSIN.**

J. N. Brønsted und **N. J. Brumbaugh**, *Aktivitätskoeffizienten dreiwertiger Ionen in sehr verdünnten Lösungen*. (Vgl. BRÖNSTED, S. 969.) Vff. bestimmen die Löslichkeit *s* von *Luteocobaltihexacyanokobaltiat*, $Co(NH_3)_6Co(CN)_6$, in W. u. 0—0,02-mol. NaCl-Lsgg. bei 18°. NaCl erhöht *s* sehr stark. Wird $\log s$ gegen $\sqrt{\mu}$ (μ = Ionenstärke) aufgetragen, so entsteht bis $\sqrt{\mu} = 0,07$ eine vollkommene Gerade, aus deren Richtung folgt: $-\log f_3 = 0,46 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{\mu}$ (f_3 = Aktivitätskoeffizient eines dreiwertigen Ions), in guter Übereinstimmung mit der theoret. Formel von DEBYE u. HÜCKEL. Die Löslichkeit von $Co(NH_3)_6Co(CN)_6$ in W. beträgt $1,375 \cdot 10^{-5}$ Mol/l (18°), der Aktivitätskoeffizient der gesätt. wss. Lsg. 0,90. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2015—20. Kopenhagen, Polytechn. Inst.) **KRÜGER.**

M. Rabinowitsch, *Die elektrische Leitfähigkeit einer Reihe individueller organischer Verbindungen und einiger Elemente im festen und flüssigen Zustande*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 230—39. — C. 1926. I. 2540.) **BIKERMAN.**

Fritz Ribbeck, *Über die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Nickelstähle von Zusammensetzung, Temperatur und Wärmebehandlung*. Vf. stellt in einer Tabelle die wichtigsten früheren Messungen des spezif. Widerstandes der Ni-Stähle bei 20° zusammen. Die eigenen Verss. betreffen die Abhängigkeit des Widerstandes vom Ni-Gehalt, von 5 zu 5% steigend u. über einen größeren Temp.-Bereich nach vorangehender gleichartiger Wärmebehandlung. Weiter wurde der Einfluß der Behandlung mit fl. Luft u. des Abschreckens von 900° sowie darauffolgenden Anlassens

auf verschiedene Temp. untersucht. Der C-Gehalt der untersuchten Proben wurde möglichst zwischen 0,06 u. 0,12% gehalten, da Messungen an Proben höheren C-Gehalts sich nicht in die Reihe einordnen, C also einen besonderen Einfluß ausübt. Die Messungen umfassen den ganzen Konzentrationsbereich von reinem Fe zu reinem Ni u. wurden mittels der Kompensationsmethode ausgeführt. Die Probestücke hatten eine Länge von ca. 10 cm u. einen Querschnitt von 0,3—0,4 qcm. Anordnung u. Heizöfen im Original genau beschrieben. In der vorliegenden Arbeit werden nur die Messungsergebnisse an reinem Fe u. Ni veröffentlicht u. mit denen früherer Beobachter verglichen. Zur Elimination des Einflusses der Reste von Verunreinigungen bedient sich Vf. des Benedicksschen Additivitätsgesetzes. Der Untersuchungsbereich umfaßte bei Fe 0—1000°, bei Ni reichte er bis 500°. Der Wert bei 20° für reines Fe stimmt gut mit dem von GÜMLICH gefundenen überein. Für das namentlich gasförmige Verunreinigungen wesentlich zäher festhaltende Ni wurde ein Wert gefunden, der etwa in der Mitte der früher gefundenen liegt u. mangels Kenntnis des Einflusses der Verunreinigungen die Berechnung des Widerstandes für reines Ni nicht zuläßt. (Ztschr. f. Physik. 38. 772—87. Essen, Krupp Vers.-Anst.)

KYROPOULOS.

A. Michels und **P. Geels**, *Druckeinfluß auf die elektrische Leitfähigkeit von Platin*. Vf. wiederholten die Messungen des Druckeinflusses auf die elektr. Leitfähigkeit von Pt, zwecks Verbesserung der Temperaturmessungen bei Isothermenbestimmungen. Die Meßresultate zeigen eine große Abweichung von den bisher veröffentlichten, insofern als die Druckkoeffizienten stärker mit dem Druck variieren. Außerdem ist bei den niedrigsten Drucken der Koeffizient viel stärker abhängig von der Temp. Vf. führen diese Abweichungen darauf zurück, daß alle früheren Beobachter mit größeren Druckintervallen arbeiteten. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 578—84.)

K. WOLF.

W. J. de Haas und **G. J. Sizoo**, *Weitere Messungen über die magnetische Störung der Supraleitung bei Zinn und Quecksilber*. Vf. teilen die Ergebnisse weiterer Vers. mit, die als Ergänzung der bereits veröffentlichten (vgl. DE HAAS, SIZOO u. KAMERLINGH ONNES, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 1321; C. 1926. I. 2440) u. als Bestätigung der Erklärung der Diskontinuitäten zu betrachten sind. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 617—33. Leiden.)

K. WOLF.

Walther Meissner, *Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium*. II. *Widerstand von Gold, Zink, Cadmium, Platin, Nickel, Eisen und Silber bis herab zu 1,3° abs.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 26. 689; C. 1926. I. 806.) Die Unterss. galten wie die früheren vor allem der Feststellung evtl. auftretender Supraleitfähigkeit. Diese wurde bei keinem der untersuchten Metalle beobachtet, trotzdem die benutzten Einkristalle oder Drähte wesentlich reiner waren, als die im Leidener Laboratorium untersuchten. Benutzung von Einkristallen scheint die Supraleitfähigkeit demnach nicht zu begünstigen. Jede mechan. Beanspruchung bei der Herst. der Einkristalle wurde sorgfältig vermieden; ein ringförmig zusammengebogener Au-Einkristall zeigte kaum verschiedenen Widerstand vom ungebogenen. Bei allen untersuchten Metallen konnte noch im Temp.-Gebiet des fl. He eine Widerstandsänderung mit der Temp. festgestellt werden, deren Größenordnung darauf hinweist, daß dort noch normaler Widerstandsverlauf herrscht, u. man sich nicht in der Nähe der Supraleitfähigkeit befindet. Ein Maximum des Verhältnisses der spezif. Widerstände \parallel u. \perp zur Krystallachse wurde weder bei Zn noch bei Cd gefunden; über sein Vorhandensein endgültig zu entscheiden, reichte die Meßgenauigkeit nicht aus. (Ztschr. f. Physik 38. 647—58. Charlottenburg.) KYR.

K. S. Krishnan, *Sind Gasmolekeln in einem magnetischen Feld orientiert?* Vf. untersucht im Hinblick auf die Arbeit von GLASER (Ann. der Physik [4] 75. 459; C. 1925. I. 626) die Frage, ob die Gasmolekeln bei niedrigen Drucken im Magnetfeld orientiert sind, indem er mittels Interferenzmessungen die in einem solchen Falle zu

erwartende Doppelbrechung nachzuweisen sucht; das Ergebnis dieser Experimente ist negativ. Ebenso weist die Depolarisation des seitlich abgelenkten Lichtes unter der Einw. des Feldes keine Änderung auf. Nach der „Orientierungstheorie“ wären Effekte zu erwarten, die groß genug wären, um beobachtbar zu sein. Vf. schließt daraus, daß unter den von GLASER erwähnten Bedingungen keine Orientierung der Gasmolekeln im Magnetfeld eintritt u. die Erklärung der von GLASER beobachteten Anomalien der diamagnet. Suszeptibilitäten in anderer Weise zu geben ist. (Proc. Indian Assoc. Cultivation of Science 10. 35—44.) FRANKENBURGER.

W. Mitajew, *Der Einfluß des konstanten Magnetfeldes auf die Magnetspektren*. Unterss. ARKADIEWS (Ann. der Physik [4] 45. 133 [1914]) u. anderer zeigten, daß die Permeabilität eines Ferromagnetikums wie Fe oder Ni bei Einw. eines hochfrequenten Feldes im Bereiche einiger bestimmten Frequenzen einen anormalen Verlauf zeigt, der sich nach ARKADIEW als Resonanzerscheinung der Elementarmagnete darstellen läßt. Hierbei tritt in der Formel für die Schwingungsdauer der Eigenperiode das innere magnet. Feld als Direktionskraft auf. Bei Einfluß eines konstanten Magnetfeldes auf das innere Feld kann sich dieses ändern, damit die Schwingungsdauer u. es kann eine Verschiebung der Banden der magnet. Permeabilität eintreten. Vf. hat dies experimentell an verschiedenen Eisendrähten untersucht. Das konstante Magnetfeld bis zu 600 Gauss verminderte die Permeabilität im Bereich von $h = 55$ —114 m. Relative Höhe u. Lage des Maximums ändern sich nicht. (Ztschr. f. Physik 38. 716—26. Moskau.) KYROPOULOS.

A. Magnus und A. Hodler, *Messungen der spezifischen Wärme des Silbers und des Diamanten im Gebiete hoher Temperaturen*. Mit dem früher (MAGNUS, Ann. der Physik [4] 70. 305; C. 1923. I. 183) beschriebenen Kupfercalorimeter wird die mittlere spezif. Wärme des Ag u. des Diamanten zwischen Zimmertemp. u. 500 bzw. 900° bestimmt. Die wahre Atomwärme des Ag ist durch die Formel:

$$C_p = 6,047 + 7,49 \cdot 10^{-4} t + 7,12 \cdot 10^{-7} t^2$$

darstellbar, die des Diamanten durch die Formel:

$$C_p = 1,2529 + 10,194 \cdot 10^{-3} t + 8,4315 \cdot 10^{-6} t^2 + 2,6432 \cdot 10^{-9} t^3 - 0,595 \cdot 10^{-12} t^4.$$

Die Red. auf C_v führt für die Temp.-Abhängigkeit zu einer Debyefunktion mit $\Theta_{Ag} = 1909$ im Hauptmeßgebiet; für höhere Temp. ergeben sich höhere Θ -Werte als für tiefere Temp. Ebenso sind die nach der Bornschen Theorie berechneten Θ -Werte nicht konstant, weshalb die Berechnung der Elastizitätskonstanten kein zuverlässiges Resultat ergab. (Ann. der Physik [4] 80. 808—22. Frankfurt a. M., Inst. f. physik. Chemie.) LESZYNSKI.

Gustav F. Hüttig und Hermann Wehling, *Zur Kenntnis der spezifischen Wärmen homogener Phasen, an deren Aufbau Wasser beteiligt ist*. I. Mitt. *Experimentelle Anordnung. Die Systeme des Wassers mit Lithiumbromid, Rohrzucker und Zirkon(4)-oxyd*. Vff. beschreiben ein Cu-Calorimeter, das gestattet, die spezif. Wärmen von solchen homogenen Phasen möglichst genau zu bestimmen, an deren Aufbau als eine Komponente W. beteiligt ist. Über Aufbau, Handhabung u. Eichung der App. siehe Original. Die beobachteten u. berechneten Werte für die Systeme *Li-Br-W.*, *Rohrzucker-W.* u. *ZrO₂-W.* mit wechselnden %-Gehalten der festen Komponente werden wiedergegeben u. diskutiert. (Kolloidchem. Beihefte 23. 354—67. Jena, Phys.-chem. Lab. d. Univ.) WURSTER.

R. T. Birge und H. Sponer, *Die Dissoziationswärme nicht polarer Molekeln*. Vf. schließt aus den über die Bandenstruktur der Molekeln vorliegenden Daten auf ihre Dissoziationswärme. Der Höchstbetrag an Schwingungsenergie, den ein 2-atomiges Mol. besitzen kann, ist $E_n = h \int_0^{\infty} \omega_n d n$, worin ω_n die Schwingungsfrequenz als Funktion

der Quantenzahl N u. n_0 den Wert von n für $\omega_n = 0$ bedeutet. Für nicht polare Molekeln ist n_0 begrenzt, für polare unbegrenzt. Die ω_n/n -Kurve für den Normalzustand im folgenden erwähnten Molekeln erweist sich über den ganzen bekannten Bereich hin als streng linear; ihre Extrapolation bis zum Wert $\omega_n = 0$ scheint für nicht polare Molekeln den wahren Wert von E_n innerhalb eines halben Volts zu liefern. Da die Erhöhung der Schwingungsenergie der Molekel bis zum Auseinandergehen der beiden Kerne zur B. zweier Atome führt, stellt $E_n = D =$ Dissoziationswärme dar. Dissoziiert ein z. B. durch Elektronenstoß angeregtes Molekül, so befindet sich in vielen Fällen unter den Dissoziationsprodd. anscheinend ein angeregtes Atom u. die in diesem Fall zur Dissoziation zuzuführende Energie übersteigt die wahre Dissoziationswärme um den Betrag der betreffenden Anregungsenergie. Vf. stellt unter Zugrundelegung der festliegenden spektroskop. u. Elektronenstoßdaten die ω_n/n -Kurven mit den entsprechenden Energieniveaus für alle bekannten Bandensysteme von O_2 , O_2^+ , N_2 , N_2^+ , CO , CO^+ u. NO auf. Für O_2 führt die Extrapolierung der ω_n/n -Kurve zur Dissoziationswärme $= 7,05 \pm 0,01$ V., die Verhältnisse ähneln den für J_2 beobachteten. Die Dissoziationsprodd. sind entweder O-Atome oder ein oder zwei mit je 0,02 oder 0,03 V. angeregte O-Atome, woraus sich D für O_2 angeregt zu $7,02 \pm 0,01$ V $= 162000$ cal. ergeben würde. Für O_2^+ ergibt sich D zu $6,5$ V $= 150000$ cal. Für N_2 ergibt sich aus der Energie des akt. N_2 , falls man diesen als atomaren N betrachtet, D zu $11,4$ V $= 263000$ cal., während die Extrapolierung der aus den Bandenspektren gewonnenen Kurve $11,9$ V $= 274000$ cal. ergibt. Für N_2^+ läßt sich D zu $9,1$ V $= 210000$ cal. errechnen. Diese Ergebnisse für O_2 u. N_2 lassen sich gut mit den Arbeiten von HOGNESS u. LUNN über Kanalstrahlenanalyse vereinbaren. Für CO ergibt sich D aus der ω_n/n -Kurve zu $11,2$ V $= 258000$ cal., während unter Zugrundelegung des oben ermittelten Wertes für D_{O_2} u. einiger thermochem. Daten es sich zu $10,8$ V $= 249000$ cal. ergibt. Die Dissoziationswärme des ionisierten Moleküls CO^+ beträgt $9,8$ V $= 226000$ cal. D für NO beträgt $7,9$ V $= 182000$ cal., aus thermochem. Daten erhält man $8,3$ V $= 191000$ cal. Für die Dissoziationsenergie eines angeregten NO-Mol. ergibt sich D zu $17,2$ V, was dafür spricht, daß hierbei ein n. N-Atom u. ein mit $9,1$ V angeregtes O-Atom entstehen.

Vf. schließen an diese Ausführungen allgemeine Betrachtungen darüber an, ob es möglich ist, daß Molekeln hoher Dissoziationsenergie wie O_2 u. N_2 „adiabat.“, d. h. lediglich durch Strahlungsabsorption oder Elektronenstoß, ohne Zusammenstoß mit andern Molekeln, zu dissoziieren vermögen. Die verschiedenen Möglichkeiten, nach denen angeregte Molekeln zu dissoziieren vermögen, werden noch im einzelnen im Anschluß an die aus den Bandenspektren bekannten Reihen der Schwingungsenergie-Abstufungen diskutiert. (Physical Review [2] 28. 259—83. California, Univ.) FRBU.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Karl Lichtenecker, Die Ableitung der logarithmischen Mischungsregel aus dem Maxwell-Rayleighschen Schrankenwertverfahren. Nach einer Methode von RAYLEIGH u. MAXWELL läßt sich der Wert irgendeiner vektoriellen Eigenschaft eines binären isotropen Mischkörpers zwischen enge Schranken einschließen. Der aus dem logarithm. Mischungsgesetz sich ergebende Werte $\log W = \vartheta_1 \log w_1 + \vartheta_2 \log w_2$ liegt, wie für einen konkreten Fall dargelegt wird, für alle Konz.-Verhältnisse $0 < \vartheta < 1$ nicht nur innerhalb dieser Schranken, sondern fällt für Mischkörper, bei denen die Eichungswerte der beiden Bestandteile wenig differieren, in 2. Näherung mit dem Mittel der beiden Schrankenwerte zusammen. Die Grenzen, die Vf. als Gürtlersche Schranken bezeichnet, ergeben sich, wenn man einmal den Widerstand, das andere Mal die Leitfähigkeit nach der Newtonschen Mischungsregel berechnet. (Kolloidchem. Beihefte 23. 285—91. Reichenberg-Prag.)

WURSTER.

Wl. Kistiakowsky, *Zur Berechnung der Zahl elektrischer Quanten auf kolloiden Teilchen.* (Vgl. S. 356.) Druckfehlerberichtigung. Ausführliche Angabe der Berechnung des Koeffizienten ($1,18 \cdot 10^{13}$). (Kolloid-Ztschr. 39. 329.) KRÜGER.

J. R. Katz, *Das „Krystallisieren“ bei der Dehnung und die Dispergierbarkeit hochmolekularer Substanzen.* Vf. nimmt Stellung zu der Arbeit von R. O. HERZOG u. D. KRÜGER (vgl. S. 718) u. bemerkt dazu, daß er die dort gegebene Theorie grundsätzlich schon vor einem Jahre (vgl. Ergebnisse der exakten Naturwiss. 4. 171 [1925]) publiziert habe. Er hat dort den ungedehnten Kautschuk, der ein „amorphes“ Röntgenspektrum gibt, mit den Zwischenzuständen zwischen amorph u. kristallinisch verglichen. (Naturwissenschaften 14. 881.) FALKENTHAL.

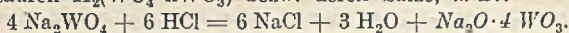
Ernst Ungerer, *Beitrag zur Entstehung von Niederschlägen mit geschichteten Strukturen.* Bei der Ausführung kataphoret. Verss. mit einem als Kathode dienenden Agarröhrchen, dessen eines Ende in CuCl_2 -Lsg., dessen anderes in verd. NH_3 -Lsg. eintauchte, wurde das Auftreten Liesegangscher Schichten beobachtet. $20\%_{\text{ig}}$. Agargel wurde mit $0,5\text{—}1\%_{\text{ig}}$ CuCl_2 versetzt u. $10\%_{\text{ig}}$ NH_3 zugegeben, das nachher wieder entfernt wurde. Die Kupferammoniaksalzverb. diffundiert mit verschieden großer Geschwindigkeit in das Gel hinein. Die B. der ersten Schicht erfolgt, wenn bei der Diffusion in das CuCl_2 -Agargel die NH_3 -Konz. durch Verd. so klein geworden ist, daß sie nicht mehr zur B. der komplexen Cu-Lsg. ausreicht. Durch Ausfällen von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wird die Diffusion gehemmt, beschleunigt durch gebildetes NH_4Cl . Der $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Nd. adsorbiert aus der Umgebung CuCl_2 , das niedergeschlagen wird u. den Ring verstärkt; die Umgebung verarmt also an CuCl_2 , so daß eine Cu-freie Zone entsteht. Durch diese diffundiert die komplexe Cu-Salzlsg. nach, verarmt wieder an NH_3 , stößt auf gegenständigdiffundierendes CuCl_2 u. es erfolgt erneute Ausfällung unter Stillstand der Diffusion. Bei stärkeren Cu-Konz. verkleinern sich die Zwischenräume. In Gelatine-Gel sind die Schichtungen nicht scharf ausgeprägt. (Kolloid-Ztschr. 39. 238—39. Breslau, Univ.) WURSTER.

A. v. Buzagh, *Über kolloide Lösungen der Erdalkalicarbonate. II. Über die Konstitution des Bariumcarbonatsols.* (I. vgl. Kolloid-Ztschr. 38. 222; C. 1926. I. 3127.) Zur Unters. der Konst. des Bariumcarbonatsols wurde reines, hydroxydrees Methylbariumcarbonat aus methyalkoh., ca. $10\%_{\text{ig}}$. Bariumhydroxydoktahydratsuspension mit trockenem CO_2 hergestellt. Der entstandene Nd. von reinem Methylbariumcarbonat wird abgenutzt, mit absol. Methyalkohol u. Ä. gewaschen, im Vakuum vom Ä. befreit u. dann sofort durch Übergießen mit der doppelten Menge dest. W. weiter verarbeitet. Der Brei wird mit der 8-fachen Menge W. stehen gelassen u. liefert durch Peptisation das BaCO_3 -Sol. Bariumhydrocarbonat u. Methyalkohol werden durch Dialyse entfernt u. die so erhaltenen Lsgg. noch zentrifugiert. Die Konz. der Sole ist $3\text{—}3,5\%_{\text{ig}}$. Die elektrometr. gef. OH-Ionenkonz.-Werte liegen um 10^{-7} . Die Solteilchen wandern zur negativen Elektrode. Der Ba-Gehalt wurde in den Ultrafiltraten mittels LiSO_4 -Lsg. konduktometr. mit der Ordnungszahl 10^{-3} bis 10^{-4} ermittelt u. aus dem bekannten Löslichkeitsprod. des BaCO_3 die Konz. der CO_3 -Ionen im Sol zu 10^{-6} bestimmt. Da die Konz. der CO_3'' plus der der OH' den Wert der Konz. der Ba-Ionen nicht erreichen, können die negativen Ionen des Sols nur Bicarbonationen sein, die durch Hydrolyse von CO_3 -Ionen entstehen. Die Solteilchen bestehen also im allgemeinen aus BaCO_3 - u. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Molekülen.

Die Beweglichkeit der Bicarbonationen (gemessen an KHCO_3) bestimmte Vf. zu 37,8 bei 18° . Daraus u. aus der Best. der Wanderungsgeschwindigkeit der Solteilchen im elektr. Felde, die im Landsteiner-Paulischen Überführungsapp. ausgeführt wurde, ergab sich, daß die Leitfähigkeit des Sols K mit der Verd. relativ wächst. Bei denselben Konz. der Sole ist sie desto größer, je größer der Dispersitätsgrad des bet. Sols ist. — Koagulationsverss. ergaben, daß bei der Elektrolytkoagulation der Erdalkalicarbonate im wesentlichen die Beschaffenheit des Anions der Elektro-

lyte maßgebend ist. Fraktionierte Koagulation wird hervorgerufen durch Alkali-hydroxyde, -carbonate, -sulfate, -chromate, -jodate, vollständige Ausflockung durch Alkalichloride, -bromide, -jodide, -nitrate, -acetate, allgemein solcher Salze, deren Anion mit Ba wasserl. Verbb. geben. Die einzelnen Flockungswerte, d. h. die Konz. der Elektrolyte, bei der vollständige Ausflockung eintritt, wurden ermittelt. Aus den konduktometr. Unterss. der sich bei der Elektrolytkoagulation abspielenden chem. Vorgänge schließt Vf., daß die Dissoziationszurückdrängung, Löslichkeits-überschreitung u. der Adsorptionsrückgang neben anderen Faktoren eine wichtige Rolle spielen. (Kolloid-Ztschr. 39. 218—30. Budapest, II. chem. Inst. d. Univ.) WU.

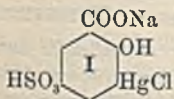
A. Dumanski und A. Buntin, *Synthese und Eigenschaften der kolloiden Wolframsäure*. Um die Frage zu entscheiden, ist die „kolloide Wolframsäure“ einfach Wolframsäure in kolloidem Zustande oder ein bestimmter Komplex derselben, maßen Vf. das elektr. Leitvermögen von Na_2WO_4 -Lsgg. bei schrittweisem Zusatz von HCl. Zur Neutralisation von 10 Äquivalenten Na_2WO_4 sind nur 7,5 Äquivalente HCl erforderlich. Bei geringeren HCl-Zusätzen bleibt die Leitfähigkeit der Lsg. unter der Summe der Leitfähigkeiten von Na_2WO_4 , HCl u. NaCl, die laut der Gleichung: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{HCl} = \text{H}_2\text{WO}_4 + 2 \text{NaCl}$ bei dem jeweiligen HCl-Zusatz in der Lsg. vorhanden sein sollten; bei höheren HCl-Mengen ist dagegen die gemessene Leitfähigkeit zu groß. Die obige Gleichung kann also dem wirklichen Vorgang nicht entsprechen. Beim Ansäuern von Na_2WO_4 -Lsgg. bildet sich nicht sofort die freie H_2WO_4 , vielmehr Polysäuren $\text{H}_2(\text{WO}_4 \cdot n\text{WO}_3)$ bezw. deren Salze, z. B.:



Löst man den letzteren, auch im festen Zustande (mit 10 H_2O) bekannten Komplex auf u. versetzt die Lsg. mit theoret. Menge NaCl, so ist die Leitfähigkeit u. der F. der Lsg. gleich den der Na_2WO_4 -Lsgg. nach Zusatz von 0,75 Äquivalenten HCl. — Der Tyndallsche Kegel erschien erst nach Zusatz von 0,8 Äquivalenten HCl. — Die innere Reibung der kolloiden Wolframsäure ist ihrer Konz. proportional. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 107—12. Woronesh, Landwirtschaftl. Inst.) BIKERMAN.

P. P. v. Weimarn, *Das kolloide Gold*. Vf. verwahrt sich gegen die Vorwürfe Zsigmondys (vgl. R. ZSIGMONDY u. P. A. THIESSEN, Das kolloidale Gold, Leipzig 1925). Die *Formolmethode* des Vf. (vgl. Kolloid-Ztschr. 33. 74; C. 1923. III. 994) arbeitet entgegen den Behauptungen ZSIGMONDYS mit denselben Reagenzien wie ZSIGMONDYS, nur mit geänderten Konz., die es erlauben, die Geschwindigkeit der Aggregation der Atome zu hochdispersen Kryställchen zu steigern u. dagegen die Geschwindigkeit der Aggregation dieser dispersen Kryställchen zu Aggregatteilchen zu verringern. Auch bestreitet Vf. die Schlüsse auf die Stabilität seiner *Goldsole* auf die nach ZSIGMONDYS Methode erhaltenen übertragen zu haben. (Kolloid-Ztschr. 39. 278—81. Osaka.) WURSTER.

Wo. Ostwald und M. Mertens, *Über kolloidchemische Eigenschaften komplexer Quecksilberderivate der Sulfosalicylsäure*. Die Darst. eines gelatinierenden Hg-Deriv. der Sulfosalicylsäure wird beschrieben. Frisch gefälltes HgO wird in W. suspendiert u. mit 2 Teilen Sulfosalicylsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Das erhaltene Gel wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft u. gibt dann mit W. ein gut quellendes Präparat, das eine klare Gallerte liefert. Vf. nennen dieses Präparat, das von der Mercurierung her überschüssige freie Sulfosalicylsäure enthält, α -Gel. Durch Entfernen dieser Säure mit A. erhält man das β -Gel, ein rein weißes luftbeständiges Prod., das in W. quillt. Zu antiluet. Einspritzungen muß die stark sauer reagierende Fl. vollständig neutralisiert werden. Kocht man



die β -Gellsg. längere Zeit, so bildet sich ein Nd., der nach dem Dissolvieren der k. viscosen Lsg. mit NaCl, Abfiltration u. Lösen in w. verd. NaCl-Lsg. beim Erkalten eine noch nicht beschriebene Verb. liefert, die Hg in nicht ionisierter Form enthält.

Vff. nehmen die Konst. I an. Die Verb. ist wl. in kaltem W., ll. in w. W. u. in Alkali. Beim Erhitzen über 240° sublimiert sie unter heftiger Zers. ohne vorheriges Schmelzen.

Die viscosimetr. Unters. des Verlaufs der Mercurierung durch Verlaufenlassen der Rk. in einem Viscosimeter ergab bedeutende Geschwindigkeitssteigerung bei 55–60°. In bezug auf den zeitlichen Verlauf der Mercurierung erhält man durch kräftiges Durchmischen nach 24 Stdn. plötzliche rasche Viscositätsabnahme; das günstigste Mengenverhältnis von Sulfosalicylsäure u. W. ist 2:1. — Ferner wurden von dem α - u. β -Gel Konz., Temp.- u. Druckkurven der Viscosität aufgenommen. Bei den 2 ersteren zeigt sich nur bei den β -Gelen ein plötzlicher Abfall bezw. Anstieg der Viscosität. Die Konz.-Viscositätskurve der α -Gellsgg. verläuft viel flacher als die der β -Gele. Ionenzusatz beeinflusst die Viscosität der β -Gele in der Weise, daß ein Teil von Anionen vollständige Dissolution hervorruft, z. B. Cl, Br, CN, SCN, ein anderer Viscositätssteigerung, z. B. die Alkalisalze dieser Anionen. Zur vollständigen Dissolution steht einer bestimmten Menge mercurierter Sulfosalicylsäure eine bestimmte, notwendige Salzmenge gegenüber u. zwar stehen die beiden zueinander im Verhältnis der Äquivalentgewichte. Aus der Lage der für Alkalichloride u. HCl gefundenen Dissolutionskurven schließen Vff. auf den Grad der Viscositätssteigerung dieser Kationen u. finden dabei die Reihe $K > NH_4 > Na > H$. Für die besonders stark viscositätssteigernden Anionen gilt die Reihe $SO_4 > Citrat > Oxalat > NO_3 > ClO_3$, die außer $NO_3 > ClO_3$ statt $ClO_3 > NO_3$ mit der Hofmeisterschen Anionenreihe ident. ist. — Der Zusatz verschiedener Neutralsalze zu wss. *Quecksilberacetamid*sgg. liefert feste Gallerten. Hier ergibt sich nach der Stärke der viscositätssteigernden Wrkg. die Reihe $NO_3 > Oxalat > ClO_3 > SO_4 > Cl$, also starke Abweichung von der Hofmeisterschen Reihe. (Kolloidchem. Beihefte 23. 242–85. Leipzig.) WU.

Sophie Berkman und **H. Zoher**, *Die optische Anisotropie der gefärbten Sole von mercurisulfosalicylsaurem Natrium*. In der Regel ist die Anisotropie der Sole als Parallelanordnung an sich anisotroper Kolloidteilchen aufzufassen. Diese Parallelanordnung erfolgt durch mechan. oder elektr. Einw. von außen. Bei den untersuchten Solen von *mercurisulfosalicylsaurem Na* hängt die Abklingungsgeschwindigkeit der opt. Anisotropie von der Konz. in der Weise ab, daß sie einander antitab sind. Die Prüfung der Sole auf opt. Anisotropie erfolgte in einem bereits früher (Ztschr. f. physikal. Ch. 98. 30; C. 1922. I. 438) beschriebenen Polariscope. — Wenn die erwärmten Sole des neutralen Mercurisulfosalicylats mit konz. wss. Farbstoffsgg. versetzt werden, tritt Dichroismus auf. *Methylorange*, *Kongoorange*, *Echtsäureeosin*, *Safranin* zeigen negativen, *Firnblau*, *Methylenblau*, *Malachitgrün*, *Benzogrün* positiven Dichroismus. *Krystallviolett* u. *Rhodamin* zeigen einen im Rot positiven, im Grün negativen Dichroismus. Ein Unterschied zwischen sauren u. bas. Farbstoffen zeigt sich nicht. Das Ausbleiben von Röntgeninterferenzen zeigt, daß die anisotropen Kolloidteilchen der Sole nicht kristallin, sondern flüssig (para-) kristallin sind. Ein Krystallpulver von Mercurisulfosalicylsäure zeigt Röntgeninterferenz. Die Doppelbrechung der Sole wird durch die Farbstoffe im Einklang mit der Dispersionstheorie in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes stark verändert. Dies wird durch Spektralaufnahmen mit Hilfe eines Quarzkeilpaares u. durch Messung nach einer genau beschriebenen modifizierten Braceschen Halbschattenmethode bestätigt. (Kolloidchem. Beihefte 23. 292–309. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. physik. Chem.) WURSTER.

N. Isgaryschew und **M. Bogomolowa**, *Die Koagulation der Eiweißstoffe durch verschiedene organische Säuren in Zusammenhang mit deren Struktur*. (Journ. Russ.-Phys.-Chem. Ges. 58. 156–63. — C. 1926. I. 3306.) BIKERMAN.

N. Isgaryschew und **A. Pomeranzewa**, *Die Quellung in Gegenwart organischer Säuren im Zusammenhang mit deren Struktur*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 164–69. — C. 1926. I. 3129.) BIKERMAN.

Martin H. Fischer und **Marian O. Hooker**, *Weitere Studien über den elektrischen Widerstand von Protein-Wasser-Systemen.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. **35**. 138; C. 1924. II. 2574.) Lyophile Kolloide, die aus *Cascinsalzen* in Wasser hergestellt wurden, zeigen bei Temp.-Änderungen dieselbe Änderung des elektr. Widerstandes, d. h. ein starkes Ansteigen beim Abkühlen, wie es bei dem Gelatine-Wasser-System beobachtet wurde. Die Vers.-Anordnung ist die in der obigen Mitt. beschriebene. Die Resultate sind in Kurven u. Tabellen dargestellt. (Kolloidchem. Beihefte **23**. 200—17. Cincinnati, Physiolog. Lab. d. Univ.) WURSTER.

A. Möhring, *Gele mit anomaler accidenteller Doppelbrechung.* Vf. konnte anomale akzidentelle *Doppelbrechung* bei *Acetylcellulose*, *Glycerinseife* u. einer sogenannten „*Kresolgelatine*“ nachweisen. Bei der Acylierung von Cellulose geht die Eigendoppelbrechung der kristallisierten Mizelle zurück u. die Acetylcellulose verhält sich wie negativ doppelbrechende Krystalle. Löst man sie in CHCl_3 u. läßt das Lösungsm. bis zur Gelkonsistenz verdunsten, so zeigt dieses Gel anomale akzidentelle Doppelbrechung. Auch im Falle der Glycerinseife entsteht diese durch Orientierung negativ anisotroper stäbchenförmiger Mizellen. Eine aus *p-Kresol* u. *Gelatine* dargestellte sogenannte „*Kresolgelatine*“ wird auf Zug negativ, auf Druck positiv doppelbrechend. Doch läßt sich auch ein Quellungszustand erhalten, in dem sie bei Dehnungen innerhalb der Elastizitätsgrenze positiv u. erst bei bleibender Deformation negativ doppelbrechend ist. Vf. weist nach, daß auch die Doppelbrechung dieses Körpers aus 2 Komponenten entsteht, denn kresolfrei gemachte Gelatine zeigt Stäbchendoppelbrechung. In Übereinstimmung mit der Ambronnischen Hypothese ist ein Fall von anomaler „*Spannungsdoppelbrechung*“ noch nicht gefunden worden. (Kolloidchem. Beihefte **23**. 152—61. Elberfeld.) WURSTER.

Otto Wiener, *Formdoppelbrechung bei Absorption.* Bei durchsichtigen Mischkörpern gibt es keine Formdoppelbrechung, wenn die Brechungsverhältnisse der Bestandteile übereinstimmen. Bei absorbierenden Körpern tritt auch in diesem Falle Formdoppelbrechung ein, sobald eine der Komponenten Absorption aufweist. Vf. gibt Zahlenbeispiele 1. für 2 isotrope Bestandteile, deren einer absorbierender in den anderen nicht absorbierenden eingelagert ist, 2. für lamellare Doppelbrechung bei Absorption, 3. für Stäbchendoppelbrechung bei Absorption, 4. für isotrope Anordnung bei kleinem Raumanteil des absorbierenden Körpers, 5. für Stäbchendoppelbrechung bei schwacher Absorption des einen Bestandteils u. erklärt die jeweiligen Verhältnisse. (Kolloidchem. Beihefte **23**. 189—98.) WURSTER.

Barkat Ali, *Oberflächenspannung von Wasser, Benzol, Methyl- und Äthylalkohol.* Vf. gibt eine Modifikation der Steighöhenmethode zur Messung der Oberflächenspannung, die darin besteht, daß der Druck gemessen wird, der erforderlich ist, um den Meniskus in der Capillare bis auf eine bestimmte Marke unterhalb der Höhe der freien Fl. herabzudrücken. Die Vorteile der neuen Methode sind: 1. bei Verwendung eines empfindlichen Manometers eine erhebliche Steigerung der Empfindlichkeit, — 2. kann die Oberfläche des Meniskus in der Capillare frei von atmosphär. Verunreinigungen gehalten werden, — 3. befindet sich der Meniskus unterhalb der Oberfläche der freien Fl. u. hat damit die gleiche Temp. wie die Fl. — Vf. erhält nach dieser Methode für die Oberflächenspannung des W., *Methyl-, Äthylalkohols* u. *Benzols* bei 29,5° bezw. die Werte 71,32, 23,30, 21,32 u. 28,10 dyn cm^{-1} . Läßt sich die Temp.-Abhängigkeit nach DORSEY durch die Formel $T = T_0 (1 - 0,0020 t)$ darstellen, so ergibt sich für die Oberflächenspannung des W. bei 15° 73,79 dyn cm^{-1} . Der mögliche Fehler der Bestst. beträgt bei W. $\frac{1}{14000}$, bei den anderen Substanzen ca. $\frac{1}{9000}$. Die Methode scheint sich besonders zum Vergleich der Oberflächenspannungen verd. Lsgg. zu empfehlen. (Proc. Indian Assoc. Cultivation of Science **9**. 155—78. Agra, Upper Air Observ.) LESZYNSKI.

A. Gerassimow, *Über die elektrische Endosmose mit Schwefel*. Es wurde die Endosmose von W. u. verd. HCl-Lsgg. durch eine S-Membran in einem App. untersucht, der im wesentlichen dem von PERRIN (Journ. de Chim. physique 2. 601: C. 1905. I. 578) nachgebildet war; die Dicke der S-Schicht war 18 cm, der Durchmesser 2,1 cm. Die Überführung des W. erwies sich auch von der Zeit abhängig, weil die Potentialverteilung im Rohre sich während des Vers. infolge der Konzentrationsänderungen an den Elektroden ändert. Das frische Diaphragma lädt sich in sehr schwachen HCl-Lsgg. scheinbar noch stärker, als in reinem W., was aber in der Tat von einer Art Formierung des Diaphragmas herrühren dürfte, weil auch reines W. durch ein solcherweise „aufgeladenes“ Diaphragma stärker wandert, als durch das nicht formierte. Mehrmaliges Durchlassen von W. ändert die Wirksamkeit der Membran nicht. Abgesehen von den „Formierungserscheinungen“ wird die Ladung des Schwefels durch HCl stets erniedrigt u. zwar um so stärker, je stärker die HCl-Lsg. ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 201—06. Kasan, Univ.) BIKERMAN.

R. O. Herzog und **D. Krüger**, *Diffusionsversuche an Lösungen von Cellulose in Kupferamminlösung*. Vorläuf. Mitt. Vff. bestimmen die Diffusionskoeffizienten von in Schweitzerschem Reagens gel. Baumwolle, Alkalicellulose u. aus Cu-Lsg. regenerierter Cellulose nach der Methode von OEHOLM u. finden die Diffusionskonstante k in allen Lsgg. innerhalb der Versuchsfehler gleich. Die Verteilung in den einzelnen Schichten folgt gut dem Fickschen Gesetz. Diese Ergebnisse scheinen darauf hinzudeuten, daß in Schweizerlsg. die ursprünglichen Cellulosekrystallite, deren Größe von der Vorgeschichte der Cellulose abhängt, stets zu Primärteilchen von nahezu gleicher Größe dispergiert werden. Dafür sprechen auch die Beobachtungen über die Viscosität dieser Lsgg. (Kolloid-Ztschr. 39. 250—52.) BRAUNS.

R. O. Herzog, *Methodische Untersuchungen an Viscoselösungen*. In Gemeinschaft mit **R. Gaebel** ausgeführte ultramkr. Unterss. von Viscoselsgg. zeigen, daß nicht alle Cellulose als Kolloid sichtbar ist, u. daß beim Reifen sich zwar die Stärke des Tyndallkegels ändert, aber die sichtbare Teilchenzahl dieselbe bleibt. In Mikrodiffusionsvers., in der Weise angestellt, daß in einem Trog Viscose verschiedener Reifen unter 6,2%ig. NaOH geschichtet wurde, durch einen senkrechten Spalt seitlich mit parallelem Licht beleuchtet u. die anfangs scharf erscheinende Grenze nach 40 Min. u. 2—3 Stdn. photographiert wurde, konnte in unverd. Viscose nur bei unreifer eine Diffusion, u. zwar in der Hauptsache nur von Primärteilchen beobachtet werden. Daraus muß man schließen, daß etwa von der Reife 7 an mit dem Altern die Strukturbildung merkbar wird, die auf der B. von Sekundärteilchen zurückzuführen ist; dabei muß man annehmen, daß nicht die Größe, sondern die Form dieser Teilchen die Gelstruktur der Viscose bedingt. Viscositätsbestst. wurden mit dem App. von COUETTE ausgeführt u. die Ergebnisse in einer Reihe von Kurven festgelegt. Aus ihnen geht hervor, daß die leichte Zerstorbarkeit der Struktur u. ihre schnelle Regeneration auffälligerweise gerade bei einer Reife von 7 auftritt, bei der auch bei den Mikrodiffusionsvers. die Strukturbildung einsetzt u. bei der nach den Erfahrungen der Kunstseidefabriken die Fäden sich am besten herstellen lassen. Beide Versuchsreihen sprechen für Veränderung der Teilchengröße oder -form durch die B. der Sekundärteilchen.

In Gemeinschaft mit **W. Jancke** wurden polarisationsopt. Unterss. an gedehnten Filmstreifen aus ganz junger, frisch hergestellter u. aus reifer Viscose mit dem Reifegrad 3 ausgeführt u. die spezif. Doppelbrechung nach der Gleichung: $n_{\gamma} - n_{\alpha} = \gamma \cdot \lambda / d$ (λ = benutzte Wellenlänge (λ_{Na}), γ = der Gangunterschied in λ , d = Dicke der Filme) bestimmt. Bei gleicher Dehnung ist die gemessene Doppelbrechung bei Filmen aus reifer Viscose stets um etwa 18% geringer. Diese Unterschiede dürften durch Verschiedenheiten in der Größe u. Form der Teilchen, d. h. der Sekundärteilchen verursacht sein. (Kolloid-Ztschr. 39. 252—62. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.)

BRAUNS.

K. Ch. Sen, *Die Adsorption gleichartig geladener Ionen als Stabilitätsfaktor bei der Verdünnung von Solen, bei der Anpassung und bei der antagonistischen Wirkung von Elektrolyten auf die Koagulation von Kolloiden.* (Vgl. S. 1517.) Im Anschluß an Ergebnisse der Literatur wird der Satz aufgestellt: „Bei der Einw. von Elektrolyten auf ein Suspensoid oder Emulsoid ist ein abweichendes Verh. bei der Verd., eine deutliche Anpassung u. das Eintreten einer antagonist. Elektrolytwirkg. zu beobachten, wenn in irgendeiner Elektrolytkonz. Ionen von gleichartiger Ladung in größerer Menge oder im Überschuß adsorbiert werden.“ (Kolloid-Ztschr. 39. 324—28. Allahabad, Indien.) K.

B. Nekrassow, *Über die Adsorption der Komplexsalze an der Kohle.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 207—14. — C. 1926. I. 1381.) BIKERMAN.

M. Iljinski, A. Balandin, M. Gawerdowskaja und M. Turowa-Poljak, *Über die Adsorption der festen Phase aus wässerigen Suspensionen durch Faser.* Suspensionen von $Fe(OH)_3$, $BaCrO_4$, MnO_2 , $PbCO_3$, $PbSO_4$, $NiCO_3$, $Cu_2Fe(CN)_6$, Ultramarin u. Indigo wurden am Baumwollgarn adsorbiert. Die Teilchengröße der Suspensionen schwankte zwischen 3 u. 15 μ . Die adsorbierte Menge wurde bestimmt, indem man das Garn abpreßte u. aufwog, bezw. verbrannte u. aufwog. Nach der zweiten Methode konnten reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. — Das Adsorptionsmaximum wird bereits in einigen Minuten erreicht. Seine Höhe wächst mit der Konz. der Suspension fast geradlinig: für MnO_2 von 0,13—4,16 g in 100 ccm, für Ultramarin von 0,65—10 g in 100 ccm. Das Maximum entspricht keinem Gleichgewichtszustand: Beim nachträglichen Auswaschen mit W. wird nur sehr wenig Farbstoff abgegeben. Ähnliche Verss. wurden auch mit Seide u. Wolle angestellt. Das Verf. kann vielleicht einmal techn. Bedeutung erlangen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 241—48. Moskau. 1. Univ.) BIKERMAN.

B. Anorganische Chemie.

Gustav F. Hüttig und Fritz Brodkorb, *Studien zur Chemie des Wasserstoffes. V. Zur Kenntnis der Verbindungen des Wasserstoffes mit Calcium.* (IV. vgl. S. 873.) Das Calciumhydrid wurde aus Ca-Metall durch Überleiten von H bei 380—600° hergestellt. Die Analyse ergab die B. einer Verb. $CaH_{1,91}$. Die H-Aufnahme erfolgt in 2 Portionen bei etwa 380—450° u. bei 550—600°, beruht aber nicht auf einer in 2 Stufen verlaufenden Rk., sondern auf der B. von schützenden Oberflächenschichten. Das Calciumhydrid hat schon bei Zimmertemp. einen gut meßbaren H-Druck (Tabellé). Aus einem Diagramm ist die Geschwindigkeit, mit welcher der Einstellungsdruck im Laufe der Beobachtung wächst, ersichtlich. Die Versuchsdauern betragen 3 Stdn. bis 9 Tage. Auch nach 9 Tagen ist das Ansteigen des Druckes noch nicht beendet u. der Verlauf der Kurve läßt noch weiteren Anstieg erwarten. — Vff. ziehen aus den Experimenten u. den bisherigen Erfahrungen auf verwandten Gebieten den Schluß, daß die durch die Formel CaH_x gekennzeichnete stöchiometr. Zus. einen idealen Grenzwert darstellt, der von den tatsächlich hergestellten Präparaten niemals völlig erreicht wird. Entzieht man einem Calciumhydrid von der Zus. CH_x durch Abpumpen eine kleine Menge H (etwa y Mole H_2), so ist die erste verhältnismäßig geschwind verlaufende Rk. die, daß sich eine einzige einheitliche Phase als Bodenkörper von der Zus. CaH_{x-2y} bildet. Die bei der Entziehung von H aus dem Calciumhydrid zunächst entstehende homogene Phase entmischt sich langsam in eine H-reichere u. eine H-ärmere Phase. Die Zus. des H-reicheren Bodenkörpers kann nicht sehr verschieden von der Zus. des Calciumhydrids sein, das bei der gewöhnlichen, präparativen Herst. entsteht.

Der bei gewöhnlicher Temp. (20°) entstehende H-ärmere Körper kann nicht metall. Ca sein, sondern eine Verb. von Ca u. H, die den H ganz erheblich fester gebunden hält, als dem Zers.-Druck des ursprünglich vorhandenen Prod. entspricht.

Es wurden Verss. bei 200 u. 240° ausgeführt u. etwa die gleichen Erscheinungen konstatiert, nur waren die Drucke u. die Geschwindigkeiten der Druckanstiege höher. Entsprechend einer schon früher benutzten Bezeichnungsweise (JOOS u. HÜTTIG, S. 331) ist die Gitterenergie des CaH_2 : $U = Q + V + J + 2(D - E)$. Hierin ist Q die Bildungswärme des Hydrids, J die Ionisierungsarbeit beim Ca, $2(D - E)$ die doppelte Differenz der Dissoziationsarbeit u. der Elektronenaffinität des H, V ist die Verdampfungswärme eines Grammatoms Ca. Vff. errechnen nach dieser Formel die Gitterenergie des CaH_2 zu 229 Cal. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 153. 309—18. Jena, Univ.)

DEBSIN.

G. Canneri, *Über die Borate und Phosphate der seltenen Erden*. Beim Schmelzen von Ce_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_2O_3 , Y_2O_3 mit Borax entstehen bei hohen B_2O_3 -Konzz. die Metaborate, kristallin. Tafeln: $\text{Ce}_2\text{B}_6\text{O}_{16}$ weiß, $\text{La}_2\text{B}_6\text{O}_{16}$ weiß, $\text{Nd}_2\text{B}_6\text{O}_{16}$ fleischrosa, $\text{Pr}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ hellgrün, $\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ weiß, bei höherem Gehalt der Schmelze an Me_2O_3 die Verb. $\text{Ce}_2\text{B}_4\text{O}_8$, $\text{La}_2\text{B}_4\text{O}_8$, $\text{Nd}_2\text{B}_4\text{O}_8$, fleischrosa, $\text{Pr}_2\text{B}_4\text{O}_8$ hellgrün, $\text{Y}_2\text{B}_4\text{O}_8$, kristallin. Pulver u. bei Sättigung mit Me_2O_3 die mikrokristallinen n. Borate $\text{Ce}_2\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{La}_2\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Nd}_2\text{B}_2\text{O}_6$ violettrosa, $\text{Pr}_2\text{B}_2\text{O}_6$ grün u. $\text{Y}_2\text{B}_2\text{O}_6$. Die Borate sind sämtlich in W. u. verd. Säuren, unl. — Die Phosphorsalzperle enthält, wenn das Verhältnis Me_2O_3 : HPO_3 variiert, aber Sättigung an Me_2O_3 nicht erreicht wird, stets die Orthophosphate CePO_4 weiß, LaPO_4 weiß, NdPO_4 rotviolett, PrPO_4 grün, YPO_4 weiß; mikrokristalline Pulver, unl. in verd. u. konz. Säuren, durch wiederholtes Abrauchen mit H_2SO_4 zers. (Gazz. chim. ital. 56. 450—54. Florenz, Univ.)

KRÜGER.

Luigi Rolla und Lorenzo Fernandes, *Untersuchungen über das Element mit der Ordnungszahl 61*. I. Mitt. Bei der röntgenspektroskop. Kontrolle der Fraktionierung der Didymerden aus brasilian. Monazitsand mit Hilfe der Th-Doppelsulfate wurden schon 1924 in den Absorptionsspektren (K-Serie) gewisse, auf die Ggw. eines neuen Elements hinweisende Anomalien u. die charakterist. Linie des Elements 61 gefunden, während die Emissionsspektren (L-Serie) nichts positives ergaben. Später ausgeführte Fraktionierung einer größeren Materialmenge über die NH_4 -Th-Doppelnitrate u. Umwandlung der unkrystallisierbaren Endfraktionen in die Mg-Doppelnitrate ergab Sa-reiche Rückstände, die die früher beobachteten, die bisher dem Nd zugeschriebene Bande im Gelb betreffenden Anomalien im Absorptionsspektrum in erhöhtem Maße zeigten. (Gazz. chim. ital. 56. 435—36. Florenz, Univ.)

KRÜGER.

P. Fedotjew, nach Verss. von **T. Petrenko**, *Über den Mechanismus der Oxydation von Eisen durch Wasserdampf, Luft und Kohlensture bei hohen Temperaturen*. Elektrolyt. u. Handelseisen wurden im Strom von W., Luft oder CO_2 bei 1000—1100° oxydiert. In CO_2 u. Wasserdampf war der Oxydationsverlauf gleich. Nach 4- u. 8-std. Erhitzen war das Prod. noch zusammenhängend, nach 24 Stdn. ist es brüchig geworden. Die zuerst an der Oberfläche erscheinenden großen oktaedr. Krystalle weichen allmählich viel kleineren, aber von derselben Symmetrieart, Krystallen. Die Farbe geht von Dunkelgrau ins Gelblichmetallische über. Da die Oxydschicht vom metall. Grundkörper unschwer abgetrennt werden kann, konnte die Oxydschicht zu verschiedenen Zeiten analysiert werden (Fe^{++} u. Fe^{+++}). Sie bestand nach 4 Stdn. Oxydation aus 72,4% FeO u. 27% Fe_2O_3 , nach 8 Stdn. aus 52,45% FeO u. 47,65% Fe_2O_3 , nach 12 Stdn. aus 40,2% FeO u. 60,3% Fe_2O_3 , nach 17 Stdn. aus 31,9% FeO u. 68,1% Fe_2O_3 , nach 25 Stdn. aus 30,2% FeO u. 70,0% Fe_2O_3 ; die schließliche Zus. entspricht also ziemlich genau der Verb. Fe_3O_4 . Da trotz der dauernden Veränderung der Zus. die Krystalle der Oxydschicht ihre Form beibehalten u. da die Einphasigkeit der Schicht auch durch Mikrophotogramme nachgewiesen wurde, muß die Existenz isomorpher Mischungen zwischen FeO u. Fe_3O_4 angenommen werden. Ein Hinweis auf stöchiometr. Verb. zwischen FeO u. Fe_3O_4 oder Fe_2O_3 ergab sich nicht. — Die Oxydschicht des in der trockenen Luft geglühten Eisens bestand nach 2 Stdn. aus 30,2% FeO u. 70,0% Fe_2O_3 , nach 6 Stdn. aus 21,1% FeO u. 78,5% Fe_2O_3 , nach

12 Stdn. aus 1,6% FeO u. 98,4% Fe₂O₃. Die inneren, sich an das noch unangegriffene Fe grenzenden Schichten haben die Struktur der im Wasserdampf erhaltenen Oxydschicht u. auch die Zus. Fe₃O₄. In äußeren Schichten wird Fe₃O₄ zu Fe₂O₃ oxydiert unter Zerbröckelung. Erhitzt man einen in der Luft oxydierten Fe-Stab im Wasserdampf, so wird die Oxydschicht rasch zu Fe₃O₄ reduziert. Erhitzt man einen im Wasserdampf geglühten Eisenstab in einem Luftstrom, so bedeckt er sich mit einer samt-schwarzen, schwach magnet. Hülle, die offenbar aus einer festen Lsg. von Fe₂O₃ in Fe₃O₄ besteht. Diese feste Lsg. bildet sich nur in der Luft nicht, weil in diesem Falle die Oxydation zu rasch fortschreitet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 222—28. St.-Petersburg, Polytechn. Inst.)

BIKERMAN.

E. Carozzi, *Über Oxychloride des Quecksilbers: 2 HgCl₂·HgO—HgCl₂·HgO.* Bei 10—15-tägiger Einw. von Marmor auf eine 5%ig. HgCl₂-Lsg. bei 12—14° entsteht ein mechan. leicht trennbares Gemisch gut ausgebildeter Krystalle von 2 HgCl₂·HgO (im Licht ca. 90%, im Dunkeln ca. 50%) mit schwarzem HgCl₂·2 HgO (5 bzw. 40%) u. einem roten Braun, aus verschiedenen Oxychloriden bestehenden Pulver (5 bzw. 10%). 2 HgCl₂·HgO bildet citronengelbe, an der Luft nicht veränderliche Krystalle von maximal 1—2 mm Länge, kub. mit häufig tafelförmigem Habitus; beobachtete Formen {110}, {111} u. {100}; $n_D^{18} = 2,001$, Dispersion sehr gering; $D_4^{18} 6,39$. — HgCl₂·HgO, durch 15—20-tägige Einw. von Marmor auf eine 1,25%ig. HgCl₂-Lsg. bei 12—14°. Man erhält ein mechan. trennbares Gemisch von HgCl₂·HgO u. HgCl₂·2 HgO; im zerstreuten Licht überwiegt anfangs das erstere, von ca. 10 Tagen ab immer mehr das zweite (nach 2 Monaten ca. 90% des Reaktionsprod.); im Dunkeln herrscht stets HgCl₂·HgO (65—70% nach 2 Monaten) vor. Sehr kleine $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ mm lange, goldgelbe durchsichtige, rhomb. Krystalle von prismat. Habitus; a:b:c = 0,78 363:1:0,52 724. (Gazz. chim. ital. 56. 175—79. Turin, R. Scuola Ingegneria.)

KRÜGER.

Willy Lange, *Beiträge zur Kenntnis der Kupfer(II)-amminverbindungen.* Vf. versucht, mit Hilfe von Mol.-Gew.- u. Leitfähigkeitsbestz. zu entscheiden, ob Cu(II)-4-amminverb. das Cu koordinativ 6- oder 4-wertig enthalten. Es gelang nicht, einen endgültigen Entscheid zwischen den Formeln [Cu,4am]X₂ u. [Cu,4am,2X] zu treffen; jedoch konnte eine Verb. der Borfluorwasserstoffsäure dargestellt werden, in der die Koordinationszahl 6 anzunehmen ist.

Versuche. Zur Best. der HBF₄ wurde deren Nitratsalz, C₂₀H₁₈N₄·HBF₄, grüne Nadeln vom F. 224,5° (unkorr.), benutzt. — Kupferborfluorid-5-ammin- $\frac{1}{2}$ -hydrat, Cu(BF₄)₂·5NH₃· $\frac{1}{2}$ H₂O, hellblaue Tafeln, die an der Luft verwittern. Entsteht aus Cu(OH)₂·NH₄·BF₄ u. NH₃. Durch Aufbewahren im Vakuum über H₂SO₄ geht die Verb. über in Kupferborfluorid-4-ammin, Cu(BF₄)₂·4NH₃, blaues, violettstichiges Pulver vom F. 188°. Dieses liefert mit wenig W. von 30° Kupferborfluorid-4-ammin-2-hydrat, Cu(BF₄)₂·4NH₃·2H₂O, dunkelblaue Krystalle. Durch Behandeln des wasserfreien 4-Ammins mit NH₃ u. durch therm. Abbau wurde das hellblaue 6- u. das etwas dunklere 5-Ammin erhalten. — Kupferborfluorid-2-äthylendiamin-1-ammin, Cu(BF₄)₂·2en, 1NH₃, hellblaue Nadeln aus Cu(OH)₂·NH₄·BF₄ u. Äthylendiamin. An der Luft oder über H₂SO₄ verliert die Verb. das NH₃-Mol. u. geht über in Kupferborfluorid-2-äthylendiamin, Cu(BF₄)₂·2en, rote Tafeln vom F. 243° (unkorr.). Mit NH₃ liefert es die Ausgangssubstanz zurück. — Mit Pyridin wurden folgende Verb. hergestellt: Cu(BF₄)₂·4py; Cu(BF₄)₂·4py·2H₂O; Cu(BF₄)₂·6py·2H₂O. — Die folgenden Verb. wurden, soweit nicht anders erwähnt ist, aus Cu(OH)₂·NH₄-Salz u. NH₃ oder Äthylendiamin hergestellt. — Kupferchlorat-4-ammin, Cu(ClO₃)₂·4NH₃, hellviolette Substanz, F. 142—145°. — Kupferchlorat-2-äthylendiamin, Cu(ClO₃)₂·2en, rotviolette Blättchen u. Nadeln, detonieren zwischen 168 u. 173°. — Kupferjodat-1-ammin-2-hydrat, Cu(JO₃)₂·4NH₃·2H₂O, hellblaue Krystalle. Geht durch Verlust von 2H₂O über in das blauviolette Tetrammin, Cu(JO₃)₂·4NH₃. — Kupferjodat-2-äthylendiamin-2-hydrat, Cu(JO₃)₂·2en·2H₂O, rotviolette Krystalle, die sich beim Erhitzen unter teilweisem Verpuffen zer-

setzen. — *Kupferperchlorat-2-äthylendiamin-1/2-hydrat*, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{en} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, rotviolette prismat. Nadeln, zers. sich über 245° . Mit NH_3 bildet es *Kupferperchlorat-2-äthylendiamin-1-ammin-1/2-hydrat*, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{en} \cdot 1\text{NH}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Prismen aus W. — *Kupferfluorsulfonat-2-äthylendiamin-1-ammin-1/2-hydrat*, aus dem en-Salz u. NH_3 , blaues Pulver. — *Kupferamidossulfonat-4-ammin*, $\text{Cu}(\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$, kobaltblaue Tafeln. — *Kupferamidossulfonat-2-äthylendiamin-1-hydrat*, $\text{Cu}(\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{en} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, bischofsilafarbene Blättchen vom F. 110° unter H_2O -Abspaltung; F. der wasserfreien Substanz 200° . — *Kupferseleniat-4-ammin-2-hydrat*, $\text{CuSeO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, himmelblaue Krystalle. Geht durch H_2O -Abspaltung über in blauviolettetes $\text{CuSeO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$; dieses gibt beim Erhitzen das grüne *2-Ammin*. — *Kupferseleniat-2-äthylendiamin*, $\text{CuSeO}_4 \cdot 2\text{en}$, hellviolette, perlenartig glänzende Substanz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2107—13. 2432. Berlin, Univ.)

RAECKE.

R. Portillo, *Über einige Oxalotartrowismutiale*. (Vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. **22**. 133; C. **1925**. I. 2368.) Die komplexe Säure, $[\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2]\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I), löst sich unter B. komplexer Verbb. in Alkalisalzen organ. Säuren. Die Lsgg. krystallisieren nicht; nur aus den Lsgg. in *Alkalioxalaten* erhält man beim Abkühlen krystallisierende Verbb., in deren Komplex eine $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)$ -Gruppe durch $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4$ ersetzt ist: $[\text{Bi} \frac{\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6}{\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4}] \text{Me} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Alle diese Verbb. enthalten Krystallwasser, das sie im Vakuum über H_2SO_4 oder beim Erhitzen auf 120° im Trockenschrank verlieren. — *K-Aquooxalotartrobismutiat*, $[\text{Bi} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4] \cdot \text{K} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, beim Lösen von I in neutralem K-Oxalat, mit größerer Ausbeute bei Anwendung des 2- oder 3-fachen Vol. W. für die Lsg. von I, weißes Krystallpulver, u. M. vorwiegend Oktaeder vom regulären System. — *Na-Salz*, $[\text{Bi} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4] \cdot \text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, entsprechend wie bei vorst. Verb., weißes krystallin. Pulver, u. M. vorwiegend Würfel vom regulären System. *NH₄-Salz*, $[\text{Bi} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4] \cdot \text{NH}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, entsprechend wie bei vorst. Verb. Krystallform ähnlich der des Na-Salzes. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 244—50. Madrid.) LEHM

H. Remy, *Aus der Chemie des Ruthens*. 1. Ein bequemer u. hochempfindlicher Ru-Nachweis: Um Ru in geringen Mengen, z. B. in Rückständen, nachzuweisen, oxydiert Vf. mit Cl-Gas in wss. Lsg. zu RuO_4 , das sich in wenig vorgelegter konz. HCl mit intensiv brauner Farbe löst. Apparatur siehe Original. Man kann so 10^{-6} g Ru nachweisen. Fe, sowie einzelne Absorbentien (Tierkohle, gallertige Zinnsäure) können die Empfindlichkeit der Rk. etwas herabsetzen. — 2. Wasserlöslichkeit des RuO_4 : Die Zers. des RuO_4 in wss. Lsg. wird durch geringe Cl-Mengen (2 mg/ccm) verhindert. Die Löslichkeitswerte sind tabellar. gegeben. Das spezif. Gewicht der gesätt. RuO_4 -Lsg. bei 20° ist $1,0126 \pm 0,0004$. Aus dem Schmelzfluß erstarrtes orangefarbenes u. gelbes nadelartiges RuO_4 zeigen bei 10 u. 15° keinen Löslichkeitsunterschied. — 3. Über die Rolle des CO bei der Darst. des RuCl_3 durch direkte Vereinigung der Bestandteile: Durchgreifende Chlorierung von Ru ist nach WÖHLER u. BALZ (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **139**. 411; C. **1924**. II. 2741) bei schwarzem feinverteiltem Metall ohne Katalysator möglich, bei grauem nur in Ggw. von CO (JOLY, C. r. d. l'Acad. des sciences **114**. 291 [1892]). Vf. hat mit **Th. Wagner** diesen Befund bestätigt u. nimmt mit MANCHOT u. KÖNIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 2132; C. **1925**. I. 353) intermediäre B. einer CO-Cl-Verb. des Ru an, wodurch dieses fein verteilt werden soll. Dem Chlor beigemengter Sauerstoff wird durch das CO unschädlich gemacht. Auch RuO_2 kann mit Cl-CO-Gemisch unmittelbar in RuCl_3 überführt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 1061—65. Hamburg.)

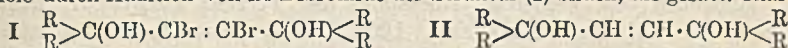
R. K. MÜLLER.

D. Organische Chemie.

P. Petrenko-Kritschenko, **W. Bogatski** und **N. Lubman**, *Über die Geschwindigkeit der Esterbildung*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **58**. 215—18. — C. **1925**. II. 1515.)

BIKERMAN.

Wl. Krestinsky, Zur Einwirkung der Haloidverbindungen des Phosphors und der Haloidwasserstoffsäuren auf Acetylen- γ -glykole. Vf. kommt auf Grund nachstehender Rkk. zu dem Ergebnis, daß dem bei der Einw. von HBr auf Tetramethylbutindiol entstehenden Dibromid, F. 39°, nicht die von DUPONT (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 198; C. 1911. I. 800) angegebene Formel $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$, sondern die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CBr}\cdot\text{CBr}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ zukommt: Mit Tetranitromethan gibt es Gelbfärbung. Bei Oxydation mit KMnO_4 entsteht Aceton, α -Oxyisobuttersäure u. Oxalsäure. Für die Mol.-Ref. in A. u. Toluol als Lösungsm. fand Vf. die Werte 55,70 bzw. 54,83. Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2$ $\overline{\text{F}}_1$ 52,67 u. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2$ $\overline{\text{F}}_3$ (für 2 Doppelbindungen u. 1 konjugierte Doppelbindung) 55,47. Die schwere Oxydierbarkeit u. das indifferente Verh. des Dibromids gegen Br, das bei Annahme einer dreifachen Bindung nicht zu erklären ist, findet bei Annahme zweier Doppelbindungen seine Erklärung dadurch, daß Acetylen-glykole durch Addition von Br Dibromide der Struktur (I) bilden, die gesätt. Charakter



besitzen, während die entsprechenden Äthylenglykole (II) sich wie ungesätt. Verb. verhalten. Ersatz der beiden H-Atome an der Äthylbindung gibt also der ganzen Gruppierung gesätt. Charakter. Dagegen gelang es Vf., durch fraktionierte Dest. des Einw.-Prod. von PBr_3 auf Tetramethylbutindiol 3 isomere Dibromide zu erhalten, von denen das eine die von DUPONT angenommene Struktur hat. Aus der 1. Fraktion, Kp.₁₃ 100—104°, krystallisieren Nadeln, F. 46—48°, aus, die mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung geben u. sich durch K_2CO_3 -Lsg. in Tetramethylbutindiol zurückverwandeln lassen. Die Acetylenbindung ist also erhalten geblieben, u. das entstandene Dibromid hat die Formel $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CBr}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$. An der Luft zers. es sich leicht unter B. eines fl. Isomeren, das mit Tetranitromethan Gelbfärbung gibt. Ebenso enthalten die 2. Fraktion, Kp.₁₃ 111—113°, violett, u. die 3. Fraktion, Kp.₁₃ 116—118°, farblos, Äthylbindungen. Letztere gibt bei der Red. durch Zn in A. einen sich an der Luft leicht oxydierenden KW-stoff C_8H_{12} . Durch Red. des Dibromids vom F. 39° mit Zn in A. entstehen Krystalle, F. 35°. die sich an der Luft in eine amorphe, unl. M. verwandeln, die beim Erhitzen explodiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1930—36. Leningrad, Forst.-Inst.)

RAKOW.

J. Salkind und **A. Kruglow**, Einwirkung von Bromwasserstoff auf ein Glykol der Acetylenreihe. Bei der Einw. einer gesätt. Lsg. von HBr in Eg. auf Diphenylbutindiol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, hat Vf. zwei Verb. erhalten: a) Bromid, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{OBr}$, das bei Oxydation mit KMnO_4 in Aceton Benzoesäure gibt, gegen KMnO_4 in alkal. Lsg. u. gegen Br indifferent ist, u. mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ nicht reagiert, also keine Hydroxylgruppe enthalten kann. O muß daher oxydartig gebunden sein, während Br nur an einer Doppelbindung stehen kann (vgl. hierzu vorst. Ref.). Der Verb. entspricht also die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CBr}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; b) Tribromid, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Br}_3$, das sich gegen Br

u. KMnO_4 wie das Monobromid verhält. Vf. nimmt an, daß es aus diesem durch 2HBr-Anlagerung u. H_2O -Abspaltung entstanden ist, u. faßt es als 1,4-Diphenyl-1,2,4-tribrom-2-buten, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CBr}:\text{CH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, auf. Bei Einw. einer halbesätt. Lsg. von HBr in verd. Eg. auf das Glykol erhielt Vf. neben dem Bromid a drei, wahrscheinlich strukturisomere Dibromide des Diphenylbutadiens. Für die doppelten Bindungen spricht die Rk.-Trägheit der ungesätt. Bindung gegenüber Br, wie auch die der Br-Atome gegen Verseifung. — Monobromoxyd a, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{OBr}$, B. durch Einw. gesätt. HBr-Lsg. in Eg. auf Diphenylbutindiol (F. 140°) bei gewöhnlicher Temp., gelbes Öl. — Gibt mit verd. HBr-Lsg. in Eg. das Tribromid b, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Br}_3$, Krystalle aus Aceton, F. 155°. Letzteres entsteht auch durch Einw. von HBr-Eg.-Lsg. auf das Dibromid II, wie auch als Nebenprod. bei der Darst. des Monobromids. — Dibromide, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2$: I, B. aus Diphenylbutindiol u. halbesätt. Lsg. von HBr in 92—95°/ig. Eg. bei 0°, Prismen

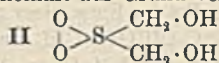
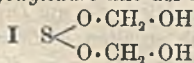
aus PAe., F. 92—95°. — II, B. analog I bei gewöhnlicher Temp. oder durch Umlösen von I in h. Bzn. oder Aceton, Prismen aus Lg., F. 114—115°. Beim Schütteln mit alkoh. KOH entsteht *Diphenyldiacetylen*. Oxydat. mit KMnO_4 ergab Benzoesäure. — III, B. bei der Einw. von gesätt. HBr-Lsg. in 92—95°/ig. Eg. auf II, gelbes Öl, nicht unzers. im Vakuum destillierbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1936—41. Leningrad.)

RAKOW.

L. Blanchard, *Über Äther des 1,3-Dihalogenisopropylalkohols*, $\text{CH}_2\text{X}\cdot\text{CH}(\text{OR})\cdot\text{CH}_2\text{X}'$, und des *Monohalogenpropandials*-(1,2), $\text{CH}_2(\text{OR})\cdot\text{CH}(\text{OR}')\cdot\text{CH}_2\text{X}$. Leitet man durch α -Dichlorhydrin, in welchem 1 Mol. Trioxymethylen suspendiert ist, unter Wasserkühlung HCl, so entsteht *2-Chlormethoxy-1,3-dichlorpropan*, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cl})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, schwach sirupöse, rauchende Fl., Kp.₁₇ 95—96°. Wird von W. glatt wieder in α -Dichlorhydrin, HCHO u. HCl zerlegt. Bei der ersten Dest. bleibt ein ziemlich reichlicher, allmählich fest werdender Rückstand des *Formals* $\text{CH}_2[\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]_2$, Nadeln aus A., F. 51° (vgl. STAPPERS, C. 1905. I. 921). Dessen B. ist so zu erklären, daß durch einen Rest von schwer zu entfernendem W. etwas der obigen Chlormethoxyverb. zers. wird u. der so gebildete HCHO sich mit α -Dichlorhydrin kondensiert. Das Formal wird von h. verd. HCl leicht verseift. Durch Variieren der Halogene im α -Dichlorhydrin u. HCl läßt sich so eine ganze Gruppe von halogenierten Äthern gewinnen. — Überträgt man dieselbe Rk. auf α -Monochlorhydrin, so erhält man *1,2-Dichlormethoxy-3-chlorpropan*, $\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{Cl})\cdot\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cl})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. — Läßt man auf diese chlorierten Äther RMgX einwirken, so entstehen die Äther $\text{CH}_2\text{X}\cdot\text{CH}(\text{OCH}_2\text{R})\cdot\text{CH}_2\text{X}'$ u. $\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{R})\cdot\text{CH}(\text{OCH}_2\text{R})\cdot\text{CH}_2\text{X}$. Dargestellt wurden $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, Kp.₁₈ 63 bis 65°, u. $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\text{J}$, Kp.₂₀ 95—98°. Bei der Dest. bleibt immer ein kristallisierender Rückstand, wahrscheinlich wieder ein symm. Formal, im ersten Falle das oben angegebene, im zweiten $(\text{CH}_2\text{J})(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_2\text{J})$. — Es soll versucht werden, durch Kondensation mit Bzl. das Cl der Gruppe OCH_2Cl direkt gegen C_6H_5 auszutauschen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1119—21. Angers, Fac. libre des Sciences.)

LINDENBAUM.

A. Binz, *Zur Konstitution der Sulfoxyverbindungen*. 14. Mitt. *über Sulfoxyverbindungen*. (13. vgl. BINZ, RÄTH u. WALTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1398; C. 1924. II. 2157.) Vf. vergleicht die nach RASCHIG (S. 1400) aufgestellte Formel II der *Diformaldehydsulfoxyssäure* mit der bisherigen I u. kommt auf Grund verschiedener Rkk.



der Sulfoxyverb. zu der Ansicht, daß, wenn auch manche Rkk. zugunsten der Formel I sprechen, doch beide Arten der Formulierung bei der Erklärung anderer Rkk. versagen. Eventuell werden hier Formeln der Koordinationslehre oder Stereochemie befriedigende Aufklärung schaffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1695—98. Berlin, Landwirtschaftl. Hochsch.)

RAECKE.

E. Rupp und **H. Schlee**, *Über Formaldehydbildung bei der Reduktion der Kohlensäure durch Wasserstoffperoxyd*. Bei Ggw. geringer Mengen von Ferrisalzen bildet sich in Lsgg. von NaHCO_3 mit H_2O_2 neben Ameisensäure spontan *Formaldehyd*. Der entweichende O_2 enthält CO_2 . — Der Formaldehydgehalt wurde colorimetr. mit einer Fe-baltigen Lsg. von Pepton geschätzt. — Ameisensäure ist das erste Reduktionsprod. der Kohlensäure, dann scheint Formaldehyd neben $\text{CO}(\text{OH})_2$ aus der Ameisensäure durch Cannizarosche Disproportionierung zu entstehen. (Biochem. Ztschr. 172. 373 bis 378. Breslau, Pharmazcut. Inst.)

F. MÜLLER.

G. Fouque und **M. Cabanac**, *Über die Darstellung des Diäthylacetals*. Bei dem Verf. von ADKINS u. NISSEN (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2749; C. 1923. I. 1013) wirkt nach Ansicht der Vff. das CaCl_2 (u. auch andere Salze) weder als echter Katalysator noch einfach als wasserentziehendes Mittel, sondern seine Wrkg. beruht auf der

Trennung des Rk.-Gemisches in zwei fl. Phasen, von denen die obere reich an *Acetal*, die untere reich an A., W. u. Aldehyd ist. Als Katalysator fungiert wahrscheinlich eine kleine Menge aus Aldehyd entstandener Essigsäure. Die Ausbeute mußte sich verbessern lassen, wenn man ein Lösungsm. für Acetal zugab, das von diesem durch Dest. leicht trennbar u. mit W. nicht mischbar war, so daß letzteres in dem Maße seiner B. in die untere Schicht getrieben würde. Als geeignet erwies sich ein zwischen 200 u. 300° sd., gereinigtes Petroleum. An Stelle von Aldehyd benutzt man vorteilhaft Metaldehyd. 265 ccm 95%ig. A., 96 g Metaldehyd, 70 g CaCl₂, 300 ccm Petroleum, 5 ccm HCl (22° Be') werden auf dem Wasserbad am Kühler erhitzt. Bei 60° tritt infolge Entpolymerisierung des Metaldehyds lebhaftes Aufkochen ein. Nach 4-std. Kochen wird erkalten gelassen, vom CaCl₂-Kuchen abgossen, rektifiziert, Fraktion 100—110° gesondert aufgefangen, der tiefer u. höher sd. Teil zum CaCl₂ zurückgegeben, die ganze Operation nochmals u. dann noch ein drittes Mal wiederholt. Alle Fraktionen 100—110° werden einige Tage mit CaCl₂ behandelt, dest., Fraktion 102 bis 105° einige Wochen mit Na stehen gelassen, wieder rektifiziert. Kp. 104°. Ausbeute bis 90%. Petroleum u. CaCl₂ können leicht zurückgewonnen u. wieder benutzt werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1184—86.) LINDENBAUM.

Edmund O. von Lippmann, Bericht (Nr. 84 und 85) über die wichtigsten im 2. Halbjahre 1925 und im 1. Halbjahre 1926 erschienenen Arbeiten aus dem Gebiete der reinen Zuckerchemie. (Vgl. S. 880.) (Dtsch. Zuckerind. 51. 830—31. 853—55. 875 bis 76. 899—900. 924—25.) RÜHLE.

P. A. Levene und **G. M. Meyer**, *Pentamethylglucose* und ihr *Dimethylacetal*. Als Ausgangsmaterial für die Darst. der Pentamethylglucose dient *d-Glucosediäthylmercaptal*, das zunächst mit Dimethylsulfat u. 30%ig. NaOH bei 75° behandelt wird. Auf 35 g Ausgangsmaterial werden 60 g (CH₃)₂SO₄ in Portionen von 5 g angewendet. Die Rk. muß in 1/2 Stde. beendet sein, da sonst starke Verfärbung eintritt. Das Rk.-Prod. ist ein gelber Sirup vom Kp._{0,6} 148—165°, der aus einem Gemisch von Tetra- u. Pentamethylderiv. besteht, u. nach FREUDENBERG weiter methyliert wird. Die äther. Lsg. des Sirups bleibt 1 Nacht über metall. Na stehen, wird filtriert u. im Vakuum eingedampft. Der Rückstand löst sich in der Kälte durchsichtig braun in CH₃J. Auf Zimmertemp. erwärmt, hellt sich die Lsg. in 20—30 Min. auf. In diesem Zeitpunkt muß die Rk. durch Zusatz von Ä. unterbrochen werden, da sonst Dunkelfärbung. *Pentamethyl-d-glucosediäthylmercaptal*, C₁₅H₃₂O₆S₂, gelber Syrup von knoblauchähnlichem Geruch, vom Kp._{0,6} 152°, n_D²⁰ = 1,48838, D.₄²⁰ 1,0834, [α]_D²⁰ = +19,2° (CH₃OH; c = 4,04), l. in A. u. Ä., unl. in W.; reduziert Fehlingsche Lsg. nicht. — Daraus durch Behandlung mit HgCl₂ *Pentamethylglucose*, C₁₁H₂₂O₆. Sirup vom Kp._{0,4} 108—110°, n_D²⁰ = 1,44665, D.₄²⁰ 1,0944, M_D = 61,00 (ber. 61,22), [α]_D²⁰ = -35,1° (C₂H₅Cl₄; c = 4,696). In CH₃OH zeigt sie Mutarotation infolge B. des Acetals. [α]_D¹² = -33,5° → [α]_D²⁰ = +11,9° (c = 4,2, Endwert nach 18 Stdn.). L. in A. u. Ä. Die rohe Pentamethylglucose enthielt noch geringe Mengen flüchtiger S-Verbb., die durch Zusatz von wenig trockenem KMnO₄ bei der Dest. zerstört werden. Reduziert Fehling nur beim Kochen, aber ammoniakal. AgNO₃-Lsg. u. KMnO₄ schon bei Zimmertemp. energisch. Äquimolare Mengen Pentamethylglucose u. Tetramethylglucose reduzieren Fehling im Verhältnis 1,85:1. — *Dimethylacetal*, C₁₃H₂₆O₇, mit 1%ig. methylalkohol. HCl bereitet, Sirup vom Kp._{0,8} 95°, n_D²⁰ = 1,43730, [α]_D = +15,09° (CH₃OH, c = 4,44). L. in A., Ä., W. (Journ. Biol. Chem. 69. 175—80. New York, Rockefeller Inst. for Med. Research.) OHLE.

Harry Sobotka, *Die Oxydation methylierter Glucosen*. VI. unterwirft die folgenden Zucker: *Glucose* (I), *3-Monomethylglucose* (II), *2,3-Dimethylglucose* (III), *3,5,6-Tri-methylglucose* (IV), *2,3,4,6-Tetramethylglucose* (V), *2,3,4,5,6-Pentamethylglucose* (VI) u. *Diacetonmannose* (VII) einem vergleichenden Studium ihrer Oxydation im Hinblick auf den dabei stattfindenden O-Verbrauch. Die Oxydation wurde nach drei

Methoden ausgeführt: 1. nach WILLSTÄTTER u. SCHUDEL, 2. nach LEHMANN-MAQUENNE, 3. nach BERTRAND. Nach 1. verbrauchen alle Zucker quantitativ nur 2 Äquivalente O, d. h. es wird nur die Aldehyd- zur Carboxylgruppe oxydiert. Nach 2. verbrauchen I ca. 5, II ca. 3, III weniger als 1, IV genau 2, V genau 1 u. VI ca. 1,5 Äquivalente O. Nach 3 verbrauchen: I ca. 5,5, II ca. 4, III u. IV 2, V u. VI weniger als 2 Äquivalente O. VII wird bekanntlich nach 2 u. 3 nicht angegriffen. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabellen u. graph. wiedergegeben. Daraus leitet Vf. folgende Regel ab. Das Reduktionsvermögen einer substituierten Hexose hängt nicht allein von der Zahl der substituierenden Gruppen, sondern auch von ihrer Stellung ab. Es wird herabgesetzt sowohl durch eine Zunahme der Methylgruppen als auch durch die Entfernung der 1. Methylgruppe vom reduzierenden C-Atom 1, u. zwar durch Beeinträchtigung (bei II) bzw. Verhinderung (bei III—VII) der Enolbildung. Daß die Differenzen zwischen den verschiedenen Zuckern bei der Oxydation nach 3 weniger stark ausgeprägt sind als nach 2, dürfte auf den stärkeren Alkaligehalt des Bertrandschen Reagenzes zurückzuführen sein, da dieser die Enolisierung erleichtert. Die unerwartete Tatsache, daß V stärker oxydiert wird als III glaubt Vf. durch die Ggw. von Ringstrukturen verschiedener Stabilität erklären zu dürfen. (Journ. Biol. Chem. 69. 267—75. New York, Rockefeller Inst. for Med. Research.) OHLE.

H. Ost, *Isocellobiose und Cellotriose*. Vf. gibt eine Verbesserung der Darst. von *Isocellobiose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $[\alpha]_D = +24,6^\circ$, nach OST u. PROSIEGEL (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 106; C. 1920. I. 856), die er in 6% Ausbeute durch Acetylierung von *Cellulose*, d. h. aus Baumwolle erhält. Die bei der Verseifung der Acetylierungsgemische gewonnenen, in A. schwerl. Kohlenhydrate enthalten neben Dextrinen noch eine bisher nicht bekannte *Cellotriose*, $C_{18}H_{32}O_{16}$, die man durch Lösen der Kohlenhydrate in W. u. fraktioniertes Ausfällen der Dextriene mit A. rein darstellt. Sie zeigt Mutarotation mit einer Enddrehung $[\alpha]_D = +10,5^\circ$ u. ein Reduktionsvermögen von ca. 45 (Glucose = 100). Sie kommt aus W. oder wss. A. in feinnadeligen Warzen, schmeckt kaum süß u. ist mit Bierunterhefe nicht vergärbbar. Wird durch 3%ig. Salzsäure nach 10 Stdn. unrvollständig zu *Glucose* aufgespalten, bildet ein ll. schleimiges Osazon. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1117—19. Hannover.) BEHRLE.

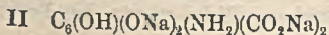
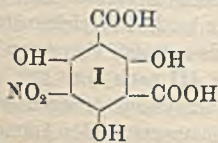
M. Dojarenko, *Isomere Umwandlungen der cyclischen Kohlenwasserstoffe bei der Einwirkung von Katalysatoren*. Vf. leitete cycl. KW-stoffe über erhitztes Al_2O_3 , nahm das Reaktionsprod. in Br auf, trennte die Bromide u. bestimmte auf diese Weise die Zus. der entstandenen KW-stoffe. Aus *Methylencyclobutan* (I) entstand als Hauptprod. *Isopren*, aus *Methyltrimethylen* (II) entstand als Hauptprod. *Pseudo-* u. als Nebenprod. *Isobutylen*. Da auch aus α,α -Dimethylcyclopropan Trimethyläthylen (vgl. IPATIEW, HUHNS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2015), aus Äthylcyclopropan α -Methyl- β -äthyläthylen (vgl. ROSANOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 182; C. 1923. I. 1490) u. aus Methylencyclobutan 1-Methylcyclobuten-(1) (vgl. FILIPPOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1197; C. 1915. I. 1058) erhalten wird, so kann als Regel gelten, daß die Isomerisation zur B. bzw. Anreicherung von Methylgruppen führt. Berechnet man nach FAJANS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 643; C. 1920. I. 813) die Bildungswärmen der C—C-Bindungen in den Ausgangssubstanzen u. den Endprodd. der obigen Umlagerungen, so findet man, daß stets energiereichere Substanzen entstehen. — Versuche: I wurde bei 400—430° über Al_2O_3 geleitet, welches dabei hellbraun wird. Leichtere Fraktionen des Reaktionsprod. ergaben die Bromide $C_2H_{10}Br_2$ vom Kp. 56—63°, $C_5H_8Br_4$ vom Kp. 156—160° u. $C_5H_8Br_2$ vom Kp. 184—185°. Aus dem Dibromid wurden mittels Zn-Staubes *Trimethyläthylen* u. α -Methyl- β -äthyläthylen erhalten, aus dem Tetrabromid *Isopren*. Die schwereren Fraktionen enthielten *Cymol*, welches — wie auch $(CH_3)_2C:CH:CH_3$ u. $C_2H_5:CH:CH:CH_3$ — wohl ein sekundäres Umwandlungsprod. des *Isoprens* ist. —

II lieferte bei 340—360° über Al_2O_3 außer Pseudo- u. Isobutylen einen bei 90—110° sd. KW-stoff. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 1—15.) BIKERMAN.

M. Dojarenko, Die von isomeren Umwandlungen begleitete katalytische Zersetzung cyclischer Alkohole der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. (Vgl. vorst. Ref.) Cyclopropylcarbinol (I) u. Cyclobutanol (II) liefern beim Leiten über erhitztes Al_2O_3 viel Propylen, weniger Erythren, noch weniger Cyclobutanon u. Crotonaldehyd; Allylcarbinol (III) ergibt dieselben Prodd. mit Ausnahme von Cyclobutanon. Die Entstehung des Propylens ist unerklärlich; Erythren bildet sich statt Methylencyclopropan u. Cyclobutens (der normalen Dehydratationsprodd.), weil seine C—C-Bindungen unter einer größeren Energieabgabe entstehen. — I gibt — außer Gasen — unterhalb ca. 350° vorwiegend leichtere Fraktionen, aus welchen Cyclobutanon (Semicarbazon, F. 201—202°) u. Crotonaldehyd (Semicarbazon, F. 184—185°) isoliert wurden, bei höheren Temp. sehr viel W. u. hochsd. polymere Prodd. Die M. der Gase nahm mit steigender Temp. zu, die der Fl. ab. Propylen wurde von einem Butylen in geringer Menge begleitet. — Die Zers. von II u. III wurde nur bei 400° untersucht. — Die neben dem Propylen aus $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ entstehende Kohle setzt sich auf dem Katalysator ab u. kann qualitativ nachgewiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 16—26.) BIKERMAN.

M. Dojarenko, Dehydratation der cyclischen Alkohole $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ in Gegenwart von Katalysatoren. (Vgl. vorst. Ref.) Als Hauptprod. entstand aus Methylcyclopropylcarbinol (I) α -Methylerythren, aus 1-Methylcyclobutanol-(I) (II) Isopren, aus Cyclobutylcarbinol (III) Cyclopenten. Die anomale Wasserabspaltung wird dadurch verursacht, daß die n. Prodd. (Vinyltrimethylen, 1-Methylcyclobuten-(1) u. Methylencyclobutan) der Alkohole geringere Bildungswärmen haben als die tatsächlich entstehenden. Vergleich der Energiewerte zeigt, daß nur Umlagerungen Dreiring \rightleftharpoons Vierring u. Fünfring \rightleftharpoons Sechsring umkehrbar verlaufen können, während die anderen Ringschlüsse u. -öffnungen einseitig sind. Dementsprechend sind in der Literatur 27 Spaltungen des dreigliedrigen Ringes beschrieben u. keine Schließung einer offenen Kette zum Dreiring; 5 Übergänge Dreiring \rightarrow Vierring u. 2 Übergänge Vierring \rightarrow Dreiring; 9 Ringspaltungen des Vieringes u. keine Schließung; 18 Umlagerungen Vierring \rightarrow Fünfring u. eine zweifelhafte Umlagerung des Fünf- in den Vierring; 8 Umwandlungen Fünfring \rightarrow Sechsring, 27 umgekehrte Umwandlungen. — I, $\text{C}_5\text{H}_9\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2$, wurde bei 240—365° über Al_2O_3 entwässert. Die Menge der Gase u. der leichteren Fl. nahm mit steigender Temp. zu. Neben $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$ entstanden Divinylmethan, $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, u. Methylcyclobuten (?). — Die Dehydratisierung von II wurde bei 370—375° u. 410—420° untersucht. Die Menge der Gase nimmt mit steigender Temp. zu, die der leichteren KW-stoffe ab, weil bei höheren Temp. viel polymere Prodd. entstehen. Neben Isopren wurden in untergeordneten Mengen gefunden: Trimethyläthylen u. Cymol. — Aus III entstand bei 415—430° in guter Ausbeute Cyclopenten, Kp.₇₅₁ 43—44,2°; D.₁₀ 0,7776; n_D¹⁰ = 1,4287. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 27—38. Moskau, Landwirtschaft. Akademie.) BIKERMAN.

E. Orlow, Nitrieren von Xylol mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,35—1,29) in Gegenwart von Quecksilber. VI. nitriert techn. Xylol mit einem Gehalt von über 60% m-Xylol mit verd. HNO_3 in Ggw. von 2% Hg u. isoliert aus dem Rk.-Prod. einen gelben u. einen orangefarbenen Körper. Der gelben Verb. kommt wahrscheinlich Formel I zu. Das Na-Salz ihres Red.-Prod. (II) gibt beim Diazotieren in Ggw. von H_2SO_4 in der Wärme u. nachfolgendem Behandeln mit Na_2CO_3 eine dunkelgelbe Verb. $\text{C}_6(\text{OH})_3(\text{ONa})(\text{CO}_2\text{Na})_2$; beim Diazotieren u. Kuppeln mit β -Naphthol, α -Naph-



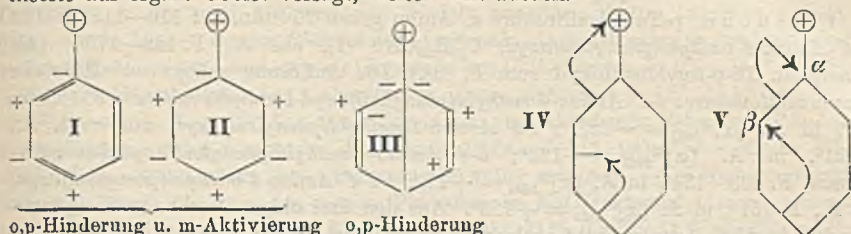
thylamin u. Benzidin liefert II unbeständige Farbstoffe, die Baumwolle orange bzw. bordeauxrot anfärben. Der orangefarbene Körper zeigt ein dem gelben ähnliches Verh. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2114—16. Charkow, Rußland, Techn. Inst.) RAECKE.

Gilbert T. Morgan und **Wilfred John Hickinbottom**, *Über die Trennung der Bestandteile des Handelsxyloidins*. Ein rohes Xyloidin, aus dem m- u. p-Xyloidine schon teilweise entfernt waren, wurde wie folgt in seine Bestandteile zerlegt: 7,71 Rohprod. mit 1,91 Eg. vermischen, nach 24 Stdn. gebildetes Acetat entfernen. Daraus 2,52 l 4-m-Xyloidin, Kp. 213—215°. Die Absecheidung ist jedoch nicht quantitativ. Zum Filtrat 10,6 l W. u. 1,84 kg konz. H₂SO₄ geben, am anderen Tag Sulfate mit NaOH zerlegen, Amine mit 2,15 l konz. HCl versetzen, nach 48 Stdn. ausgefallenes Hydrochlorid zerlegen. Erhalten 2,6 l p-Xyloidin. Die Trennung ist auch hier unvollständig. Zu 1,28 l des Filtrats vom Hydrochlorid 1,1 kg Pikrinsäure u. 2 l A. geben, bis zur Lsg. erwärmen, beim Erkalten erhaltenes Pikrat aus A. bis zum F. 220° umkrystallisieren, alkoh. Mutterlaugen wieder dem Hydrochloridfiltrat zusetzen u. einengen. Pikrat mit w. NH₄OH zerlegen, Amin mit Bzl. extrahieren, aus Lg. umkrystallisieren. Ist 4-o-Xyloidin, Prismen, F. 49°. Aus den Pikratfiltraten A. durch Dest. entfernen, mit NH₄OH erwärmen, Amine in die Sulfate überführen, diese aus W. fraktioniert krystallisieren, um die wl. Sulfate vom sl. Sulfat des 2-m-Xyloidins zu trennen. Eine Probe jeder Fraktion wird acetyliert. Das 2-Acetamino-m-xylo, F. 176°, ist wl. in Bzl. Man kann auch — bei Überschuß der anderen Isomeren — das Gemisch der Acetylderiv. mit konz. HCl eindampfen u. in W. gießen, wobei das schwer verseifbare 2-Acetamino-m-xylo ausfällt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 221—22. Edgbaston, Univ. of Birmingham.)

LINDENBAUM.

Harry Raymond Ing und **Robert Robinson**, *Der orientierende Einfluß freier und gebundener Ionenladungen auf anhaftende einfache oder konjugierte ungesättigte Systeme*. I. *Die Nitrierung einiger Derivate des Benzylamins*. (Vgl. ALLAN, OXFORD, ROBINSON u. SMITH, Journ. Chem. Soc. London 1926. 401; C. 1926. I. 2908.) HOLMES u. INGOLD (Journ. Chem. Soc. London 127. 1800; C. 1926. I. 630) haben aus Nitrierungsverss. des Benzylamins u. seiner Deriv. gefolgert, daß: Benzylaminsalze hauptsächlich in o,p-Stellung nitriert werden; Benzylaminderiv., welche ein dreiwertiges N-Atom enthalten u. in denen Salzbildung verhindert ist, werden hauptsächlich in m-Stellung nitriert; wenn primäre oder sekundäre Benzylamine in rauchender HNO₃ einen größeren Anteil an m-Deriv. liefern, wird dieses durch B. eines Nitramins, C₆H₅·CH₂·NH·NO₂, als erste Reaktionsstufe, erklärt. Aus ihren Verss. lehnen HOLMES u. INGOLD die Polaritätstheorie ab. Vff. weisen darauf hin, daß die genannten Tatsachen sich auch jeder anderen Theorie fügen, mit Ausnahme der Befunde, daß Diacetylbenzylamin in m-Stellung nitriert wird u. sich keine Nebenprod. fassen lassen, u. Methyltribenzylamin o,p-Deriv., ohne m-Deriv. als Nebenprod., liefert. Vff. finden bei Nachprüfung der Verss. von HOLMES u. INGOLD (l. c.), daß *Diacetylbenzylamin* weitgehend in p-Stellung nitriert wird, in geringerem Maße in o- u. vielleicht auch in m-Stellung. Desgleichen liefert *Phthalbenzylimid* die p- u. o-Deriv., während sich beim *Methyltribenzylamin* das mm'-Dinitroderiv. nachweisen läßt. Analog gibt *Benzylpiperidin* 50% an m-Nitrobenzylpiperidin neben der p-Verb. als Nebenprod. Demnach erweist sich, daß tertiäre Benzylamine eine ausgesprochene Neigung zur m-Nitrierung zeigen u. die oben erwähnte Nitraminhypothese, als überflüssig, abzulehnen ist. Vff. weisen auf folgende Erklärungsmöglichkeiten der gefundenen Resultate hin: 1. Die Theorie von ALLAN, OXFORD, ROBINSON u. SMITH (l. c.). 2. Die elektrostat. Induktion nach THOMSON (I für die Kekulé'sche Formel, II als extreme Form von I nach der Lowry'schen Formel für den polarisierten Benzolkern u. III nach DEWAR). 3. Aus dem arom. Kern können Elektronen in das Ammoniumsystem gezogen werden. Dies erscheint nur unter der Bedingung möglich, daß das Ionenzentrum des Ammoniums fähig ist, ein Elektron aufzunehmen, vielleicht in analoger Weise wie in den Verb.

$\text{NR}_4\}e$ oder im neutralen Na-Atom. (IV veranschaulicht die resultierenden Veränderungen.) 4. Die von der Kationenladung auf die Elektronen des Kernes ausgeübte Anziehung ist so stark, daß $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$ Kovalenzelektronen sich von C_β losreißen u. bis zu einem gewissen Grade von C_α angezogen werden. (Vgl. V —m-Substitution durch o,p-Verhinderung.) Die Verss. von HOLMES u. INGOLD, zu zeigen, daß die Polaritätstheorie auf organ. Gebiet versagt, weisen Vff. zurück.



o,p-Hinderung u. m-Aktivierung o,p-Hinderung

Versuche. I. Nitrierung des Benzylamins. Die Nitrierung wurde bei -10° mit HNO_3 1,5 vorgenommen, die Identifizierung der Reaktionsprodd. geschah als Nitrobenzoesäuren bzw. als Nitrobenzaldehyde. Das von HOLMES u. INGOLD (l. c.) als reines m-Nitrobenzylammoniumnitrat angesprochene Prod. vom F. 214° enthält einen überwiegenden Anteil des p-Deriv. II. Nitrierung des Benzylammoniumnitrats. Die Nitrierung wurde bei -15° mit HNO_3 1,5 ausgeführt u. das Prod. als Aceto-p-nitrobenzylamid, F. 133° , identifiziert. III. Die Nitrierung des Benzylamids bei 100° liefert die p- u. m-Derivv. IV. Die Nitrierung des Diacetylbenzylamins in Kältemischung mit HNO_3 1,5 liefert ausschließlich p- neben wenig o-Deriv. V. Die Nitrierung des Phthalbenzylimids bei -15° mit HNO_3 1,5 liefert lediglich die o- u. p-Derivv. VI. Die Nitrierung des Benzylpiperidins in Kältemischung mit HNO_3 1,5 liefert das m-Deriv., identifiziert als *m-Nitrobenzylpiperidinhydrojodid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$, aus W., F. 221° (als Nebenprod. wenig p-Deriv.). VII. Die Nitrierung des Dibenzylamins bei 0° mit HNO_3 1,5 liefert die p- u. m-Derivv., als Nitrobenzoesäuren identifiziert. VIII. Bei der Nitrierung des Methyl dibenzylamins in Kältemischung mit HNO_3 1,5 läßt sich m,m'-Dinitrodibenzylmethylamin, F. $83\text{--}84^\circ$, bei der Oxydation des Nitrierungsprod. m- u. p-Nitrobenzoesäure isolieren. Ferner wurden hergestellt: Aus Benzyltrimethylammoniumjodid mit AgNO_3 *Benzyltrimethylammoniumnitrat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$, aus W., F. $151\text{--}160^\circ$. Analog *o-Nitrobenzyltrimethylammoniumperchlorat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$, aus sehr verd. HClO_4 , F. 166° . Wie oben oder durch Nitrierung von Benzyltrimethylammoniumnitrat *m-Nitrobenzyltrimethylammoniumnitrat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$, aus sehr verd. HNO_3 , F. 251° (Zers.). Aus p-Nitrobenzylbromid u. Trimethylamin wie oben *p-Nitrobenzyltrimethylammoniumnitrat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$, aus verd. HNO_3 , F. 211° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1655—68. Manchester, Univ.)

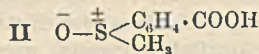
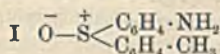
TAUBE.

Philip William Benson Harrison, Joseph Kenyon und Henry Phillips, *Untersuchungen über die Abhängigkeit der Drehung von der chemischen Konstitution*. XXIX. *Die Auflöser von Sulfoxiden in ihre optisch aktiven Formen*. (XXVIII. vgl. Journ. Chem. Soc. London 1926. 658; C. 1926. I. 3316.) In der XXVII. Mitt. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2552; C. 1926. I. 1538) wurde für den p-Toluolsulfonsäureäthylester eine semipolare Doppelbindung wahrscheinlich gemacht u. die Verb. in opt.-akt. Form erhalten. Ähnlich sollten auch die Sulfoxide zwischen S u. O eine solche Bindung aufweisen u. sich demnach in die akt. Komponenten spalten lassen. In der Tat gelang es den Vff., 4'-Amino-4-methylidiphenylsulfoxyd (I) u. m-Carboxyphenylmethylsulfoxyd (II) in die enantiomeren Modifikationen zu spalten. Hieraus folgt, daß im Einklang mit der Elektronentheorie der Valenz, die vierte Valenz des vierwertigen S von den drei übrigen verschieden ist. Beide Verb. zeigen komplexe Rotationsdispersion.

VIII. 2.

150

In beiden Fällen zeigen die d,l-Komponenten weitgehende Unterschiede im physikal. Verh. im Verhältnis zu den akt. Formen, so fällt beim Zusammengeben gleicher Mengen der in Chlf. gel. akt. Verb. von entgegengesetztem Vorzeichen das wl. d,l-Sulfoxyd von höherem F. aus.



Versuche. p-Toluolsulfonsäure u. Anilin geben 30 Stdn. auf 110—115° erhitzt d,l-4'-Amino-4-methyldiphenylsulfoxyd, C₁₃H₁₃ONS (I), aus A., F. 169—170°. (Als Nebenprod. Di-p-tolyldisulfoxyd vom F. 78°.) Die Auflösung gelingt mit Hilfe der Camphersulfonsäure: l-4'-Amino-4-methyldiphenylsulfoxyd-l-camphersulfonat, F. 133 bis 134°, in A. [α]₅₄₆₁²⁵ = -18,1°; l-4'-Amino-4-methyldiphenylsulfoxyd, aus verd. A., F. 151°, in A. [α]₅₄₆₁²⁵ = -122°; d-4'-Amino-4-methyldiphenylsulfoxyd-d-camphersulfonat, F. 133—134°, in A. [α]₅₄₆₁²⁵ = +17,2°; d-4'-Amino-4-methyldiphenylsulfoxyd, aus A., F. 151°, in A. [α]₅₄₆₁²⁵ = +123°. Aus den drei obigen Verb. in Essigsäureanhydrid: d,l-4'-Acetylamino-4-methyldiphenylsulfoxyd, C₁₅H₁₅O₂NS. (Im Original C₁₅H₁₅ONS ??) Aus verd. A., F. 183—184°; l-4'-Acetylamino-4-methyldiphenylsulfoxyd, aus verd. A., F. 173—174°, in A. [α]₅₄₆₁²⁵ = -66,2° u. d-4'-Acetylamino-4-methyldiphenylsulfoxyd, in A. [α]₅₄₆₁²⁵ = +66,4°. Durch Oxydation des Sulfoxys in Eg. mit KMnO₄ 4'-Acetylamino-4-methyldiphenylsulfon, C₁₅H₁₅O₃NS (im Original C₁₅H₁₅·O₃NS ??), aus verd. A., F. 194°. Die Oxydation des akt. Sulfoxys liefert ebenfalls ein inakt. Sulfon. m-Methylthiolbenzoesäure (aus m-Chlorsulfonylbenzoesäure durch Red. mit Zn u. Umsetzung in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat) liefert in K₂CO₃-Lsg. mit H₂O₂ oxydiert d,l-m-Carboxyphenylmethylsulfoxyd, C₈H₈O₃S (II), aus HCl mit W. gefällt F. 170—172°. Die Auflösung gelingt über das Brucinsalz u. l-Menthylaminsalz; d-m-Carboxyphenylmethylsulfoxyd, aus Chlf. mit PAc. gefällt, F. 134°, in Methylalkohol [α]₅₄₆₁ = +137,6°, Brucinsalz, F. 136—137°, [α]₅₄₆₁²⁵ = +40,3°; l-Menthylaminsalz, F. 171°, [α]₅₄₆₁ = +68,9° u. l-m-Carboxyphenylmethylsulfoxyd, F. 133°, in Methylalkohol [α]₅₄₆₁ = -133,5°. Die Oxydation der d-Verb. in verd. Eg. mit KMnO₄ führt zu inakt. m-Carboxyphenylmethylsulfon vom F. 230°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2079—90. Battersea, Polytechn.) TAUBE.

Allan Domleo und Joseph Kenyon, Untersuchungen über die Abhängigkeit der Drehung von der chemischen Konstitution. XXX. Über die Zerlegung des Methylcyclohexylcarbinols. (XXIX. vgl. vorst. Ref.) Zum Vergleich mit den früher beschriebenen opt.-akt. Formen des Methyl-n-hexylcarbinols (β-Octanols) u. Methylphenylcarbinols wurden jetzt die des Methylcyclohexylcarbinols dargestellt. Da das d,l-Carbinol von Phthalsäureanhydrid bei 105—115° völlig zum ungesätt. KW-stoff dehydratisiert wird, wurde das saure Phthalat mittels des K-Salzes des Carbinols bereitet u. mit Brucin zerlegt. Das saurel-Phthalat wurde noch über das Cinchoninsalz gereinigt. Die Differenz zwischen den FF. des d,l-Phthalats (140°) u. der akt. Phthalate (75°) ist nicht nur ungewöhnlich groß, sondern auch entgegengesetzt gerichtet wie bei den Estern des β-Octanols. Auch sind hier — wieder umgekehrt wie beim β-Octanol — die akt. Ester viel löslicher als die inakt. Form. — Vom d-Carbinol u. seinem Acetat wurden in homogenem Zustand bestimmt: Die D.D. zwischen 20 u. 140°; die n_D²⁵-Werte für 4 verschiedene Wellenlängen; die Drehungen für dieselben Wellenlängen zwischen 20 u. 140° (Tabellen im Original). Diese Drehungen ergeben, gegen die Temp. graph. dargestellt, fast parallele Kurven, indem die Drehung bei höherer Temp. allmählich fällt, ähnlich wie beim β-Octanol. Während bei diesen beiden Alkoholen die Wrkg. erhöhter Temp. jedoch eine mäßige ist, ist sie beim Methylphenylcarbinol viel stärker. — Das Acetat des d-Carbinols dreht links, während das d-β-Octanylacetat in demselben Sinne dreht wie der Alkohol. Bei erhöhter Temp. steigt beim ersteren die Links-, beim letzteren die Rechtsdrehung. Die Rotationsdispersion des ersteren ist bei höheren Temp. n., die des letzteren dagegen anormal.

Versuche. *d,l*-Methylcyclohexylcarbinol. Aus Acetaldehyd u. $C_6H_{11}MgJ$ neben viel ungesätt. KW-stoff. Viscose Fl., Kp.₁₁ 85—95°. — *Saures Phthalat*. Voriges mit K-Pulver in Bzl. in das K-Salz überführen, mit Phthalsäureanhydrid 50 Stdn. auf 80° erhitzen, dann in verd. Sodalg. + Eis. Nadeln aus Eg., F. 140°. — *Saures Phthalat des d*-Carbinols. Voriges in h. Aceton mit Brucin versetzen, beim Erkalten ausgefallene Krystalle viermal aus Aceton umkrystallisieren, reines *Brucinsalz* (haarförmige Nadeln, F. 179°) in A. mit verd. HCl zerlegen. Nadeln aus PAe., F. 75°, $[\alpha]_D^{20} = +55,4^\circ$ in 5%ig. alkoh. Lsg. — *Saures Phthalat des l*-Carbinols. 1. Brucinsalz aus der Mutterlauge zerlegen, Ester in das *Cinchoninsalz* (Krystalle aus Chlf.-Aceton, F. 160—165°, $[\alpha]_D^{20} = +77,3^\circ$ in 5%ig. alkoh. Lsg.) überführen, dieses zerlegen. F. 75°, $[\alpha]_D^{20} = -55,0^\circ$ in 5%ig. alkoh. Lsg. 2. Aus dem Brucinsalz abgeschiedenen Ester aus PAe. umkrystallisieren, wobei zuerst der *d,l*-Ester ausfällt. F. 71°, $[\alpha]_D^{20} = -53^\circ$ in 5%ig. alkoh. Lsg. Event. über das Cinchoninsalz völlig reinigen. — *d*-Methylcyclohexylcarbinol. Durch die Lsg. des sauren Phthalats in NaOH Dampf blasen. Schwach viscos, nach Menthol riechende Fl., Kp.₁₂ 82—83°, D_4^{20} 0,9254, D_4^{127} 0,8335, $n_D^{25} = 1,4635$, $[\alpha]_D^{20} = +5,68^\circ$, $[\alpha]_{5161}^{20} = +7,23^\circ$, $\alpha_{4358} : \alpha_{5161} = 1,74$. — *Acetat*, bewegliche, nach Amylacetat riechende Fl., Kp.₃₀ 98°, D_4^{20} 0,9473, D_4^{128} 0,8550, $n_D^{25} = 1,4433$, $[\alpha]_D^{17} = -3,12^\circ$, $\alpha_{4358} : \alpha_{5161} = 2,05$. — Das *l*-Carbinol wird analog dargestellt. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1841—45. London, Battersea Polytechn.) LINDENB.

W. Minajew, *Über die Synthese der 6-Chlor-3-oxybenzoesäure*. (Vgl. MINAJEW, RIPPER, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 673; C. 1924. I. 905.) Die Darst. von 6-Chlor-3-oxybenzoesäure (I) aus 6-Chlor-3-aminobenzoensäure (II) wird vervollkommenet. 1. Man löst 1,06 g II in 80 cem 1,25%ig. H_2SO_4 , diazotiert mittels $NaNO_2$ bei 25—5° u. gießt die Diazolslg. allmählich in 200 cem 75—80° w. W. ein; sodann wird mit Tierkohle gekocht. Ausbeute 60%. — 2. Man diazotiert in verd. HCl bei 2—3° u. gießt die Diazolslg. allmählich in auf 60—70° erwärmtes W. ein, dessen Temp. alsdann langsam bis zum Sieden erhöht wird. Umkrystallisieren mit Tierkohle. Ausbeute 70%. F. 175°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 113—18. Tomsk, Technol. Inst.) BIKERMAN.

W. Ipatjew und G. Rasuwajew, *Hydrierung aromatischer Säuren und ihrer Salze ohne Lösungsmittel mittels Nickeloxys unter Druck*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 122—28. — C. 1926. I. 2092.) BIKERMAN.

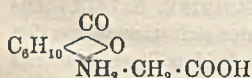
E. Cattelain, *Über die Darstellung der Piperonylsäure aus Piperonal*. Zur Lsg. von 10 g Piperonal in 600 cem W. von 70—80° gibt man allmählich unter Schütteln eine Lsg. von 15 g $KMnO_4$ in 300 cem W. Nach Erkalten wird abgesaugt, auf ca. 500 cem eingedampft, nach 24 Stdn. von etwas unverändertem Piperonal filtriert, mit verd. HCl gefällt, die getrocknete Piperonylsäure aus A. umkrystallisiert. Ausbeute 70%. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1186—88.) LINDENBAUM.

G. Vavon, Anziani und Herynk, *cis-trans-Isomerie und sterische Hinderung*. III. *Über die o-Cyclohexylcyclohexanole*. (II. vgl. VAVON u. PEIGNIER, S. 1413.) Die Literaturangaben über die *o*-Cyclohexylcyclohexanole weichen unter sich u. auch von den von Vff. erzielten Ergebnissen ab. Es ist möglich, daß jedes der beiden Stereoisomeren in mehreren Formen existiert, wenn nämlich der Cyclohexanring nicht eben ist, wie es die Unterss. von SCHRAUTH u. GÖRIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1903; C. 1923. III. 1314) wahrscheinlich gemacht haben. Vff. haben die beiden Alkohole, wie schon in der 1. Mitt. angedeutet, durch verschiedenartige Hydrierung des entsprechenden Ketons dargestellt u. über die sauren Succinate u. Phthalate gereinigt, wobei die sehr verschiedene Verseifungsgeschwindigkeit der *cis*- u. *trans*-Ester ein wirksames Hilfsmittel ist.

Versuche. *o*-Cyclohexylidencyclohexanon. Durch Kondensation von Cyclohexanon in Ggw. von CaH_2 . Kp.₉ 130—131°, Kp.₇₄₀ 273° (korr.). Semicarbazon, F. 178 bis 180° bei langsamem, 189—191° bei schnellem Erhitzen, 214° auf dem Hg-Bad. —

o-Cyclohexylcyclohexanon. Durch Hydrierung des vorigen in A. oder Ä. (+ Pt). Kp., 126 bis 127°. Ozim, F. 100°. — *cis*-*o*-Cyclohexylcyclohexanol, C₁₂H₂₂O. Durch Hydrierung des vorigen in Eg. (+ Pt). Kp.₁₀ 130—131°, Krystalle aus 80%_{ig}. A., dann Toluol, F. 60°, l. in A., Ä., Bzl., Toluol. — *Saures Succinat*, C₁₆H₂₆O₄. Mit Bernstein säureanhydrid in sd. Toluol (15 Stdn.), in verd. NaOH aufnehmen, mit PaAc. ausschütteln. Mehrfach aus 70%_{ig}. Essigsäure, 70%_{ig}. A., Bzl.-PaAc., F. 114—114,5°. Verseift man den Ester zur Hälfte, so zeigt der Rückstand denselben F. Löst sich bei 15° in 12 Teilen Ä., 12 Teilen Bzl., 11 Teilen 95%_{ig}. A. Der aus dem Ester regenerierte Alkohol zeigt F. 60°. — *Saures Phthalat*, C₂₀H₂₆O₄. Ebenso mit Phthalsäureanhydrid oder auch aus der Na-Verb. des Alkohols (2 Stdn.). Das Rohprod. wird mit Chlf. extrahiert. Mehrfach aus verd. Essigsäure u. verd. A., F. 126—127°. Der F. ändert sich bei weiterer Krystallisation aus diesen Lösungsm. oder durch partielle Verseifung nicht. Krystallisiert man aber aus Bzl.-PaAc., so zeigt das Prod. F. 112—113° zu trüber Fl., die erst bei 127° klar wird. Es handelt sich um zwei Formen derselben Verb., welche wechselschichtig ineinander überführbar sind, wenn man mit der betreffenden Form impft. Löst sich bei 15° in 1,4 Teilen Ä., 2,2 Teilen A., 4 Teilen Bzl. — *Phenylurethan*, C₁₉H₂₇O₂N, nach Waschen mit PaAc. aus absol. A., F. 148°. — *trans*-*o*-Cyclohexylcyclohexanol, C₁₂H₂₂O. 1. Durch Hydrierung von *o*-Cyclohexylcyclohexanon mit Na u. A. 2. Aus der Na-Verb. des *cis*-Alkohols bei 210—220° (10 Stdn.). 3. Durch Hydrierung von *o*-Cyclohexylidencyclohexanol (+ Pt). Nach dem ersten Verf. erhält man ein dickes, langsam krystallisierendes Öl, welches direkt in die folgenden Ester übergeführt wird. Daraus regeneriert, zeigt der Alkohol F. 53—54°. — *Saures Succinat*, C₁₆H₂₆O₄, F. 131°, auch nach partieller Verseifung. Löst sich bei 15° in 18 Teilen Ä., 90 Teilen Bzl., 22 Teilen A. — *Saures Phthalat*, C₂₀H₂₆O₄. B. der Na-Verb. des *trans*-Alkohols u. Umsetzung derselben mit Phthalsäureanhydrid viel leichter als beim *cis*-Isomeren, schon in Ä. bei Zimmertemp. F. 123—124°. Misch-F. mit dem *cis*-Isomeren 90—96°. Löst sich bei 15° in 1,2 Teilen Ä., 3,3 Teilen A., 10 Teilen Bzl. — *Phenylurethan*, C₁₉H₂₇O₂N, F. 132°. — Die Veresterungsgeschwindigkeit der Alkohole wurde in reinem Eg. bei 138° u. in Eg. + 2%_o H₂SO₄ bei 39° bestimmt. Der *cis*-Alkohol verestert sich im ersten Falle ca. 1,8-mal, im zweiten Falle ca. 4,5-mal langsamer als der *trans*-Alkohol. Ferner wird das *cis*-Succinat durch $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bei 39° in W. ca. 35-mal in 75%_{ig}. A. ca. 30-mal langsamer verseift als das *trans*-Succinat. Das *cis*-Phthalat wird durch $\frac{1}{5}$ -n. wss. NaOH bei 100° 13—14-mal langsamer verseift als das *trans*-Phthalat. Bei tieferer Temp. ist der Unterschied noch größer. Das Cyclohexylradikal verursacht also eine bedeutende ster. Hinderung, wie es auch seinem Umfang entspricht (vgl. 1. Mitt.). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1138—47. Nancy, Fac. des Sc.) LB.

D. Vorländer und Hans Kluge, Über Hexahydrophenylglycin-*o*-carbonsäure. *Hexahydrophenylglycin-*o*-carbonsäure* läßt sich durch Hydrierung der Phenylglycin-*o*-carbonsäure mittels H₂ u. Pt-Mohr darstellen. Sie erscheint beim Titrieren auch



in alkoh. Lsg. mit Na-Alkoholat als einbas. Säure. Die Synthese aus Hexahydroanthranilsäure u. CH₂Cl·COOH gelang nicht, auch ein N-substituiertes Benzolderiv. ließ sich nicht herstellen. Sie läßt sich nicht methylieren, u.

weder die Nitrosierung noch die Acetylierung nimmt einen eindeutigen Verlauf. Die Ester der Säure wurden leicht durch Hydrierung der Phenylglycin-*o*-carbonsäureester erhalten, die bei der Verseifung die krystallisierte Carbonsäure liefern. Durch Einw. von metall. Na gelangt man zu *Hexahydroindoxylsäureestern*, die beim Behandeln mit Alkali u. Oxydation in gelbe Substanzen übergehen.

Versuche. *Hexahydrophenylglycin-*o*-carbonsäure*, C₉H₁₅O₄N, aus W. oder verd. A. feine Krystalle, F. 234°. Sie zeigt die Betainrkk. u. ist ohne jede physiol. Wrkg. — *Na-Salz*, weiße Krystalldrusen, Zers. bei 260°. — *Hg-Salz*, F. 175° unscharf unter Zers. — *Pb-Salz*, aus W. weiße Krystalle, Zers. zwischen 246—254°. — *Dimethylester*,

$C_{11}H_{19}O_4N$, F. 60°, Kp.₂₅ 125—130°. — *Hydrochlorid*, F. 162° unter Zers. — *Benzoylverb.*, $C_{18}H_{23}O_5N$, gelbliche Krystalle, Zers. bei 66—68°. — *Nitrosoverb.*, $C_{11}H_{18}O_5N_2$, F. 54°, Kp.₁₇ 215—220°. — *Diäthylester*, $C_{13}H_{23}O_4N$, ölig. — *Hydrochlorid*, F. gegen 90°. — *Hexahydroindoxylsäureäthylester*, $C_{11}H_{17}O_3N$, F. 95°. — *Methylester*, $C_{10}H_{16}O_3N$, F. 148°. Die alkal. Lsgg. beider Ester färben sich beim Kochen dunkelgelb bis orange. HCl fällt daraus ein öliges, fest werdendes Prod. Infolge der schlechten Ausbeuten war der hydroaromat. Indigo noch nicht zu erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2075—78. Halle.)

SIEBERT.

René Escourrou, *Untersuchungen über das natürliche Methylheptenon. Über aus demselben dargestellte Alkohole, Diene und Cyclogeraniolene*. I. Diese Arbeit ist in ihren Grundzügen schon von GRIGNARD u. ESCOURROU (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1860; C. 1924. I. 36) mitgeteilt worden (vgl. auch GRIGNARD, DOEUVRE u. ESCOURROU, C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 669; C. 1924. I. 750). Es genügt daher, die experimentellen Ergebnisse nachzutragen. — *Methylheptenon*. Aus Citral mit sd. 10%ig. K_2CO_3 (12 Stdn.), mit Dampf dest., im Vakuum rektifizieren. Kp.₁₆ 67°, Kp.₇₆₀ 173—174°, D.¹⁰ 0,8691, $n_D^{14} = 1,44345$. Die Ozonisierung hat gezeigt, daß fast reine β -Form vorliegt. — Die folgenden ungesätt. tertiären Alkohole der allgemeinen Formel $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot R$ werden aus dem vorigen u. $RMgX$ dargestellt. Bei der Dest. ist ein gutes Vakuum empfehlenswert, um die „Ketonspaltung“ möglichst zu vermeiden. Die Alkohole sind bewegliche, meist angenehm riechende Fl., welche mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung geben, $KMnO_4$ entfärben u. Br addieren. — *2,6-Dimethylhepten-(2)-ol-(6)*, $C_9H_{18}O$. Mit CH_3MgJ . Kp.₁₃ 77—78°, Kp.₇₄₀ 173—175°, D.^{10,5} 0,8564, $n_D^{10} = 1,45197$. Ausbeute 85%. *Acetat*; mit Acetanhydrid bei 140—150°; Kp.₇₄₀ 184—186°, D.¹¹ 0,883, $n_D^{11} = 1,44235$, schwach terpenartig riechend. — *2,6-Dimethylocten-(2)-ol-(6)* oder *Äthylmethylheptenol*, $C_{10}H_{20}O$. Mit C_2H_5MgBr . Kp.₁₃ 92,5°, Kp.₇₃₈ 197°, D.¹⁷ 0,8572, $n_D^{15} = 1,45658$, thymianartig riechend. Ausbeute bis 82%. *Acetat*, $C_{12}H_{22}O_2$, Kp.₁₈ 105—107°, Kp.₇₃₈ 214°, D.¹² 0,8841, $n_D^{15} = 1,44606$, blumenartig riechend. — *Vers.*, in vorst. Alkoholen OH durch Br zu ersetzen, lieferten keine reinen Prodd. — *2,6-Dimethylnonen-(2)-ol-(6)* oder *n-Propylmethylheptenol*, $C_{11}H_{22}O$. Mit $n-C_3H_7MgBr$. Kp.₁₃ 102—103°, D.¹¹ 0,8592, $n_D^{11} = 1,45727$. Ausbeute ca. 85%, wenn man bei der Darst. der GRIGNARD-Lsg. Kochen vermeidet. HELFERICH u. GEHRKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2640; C. 1922. I. 196) fanden einen höheren Kp. *Acetat*, $C_{13}H_{24}O_2$; Darst. unter Zusatz von Na-Acetat bei 170°, aber Ausbeute gering wegen Ketonspaltung; Kp.₁₃ 112—113°, D.¹⁰ 0,8863, $n_D^{10} = 1,45247$, citronenartig riechend. — *2,6,7-Trimethylocten-(2)-ol-(6)* oder *Isopropylmethylheptenol*, $C_{11}H_{22}O$. Mit $i-C_3H_7MgBr$. Kp.₁₂ 97—98°, D.¹⁰ 0,8717, $n_D^{10,5} = 1,46295$, thymianartig riechend. Ausbeute gering wegen starker Ketonspaltung auch im Vakuum. — *2,6-Dimethyldecen-(2)-ol-(6)* oder *n-Butylmethylheptenol*, $C_{12}H_{24}O$. Mit $n-C_4H_9MgBr$. Kp.₅ 95—96°, Kp.₁₂ 119°, D.^{10,5} 0,8603, $n_D^{10} = 1,45997$, stechend, wenig angenehm riechend. Ausbeute über 65%. *Acetat*, $C_{14}H_{26}O_2$; mit Acetanhydrid bei 150—160°; Kp.₁₃ 122—123°, D.^{10,5} 0,8903, $n_D^{11} = 1,45177$, schwach riechend. — *2,6,9-Trimethyldecen-(2)-ol-(6)* oder *Isoamylmethylheptenol*, $C_{13}H_{26}O$. Mit $i-C_5H_{11}MgBr$. Kp.₁₄ 123—124°, D.¹¹ 0,8566, $n_D^{10,5} = 1,45657$, süßlich riechend. Ausbeute bis 70%. Acetylierung gelang nicht. — *6-Phenyl-2-methylhepten-(2)-ol-(6)*, $C_{14}H_{20}O$. Mit C_6H_5MgBr . Kp.₁₉ 155—156°, D.¹⁰ 0,9679, $n_D^{18} = 1,52316$, ziemlich viscos, schwach arom. riechend. Ausbeute 55%. Wird schon durch eine Spur Essigsäure teilweise, durch Dest. unter at-Druck sowie durch Acetanhydrid oder CH_3COCl fast vollständig zum Dien dehydratisiert (Wrkg. des C_6H_5). — *6-Benzyl-2-methylhepten-(2)-ol-(6)*, $C_{15}H_{22}O$. Mit Benzyl-MgCl neben reichlich Dibenzyl. Kp.₇ 146—147°, D.^{10,5} 0,9654, $n_D^{10} = 1,52632$, gelblich, viscos, süßlich u. citronenartig riechend. Ausbeute 45%. Enthält trotz scharfer Analysenwerte eine kleine Menge von gleichsd. *Stilben*, welches man nach Dehydratisierung des Alkohols zum KW-stoff isolieren kann. Dasselbe verdankt seine

B. der Einw. des Mg auf das $C_6H_5CH_2Cl$. Bei Dest. unter at-Druck erleidet der Alkohol Ketonspaltung. Acetylierung gelang auf keine Weise. — Die Ketonspaltung wurde festgestellt beim Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isoamyl- u. Benzylmethylheptenol. Der Substitutionsgrad des der funktionellen Gruppe benachbarten C-Atoms scheint von besonderem Einfluß zu sein, da das Isopropylderiv. die Spaltung am leichtesten u. vollständigsten erleidet. Das tert.-Butylderiv. ist vielleicht gar nicht mehr existenzfähig. Um zu erfahren, wie weit die Rk. verallgemeinert werden kann, wurden Verss. mit *Methylisoamylcarbinol* angestellt. Aus dem Rk.-Prod. von $i-C_7H_{11}MgBr$ auf Essigester wurde durch Dest. kein *Methylisoamylketon* isoliert, sondern A. u. *Isoamylacetat*. Dest. man aber das Carbinol mit einer Spur H_2SO_4 , so erhält man gegen 140° eine Fl., welche schwache Jodoformrk. gibt, also wohl genanntes Keton enthält. Daraus u. aus der Tatsache, daß die Hydrierungsprodd. obiger ungesätt. Alkohole kaum noch zur Ketonspaltung fähig sind, ist die bedeutende Wrkg. einer selbst entfernt liegenden Doppelbindung ersichtlich. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1121—38. Lyon, Fac. des Sciences.)

LINDENBAUM.

J. Pascual und J. Cerezo, *Über das Benzylbenzoin*. 2. Mitt. (1. vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 76; C. 1925. I. 2557.) Es werden die experimentellen Daten für die früher mitgeteilten Befunde gegeben. Neu wurde gefunden, daß bei der Einw. von Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 auf Benzylbenzoin neben den schon erwähnten Benzaldehydbenzoinen u. einer kleinen Menge einer nicht charakterisierbaren Substanz von höherem F. ($166-167^\circ$) eine 4. Verb. entsteht, die sich als *Essigsäureester des Benzylbenzoin*, $C_{23}H_{20}O_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$, erwies u. auch durch Einw. von $CH_3 \cdot COCl$ auf das Reaktionsprod. von Benzil u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ erhalten wird; Krystalle (aus PAe. oder Ä.), F. $128-129^\circ$. — Die Beziehung zwischen Benzylbenzoin u. dem bei Entziehung von W. hauptsächlich daraus entstehenden *i-Benzaldehydbenzoin* zeigt sich auch darin, daß beide mit H_2SO_4 ident. Halochromie geben. — Die Formel $C_{21}H_{18}O_2$ des Benzylbenzoin wurde durch kryoskop. Best. des Mol.-Gew. bestätigt. — Die bei der Darst. des Benzylbenzoin aus Benzoin, K-Amalgam u. $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ (vgl. I. c.) erhaltene, mit F. $215-218^\circ$ angegebene Substanz erleidet beim F. Zers. u. ist wahrscheinlich *Benzoinpinakon*, das mit F. $137-138^\circ$ angegebene sek. Reaktionsprod. hat nach Umkrystallisieren aus Ä. F. 134° u. erwies sich als *Hydrobenzoin*. — Bei Einw. von $CH_3 \cdot COOH + HBr$ auf Benzylbenzoin wurden bei Wiederholung andere Ergebnisse als früher erhalten. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 24. 395—99. Salamanca Sevilla.)

SPIEGEL.

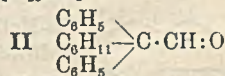
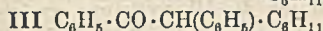
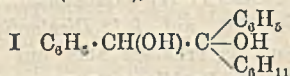
S. Danilow, *Dehydratation des Cyclohexylhydrobenzoin im Zusammenhang mit der Umlagerung von Aldehyden in Ketone*. (Vgl. DANILOW u. VENUS-DANILOWA. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57. 347; C. 1926. I. 3321.) Wie früher gezeigt wurde (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 109; C. 1923. III. 760 u. unveröffentlicht) entstehen bei Dehydratation des Phenylhydrobenzoin durch verd. H_2SO_4 sowohl Phenylaldehydbenzoin wie auch Triphenylacetaldehyd, während die Einw. von konz. H_2SO_4 , HBr oder PCl_5 nur das Phenylaldehydbenzoin ergibt; andererseits geht der Triphenylacetaldehyd mit konz. H_2SO_4 vollständig ins Phenylaldehydbenzoin über. Die Dehydratation des Cyclohexylhydrobenzoin (I) liefert Cyclohexyldiphenylacetaldehyd (II), Cyclohexylaldehydbenzoin (III) u. Cyclohexylbenzoylketon (IV) in nachstehend verzeichnetem Verhältnis:

Dehydratationsmittel	Versuchsdauer	II	III	IV
konz. H_2SO_4	—	0	0	1
Oxalsäure	7 Stdu.	5,5	3	1
50%ig. H_2SO_4	18 „	1	1	1,5
50%ig. H_2SO_4	40 „	1	1,5	3

II gibt bei Einw. von konz. H_2SO_4 IV; das Verhältnis zwischen den Mengen von II

u. IV im Reaktionsprod. kann also sekundärer Natur sein. Dagegen wandeln sich III u. IV ineinander unter den Versuchsbedingungen nicht um; wenn sie bei verschiedenen Bedingungen in verschiedenen Ausbeuten entstehen, so muß es durch verschiedenen Reaktionsverlauf bedingt sein. Es ist auch nicht statthaft, die ganze IV-Menge als aus II entstanden zu denken, weil es mit der experimentell gefundenen Geschwindigkeit der B. von IV nicht im Einklang steht u. weil es das theoret. Problem noch erschwert: II bildet sich ja aus I unter Umlagerung des C-Skeletts.

Versuche. 1-Cyclohexyl-1,2-diphenyläthandiol-(1,2) (I), $C_{20}H_{24}O_2$, aus Cyclohexylbromid (Kp.₁₇ 55,5°, Kp.₂₁ 61°), Mg u. Benzoin in Ä., Reinigung durch Krystallisation aus Bzl. + Lg., seidenähnliche Krystalle (aus A.), Ausbeute ca. 50%, F. 159,5 bis 160°. Wl. in Ä. (ca. 1^o/₀), Monoacetat, $C_{22}H_{26}O_3$, aus 4 g I mit 3 g Na-Acetat u. 25 ccm Acetanhydrid, kleine Krystalle (aus Bzl. + Bzn.), F. 174°, wl. in Bzn., ll. in h. Bzl. Die Dehydratation von I: 1. 6 g I werden allmählich in 50 g H_2SO_4 (D. 1,84) bei -5° eingetragen, man erwärmt auf 0°, gießt auf Eis aus u. extrahiert den Nd. mit Ä. Das einzige Reaktionsprod.: IV. 2. Man erhitzt 20 g I mit 100 g krystallin. Oxalsäure bei 170° 7 Stdn. lang, zieht mit Ä. aus u. krystallisiert aus Chlf. + A. 3. Man kocht 20 g I mit 200 g 50%ig. H_2SO_4 während 18 Stdn., extrahiert mit Ä., destilliert unter 9 mm Druck u. läßt aus A. krystallisieren; es fällt zuerst II aus, dann III; IV wird aus der Mutterlauge mittels Semicarbazidhydrochlorids beim Erwärmen niedergeschlagen. 4. Man kocht 30 g I mit 300 g 50%ig. H_2SO_4 40 Stdn. lang u. bearbeitet das Prod. wie vorstehend, aber fällt IV mit Hydroxylamin beim Erwärmen aus. — III, 1,2-Diphenyl-2-cyclohexyläthanon-(1), $C_{20}H_{22}O$, entsteht aus I in höchstens 30%ig. Ausbeute. Reinigung durch Umlösen in konz. H_2SO_4 . Nadeln (aus A. oder A. + Chlf.), F. 120—121°. Kryoskop. Mol.-Gew. in Bzl. 245—249. Gibt weder Oxim noch Semicarbazon. Mit CrO_3 u. Eg. entsteht Benzoesäure. Wird durch alkoh. KOH nur wenig unter B. von Benzoesäure angegriffen. — IV, 1-Cyclohexyl-2,2-diphenyläthanon-(1), $C_{20}H_{22}O$, aus I oder II, seidige Fäden (aus PAc. oder A.); F. 56°, Kp.₃ 227°. Das kryoskop. Mol.-Gew. in Bzl. 238. Oxim, $C_{20}H_{23}ON$, aus IV u. NH_2OH in konz. KOH; Stäbchen (aus A.), F. 164°. Semicarbazon, $C_{21}H_{25}ON_3$, entsteht nur bei wochen-

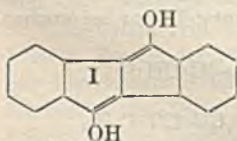


langem Stehen von IV mit Semicarbazidhydrochlorid u. Na-Acetat in wss. A. Krystalle (aus A. + Chlf.), F. 212—213°. Beim Erhitzen (145°) mit alkoh. KOH im Rohr liefert IV Diphenylmethan u. Hexahydrobenzoesäure. — II, $C_{20}H_{22}O$, aus I, Krystalle (aus A. + Chlf.), F. 124°, das kryoskop. Mol.-Gew. in Bzl. 245—255. Das Oxim u. Semicarbazon werden nur bei Erwärmen erhalten. Oxim, $C_{20}H_{23}ON$, Krystalle (aus A.), F. 161°. Semicarbazon, krystallisiert aus A. u. aus Bzl. mit je 1 Mol. Lösungsm., das alkoholhaltige schm. bei 162—169°, das benzolhaltige bei 140—170°, das getrocknete bei 183°. Die Zers. von II mit alkoh. KOH führt zu Ameisensäure u. Cyclohexyldiphenylmethan, $C_6H_{11} \cdot CH(C_6H_5)_2$, F. 58,5°. — Cyclohexyldiphenyläthandiolnitril, $C_6H_{11} \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CN$, aus dem Oxim von II u. sd. Acetanhydrid, Krystalle (aus A.), F. 121°, verharzt sich beim Verseifungsversuch. — Isomerisation von II. Man löst allmählich 1 g II in 35 g konz. H_2SO_4 bei -5°, erwärmt auf +5 bis +10°, gießt auf Eis u. löst in Ä. auf, bei dessen Abtreibung IV zurückbleibt. — Wie III, so bleiben auch $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$, $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ u. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot C_6H_5$ bei Erwärmen mit H_2SO_4 verschiedener Stärke, HBr + Eg. usw. unverändert oder auch werden verharzt. — Das Isopropyldeoxybenzoin wurde als bei 75—76° schm. u. bei 199° (26 mm) sd. Verb. erhalten; es tritt wahrscheinlich in 2 allotropen Formen auf (vgl. BISCHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 347 [1889]). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 129—48.)

BIKERMAN.

S. Danilow, *Phenyl-1-di-p-tolyl-2,2-äthandiol-1,2 und Di-p-tolylacetophenon*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Dehydratation der Verb. $(\text{CH}_3 \cdot {}^1\text{C}_6\text{H}_4 \cdot {}^4)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (I) ergibt nur das ω, ω -*Di-p-tolylacetophenon*, $(\text{CH}_3 \cdot {}^1\text{C}_6\text{H}_4 \cdot {}^4)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (II), ohne Umlagerung. Dadurch wird die Regel bestätigt, wonach die Isomerisation vornehmlich von den Gebilden erfolgt, die verschiedenartige Radikale enthalten, wobei als Maß der Verschiedenheit die Differenz der elektr. Leitfähigkeiten entsprechender Säuren dienen kann (im betrachteten Falle von Benzoe- u. p-Toluylsäure). — I, aus Mandelsäuremethylester u. p-Tolylmagnesiumbromid, Ausbeute 30%, Krystalle (aus A.), F. 175°. Sl. in h. Bzl., ll. in h. A., CCl_4 . *Monoacetat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3$, aus Bzl. + Bzn., F. 161°. Die Dehydratation von I wurde mittels 16 Teilen sd. 40%ig. H_2SO_4 oder mittels 5 Teilen krystallin. Oxalsäure bei 160° durchgeführt. Das ölige Reaktionsprod. schied allmählich Krystalle von II aus; aus dem nicht krystallisierenden Teil konnten durch Erhitzen mit alkoh. KOH Benzoesäure u. Di-p-tolylmethan neben Spuren Ameisensäure erhalten werden, er enthielt also neben II nur Spuren eines Aldehyds, aber kein anderes Keton als II. — II, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$, Krystalle (aus A.), F. 57,5°, Kp. 240°. Wird durch alkoh. KOH bei 140° (Rohr) in Benzoesäure u. Di-p-tolylmethan zerlegt. *Oxim*, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ON}$, entsteht nur nach wiederholter Erwärmung, watteähnliche Krystallaggregate (aus A. + Chlf.), F. 188° (Zers.), wl. in h. A. *Semicarbazon*, $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ON}_3$, B. ebenfalls nur nach wiederholter Erwärmung, Nadeln (aus A.), schm. bei raschem Erhitzen ca. oberhalb 117° mit sofortiger Erstarrung, bei langsamer Erhitzung ist F. ca. 187°; erstarrt nach dem Verschmelzen nicht mehr. Die Zus. der Substanz ändert sich beim ersten Schmelzen nicht; es handelt sich wohl um eine isomere Umwandlung, da auch das Semicarbazon der Desoxybenzoinz 2 Schmelzpunkte hat. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 148—55. St.-Petersburg, Univ.) BKM.

K. Brand, K. O. Müller und H. Kessler, *Über 9-Chlor-12-alkoxydiphensuccindadiene-9,11*. XIII. Mitt. *Über Verbindungen der Diphensuccindenreihe*. (XII. vgl. BRAND u. SASAKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2546; C. 1926. I. 1556.) Um Dialkyläther des bisher nicht in reiner Form gewonnenen 9,12-Dioxydiphensuccindadiens-9,11 (I) darzustellen, lassen Vff. Na-Methylat u. -Äthylat auf 9,12-Dichlordiphensuccindadien-9,11 einwirken; sie erhalten aber nur Verb., in denen ein Cl-Atom durch die Alkoxygruppe ersetzt ist. — 9-Chlor-12-methoxydiphensuccindadien-9,11, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{OCl}$, dunkelrote Blättchen aus A. oder Eg. vom F. 178,5°. Liefert bei der Red. mit Zn + Eg. *Diphensuccinden-10*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$, farblose Blättchen aus A., F. 210°. Mit konz. H_2SO_4 gibt dieses eine grüne Lsg.; die alkoh. Lsg. färbt sich mit konz. H_2SO_4 rot. — 9-Chlor-12-äthoxydiphensuccindadien-9,11, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{OCl}$, braunrote Krystalle aus A. oder Eg. vom F. 123°. Bei der Red. mit Zn-Staub u. Eg. wurde ebenfalls das Diphensuccinden-10 erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1962—64. Giessen, Univ.) RAECKE.



Theodor Posner, *Beiträge zur Kenntnis der Indigogruppe*. VI. *Über die Einwirkung von Säurechloriden auf Indigo und Indigoderivate, sowie über die Raumformel des Indigos*. (V. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1673; C. 1924. II. 2470.) Die Unters. der Acetylderiv. des Indigos ergab, daß das *Tetraacetylingigweiß* (I), das aus *N,N'*-Diacetylingigo oder *O,O'*-Diacetylingigweiß beim Behandeln mit Acetanhydrid u. Na-Acetat entsteht, auch beim Kochen von Indigo mit Acetanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 gebildet wird. Man muß bei dieser Umsetzung als Zwischenstufe eine Hydrierung des Indigos zu Indigweiß annehmen. *N,N'*-Dibenzoylingigo entsteht durch direktes Kochen von Indigo mit Benzoylchlorid in Pyridin, sowie durch Einw. nitrosen Gase auf *O,O'*-Dibenzoylingigweiß. Stundenlanges Kochen von Indigo in Pyridin mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ führt zu *Tetrabenzoylingigweiß* (HELLER, Ber. Dtsch. Chem.

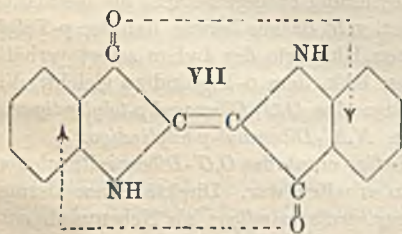
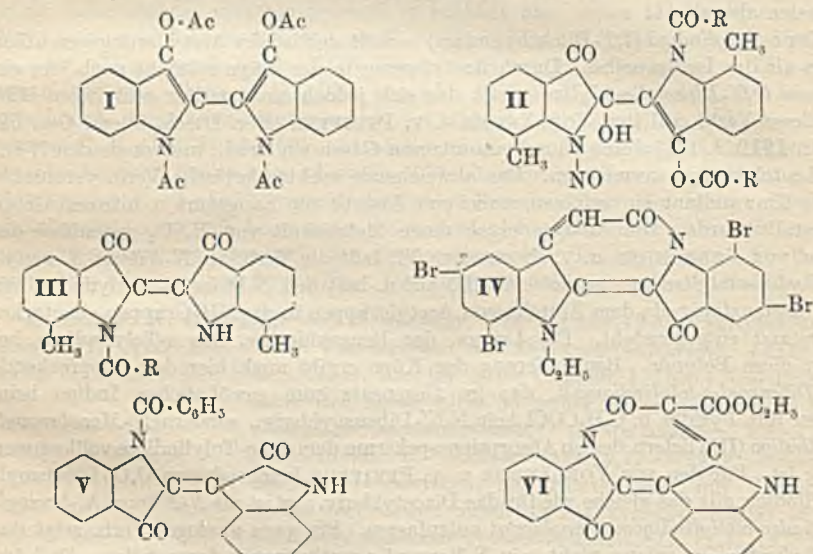
Ges. 36. 2764; C. 1903. II. 834). *p*-Nitrobenzoylchlorid reagiert mit Indigo in Pyridin analog unter B. von *N,N'*-*Di-p-nitrobenzoylindigo* u. *Tetra-p-nitrobenzoylindigweiß*. Die Benzoylierung in der KÙpe, die mit C_6H_5COCl zu *O,O'*-*Dibenzoylindigweiß* fÙhrt, lÙßt sich mit der *p*-Nitroverb. nicht durchfÙhren, da letzteres die KÙpe unter Abscheidung von Indigo oxydiert. Vf. untersucht den aus Indigo u. Benzoylchlorid ohne Zusatz entstehenden, von DESSOULAVY dargestellten farblosen, chlorhaltigen KÙrper, dessen Analyse die Summenformel $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$ ergab. Der „Dessoulavy-KÙrper“ verliert beim Erhitzen oder durch Einw. kalter H_2SO_4 1 Mol. C_6H_5COCl unter B. eines gelben KÙpenfarbstoffs (C. 1912. II. 76; C. 1913. I. 200. 358), den Vf. als „HÙchster Gelb“ bezeichnet. Er hat dieselbe Zus. $C_{22}H_{12}O_2N_2$ (GRANDMOUGIN formuliert: $C_{22}H_{14}O_2N_2$) wie Indigogelb 3 G Ciba (vgl. nachst. Ref.), ist mit diesem aber nicht identisch. Einw. von Na-Äthylat in A. fÙhrt offenbar zu einem Austausch des Cl gegen OC_2H_5 , es entsteht ein „ÄthoxykÙrper“ von der Zus. $C_{32}H_{24}O_5N_2$, der beim Erhitzen Benzoesäureäthylester abspaltet.

Der *o-Tolyindigo* (7,7'-Dimethylindigo) verhält sich bei der Acetylierung wesentlich anders als der Indigo selbst. Durch Acetylierung in der KÙpe entsteht auch hier ein farbloses *O,O'*-*Diacetyl-o-tolyindigweiß*, das sich jedoch nicht weiter acetylieren lÙßt. Aus dieser Verb. erhielten VORLÄNDER u. v. PFEIFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 329; C. 1919. I. 647) durch Einw. von nitrosen Gasen ein Prod., in dem sie den *N*-*Di*-acetyl-*o-tolyindigo* vermuteten. Das abweichende spektroskopische Verh. veranlaßte Vf. die Umwandlung zu verfolgen, wobei eine Abgabe von Essigsäure u. nitrosen Gasen festgestellt wurde. Die Analyse ergab einen Mehrgehalt von HNO_2 gegenüber der Formel von VORLÄNDER u. v. PFEIFFER. Vf. faßt die Verb. als *N-Nitroso-N'*-*acetyloxydihydro-o-tolyindigomonoenolacetat* (II) auf u. hält den *N*-*Diacetyl-o-tolyindigo* für nicht existenzfähig, da dem Eintritt von Acetylgruppen in die NH-Gruppen ein starker Widerstand entgegensteht. Die Unters. der Benzoylderivv. des *o-Tolyindigos* bestätigt diese Befunde. Benzoylierung der KÙpe ergibt auch hier das entsprechende *O,O'*-*Dibenzoyl-o-tolyindigweiß*, das im Gegensatz zum gewÙhnlichen Indigo beim Kochen mit Pyridin u. C_6H_5COCl kein *N,N'*-*Dibenzoylderiv.*, sondern *N-Monobenzoyl-o-tolyindigo* (III) liefert, dessen Absorptionsspektrum dem des *o-Tolyindigos* vollkommen analog ist. Für den von VORLÄNDER u. v. PFEIFFER beschriebenen *O,O'*-*Dibenzoyl-o-tolyindigo* gilt das gleiche wie für das *Diacetylderiv.*; es ist als *N-Nitroso-N'*-*benzoyloxydihydro-o-tolyindigomonoenolacetat* aufzufassen. Ein ganz analoges Verh. zeigt das *o-Methylisatin*; es gelang nicht, ein *N-Benzoyl-o-methylisatin* darzustellen. Daß für den Widerstand, den die NH-Gruppen der Acylierung entgegensetzen, die *o*-ständige CH_3 -Gruppe im *o-Tolyindigo* verantwortlich ist, geht daraus hervor, daß der *p-Tolyindigo* (5,5'-Dimethylindigo) sich in allen seinen Rkk. wie der Indigo selbst verhält, während der 5,7,5',7'-*Tetrabromindigo* in seinen Rkk. dem *o-Tolyindigo* gleicht. Vf. erhält in analogen Rkk. aus dem *p-Tolyindigo* das *O,O'*-*Dibenzoyl-p-tolyindigweiß* u. das *Tetrabenzoyl-p-tolyindigweiß* sowie den *N,N'*-*Dibenzoyl-p-tolyindigo*.

Die Benzoylierung von 5,7,5',7'-*Tetrabromindigo* ergab das *O,O'*-*Dibenzoyltetrabromindigweiß*, aus dem keine *Tetrabenzoylverb.* zu erhalten war. Direkte Benzoylierung in Pyridin liefert einen violetten *N-Monobenzoyltetrabromindigo*; als Nebenprod. entsteht ein gelbgrüner KÙrper, der ein Additionsprod. von 1 Mol. A. an diese Verb. darstellt. Durch Einw. nitrosen Gase konnte auch hier kein *Dibenzoylderiv.* isoliert werden, vielmehr entstand entsprechend dem *o-Tolyindigo* das *N-Nitroso-N'*-*benzoyloxydihydro-tetrabromindigomonoenolbenzoat*. Die Einw. von CH_3COCl in Pyridin ergab eine violette Verb. von der mutmaßlichen Konst. IV, bei längerer Behandlung das *O,O'*-*Diacetyltetrabromindigweiß*, das sich nicht weiter acetylieren lÙßt. — Die Benzoylierung von *Indirubin* ergibt ein *O,O'*-*Dibenzoylindirubinweiß*, dessen ÜberfÙhrung in das *Tetrabenzoylderiv.* nicht gelingt. In Pyridin erhält man *N-Monobenzoylindirubin* (V), das in das *O,O'*-*Dibenzoylprod.* übergeht. — Mit *Malonsäurediäthylester*

läßt sich Indirubin zu einem *Indirubinmalonester* (VI) kondensieren, in den man noch eine Benzoylgruppe einführen kann.

Nach eingehender Diskussion der bestehenden Indigoformeln kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß, um zu einer befriedigenden Formel für den Indigo zu gelangen, die von LIFSCHITZ u. LOURIE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 897; C. 1917. II. 810) aufgebaute farben-theoret. Begründung herangezogen werden muß. Infolge der weitgehenden spektroskopischen Analogie zählen auch der Indigo u. die indigoiden Farbstoffe zu den organ. Molekülverb., in denen durch Nebenvalenzbeanspruchung des CO-Sauerstoffs die chromophore Natur des CO-Kohlenstoffs entwickelt wird. Es sind zwei Grenztypen organischer *Molekülverb.* anzunehmen: „Echte Halochrome“, das sind Verb., bei denen die Nebenvalenzbetätigung auf dem Gegensatz sauerbasisch oder nichtmetallisch-metallisch beruht; hierzu gehören die Additionsprodd. von Carbonylverb. mit Säuren oder Metallsalzen, die Fuchsoniminfarbstoffe u. die



zusammenhänge Formel VII auf, die den Indigo als intramolekulares Chinhydrone erscheinen läßt, die auch der Stabilisierung der *trans*-Form Rechnung trägt, u. der zufolge die Nebenvalenzbetätigung zwischen den Carbonylsauerstoffem u. dem nicht direkt damit verbundenen Benzolkern stattfindet.

Versuche. I. Spektroskopie einiger Indigoderivate. Acetyl-derivate des Indigos. (Mithgearbeitet von W. Stockenschneider.) In 1:100000-n-Xylollsgg. werden folgende Indigoderiv. spektrograph. untersucht u. das Maximum der Absorption u. die relative Farbintensität bestimmt: *Indigo*, *N,N'*-*Diäthyl*-, *-Di*-

Wursterschen Salze. „Pseudohalochrome“ sind die Verb., bei denen sich die Nebenvalenzbetätigung zwischen dem O oder N u. einem ungesätt. C-Atom abspielt. Hierzu rechnen die Homolokaschen Iminbasen, die Oxyfuchsonen u. die Additionsprodd. von Chinonen mit Benzol-KW-stoffen u. Phenoläthern. Für den *Indigo*, der den vorwiegend pseudohalochromen Stoffen zugehört, stellt Vf. unter Berücksichtigung dieser Zu-

benzoyl-, -Dinitrobenzoyl-, -Diacetylundigo, o-Tolyl- u. Monobenzoyl-o-tolylundigo, Indigophenyllessigester, Indigomalonester u. deren Benzoylderiv., Lackrot Ciba B, Anhydrophenyllessigsäureindigomalonester, Thioindigo, Thioindigomonosulfon u. Thioindigomonosulfoxyd. — Tetraacetylundigweiß (I), $C_{24}H_{20}O_6N_2$, aus Indigo beim Kochen mit Acetanhydrid unter Zusatz von einigen Tropfen H_2SO_4 ; aus Eg. farblose Säulen, F. 258°.

II. Einw. von Benzoylchlorid u. p-Nitrobenzoylchlorid auf Indigo. (Mitbearbeitet von Hans Neumann.) *N,N'*-Dibenzoylundigo, $C_{30}H_{18}O_4N_2$, aus Indigo u. C_6H_5COCl in Pyridin nach kurzem Aufkochen; aus Eg. oder Xylol dunkelviolette, rhomb. Blättchen, F. 257°. — *N,N'*-Di-p-Nitrobenzoylundigo, $C_{30}H_{16}O_6N_4$, durch kurzes Aufkochen der Komponenten in Pyridin; aus Nitrobenzol violette Krystalle, F. 290°. — Tetra-p-nitrobenzoylundigweiß, $C_{44}H_{24}O_{14}N_8$, entsteht bei 5–6-std. Kochen; aus Eg. vierseitige Prismen, F. 269–270°, aus Pyridin + CH_3OH braune Stäbchen, F. 281°. — „Dessoulayv-Körper“, $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$, farblose Prismen aus Eg., Bzl., oder Xylol, F. 241°; spaltet beim Erhitzen C_6H_5COCl ab. — Äthoxyderiv., $C_{32}H_{24}O_5N_2$, aus vorigem beim Erwärmen mit einer Lsg. von Na in absol. A. auf 50°; grünlich-gelbe Krystalle aus Xylol, Eg. u. A., F. 249°; der Körper ist chlorfrei u. spaltet beim Erhitzen Benzoesäureäthylester ab. — Daraus mit konz. H_2SO_4 Küpenfarbstoff $C_{23}H_{19}O_2N_2$ („Höchster Gelb“); das gelbe Rohprod. gibt eine orangegelbe Küpe u. löst sich in alkoh. KOH mit roter Farbe. Konst. noch unaufgeklärt, verwandelt sich beim Erhitzen oder Umkrystallisieren in ein Prod. von anderen Eigenschaften, F. 283°, u. gleicher Zus., das eine blauviolette Küpe liefert u. sich in alkoh. KOH mit blauer Farbe löst; nicht ident. mit Indigogelb 3 G Ciba.

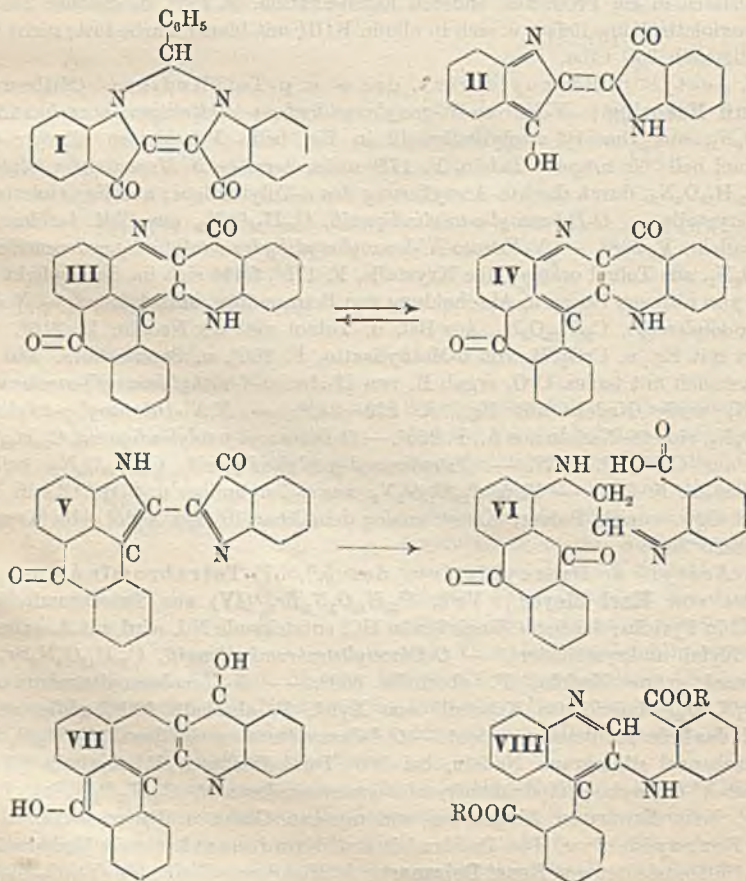
III. Acetyl- u. Benzoylderivv. des o- u. p-Tolylundigos. (Mitbearbeitet von Emil Naehring.) *N*-Nitroso-*N'*-acetyloxydihydro-o-tolylundigomonoenolacetat (II), $C_{22}H_{19}O_6N_3$, aus Diacetyl-o-tolylundigweiß in Eg. beim Durchleiten nitroser Gase; aus Toluol hell- bis rotgelbe Tafeln, F. 178° unter Zers. — *N*-Monoacetyl-o-tolylundigo (III), $C_{26}H_{16}O_3N_2$, durch direkte Acetylierung des o-Tolylundigos; aus Eg. violette oder blaue Krystalle. — *O*-Dibenzoyl-o-tolylundigweiß, $C_{32}H_{24}O_4N_2$, aus Chlf. farblose, verfilzte Nadeln, F. 238°. — *N*-Nitroso-*N'*-benzoyloxydihydro-o-tolylundigomonoenolbenzoat, $C_{32}H_{23}O_6N_3$, aus Toluol orangegelbe Krystalle, F. 175°, färbt sich im Sonnenlicht unter Abgabe von nitrosen Gasen u. Abscheidung von Benzoesäure dunkelviolett. — *N*-Monobenzoyl-o-tolylundigo, $C_{26}H_{18}O_3N_2$, aus Bzl. u. Toluol violette Nadeln, F. 216°. Beim Erhitzen mit Eg. u. CrO_3 B. von o-Methylsatin, F. 266°, u. Benzoesäure. Ein Oxydationsversuch mit techn. CrO_3 ergab B. von [2-Amino-3-methyl-benzoyl]-ameisensäure, $C_9H_9O_3N$, weiße Nadeln aus Eg., F. 239–240°. — *N,N'*-Dibenzoyl-p-tolylundigo, $C_{32}H_{22}O_4N_2$, violette Nadeln aus A., F. 225°. — *O*-Dibenzoyl-p-tolylundigweiß, $C_{32}H_{24}O_4N_2$, Nadeln aus Chlf., F. 247°. — Tetrabenzoyl-p-tolylundigweiß, $C_{16}H_{32}O_6N_2$, gelbliche Tafeln aus Ä., F. 236°. — Verb. $C_{25}H_{18}O_2N_2$, aus p-Tolylundigo u. C_6H_5COCl in Nitrobenzol in Ggw. von Cu-Pulver, Konst. analog dem Cibagelb, aus Xylol gelbe Krystalle, F. oberhalb 300°.

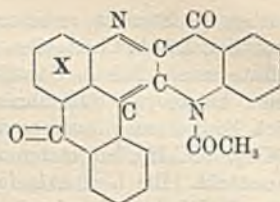
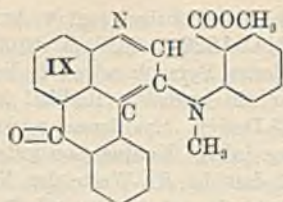
IV. Acetyl- u. Benzoylderivv. des 5,7,5',7'-Tetrabromindigos. (Mitbearbeitet von Karl Meyer.) Verb. $C_{25}H_{15}O_2N_3Br_4$ (IV) aus Tetrabromindigo u. CH_3COCl in Pyridin; der beim Eingießen in HCl entstehende Nd. wird mit A. extrahiert u. aus Xylol umkrystallisiert. — *O*-Diacetyltetrabromindigweiß, $C_{20}H_{12}O_4N_2Br_4$, aus Nitrobenzol grüne Nadeln, F. oberhalb 300°. — *N*-Monobenzoyltetrabromindigo, $C_{23}H_{10}O_3N_2Br_4$, blauviolette Krystalle aus Xylol, F. oberhalb 300°, addiert 1 Mol. C_2H_5OH , das beim Erhitzen entweicht. — *O*-Dibenzoyltetrabromindigweiß, $C_{30}H_{16}O_4N_2Br_4$, aus Nitrobenzol silbergraue Nadeln, bei 300° Dunkelfärbung, F. oberhalb 325°. — *N*-Nitroso-*N'*-benzoyloxydihydro-tetrabromindigomonoenolbenzoat, $C_{30}H_{15}O_6N_3Br_4$, F. 123 bis 125°, beim Erwärmen Abspaltung von nitrosen Gasen u. Benzoesäure.

V. Benzoylderivv. des Indirubins u. Kondensation mit Malonsäureester. (Mitbearbeitet von Ernst Beissner.) *N*-Monobenzoylindirubin (V), $C_{23}H_{14}O_3N_2$,

Darst. analog; aus Eg. blaurote Schuppen, F. oberhalb 300°. — *O*-Dibenzoylindirubinweiß, $C_{30}H_{20}O_4N_2$, aus Eg. farblose Krystalle; entsteht auch durch Benzoylieren der KÙpe des Indirubins. — *Indirubinmalonester* (VI), $C_{21}H_{14}O_4N_2$, aus Indirubin u. Malonsäurediäthylester, aus Eg. dunkelrote Schuppen, in h. KOH l. mit roter Farbe. — *Benzoylindirubinmalonester*, $C_{28}H_{18}O_5N_2$, aus Eg. dunkelrote Krystalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1799—1827.) SIEBERT.

Theodor Posner und Richard Hofmeister, *Beiträge zur Kenntnis der Indigo-Gruppe*. VII. *Vorläufige Mitteilung über die Konstitution des Küpfenfarbstoffs Indigogelb 3 G Ciba*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Gegen die von ENGI (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 144; C. 1914. I. 1667) für das *Indigogelb 3 G Ciba* (Cibagelb) aufgestellte Konstitutionsformel (I) spricht dessen Verb. gegen Oxydationsmittel u. bei der Verküpfung. Endgültig widerlegt wird diese Formel durch die von Vff. auf Grund zahlreicher Analysen festgestellte Summenformel $C_{23}H_{12}O_2N_2$, die 2 H weniger als die von ENGI angenommene enthält, sowie durch die Beobachtung, daß das Cibagelb bei der Oxydation *Phthalsäure* liefert; hiernach muß in dem Farbstoffmolekül ein Benzolkern mit 2 o-ständigen C-Atomen in direkter Bindung stehen. Vff. nehmen für das Cibagelb Formel III bzw. IV an, die voraussetzt, daß der Indigo bei der Rk. mit Benzoylchlorid in einer tautomeren, o-chinoiden Form (II) reagiert, die alle bisher gemachten Beobachtungen befriedigend erklärt. Danach ist das Cibagelb als *Benzoylen-5'-4'-[chinolino-2':3':3,2-*





chinolon-A], als Anthrachinonderiv., aufzufassen, was seinem, den Erfahrungen beim Acridon u. leuko-Flavanthren analogem Verh. entspricht. Für die bei der Verküpfung entstehende violette *Leukoverb.* muß die tautomere Formel VII angenommen werden, da man bei der Benzoylierung zu einem intensiv orangegelbgefärbten *Dibenzoylderiv.* gelangt. Für die B. des Cibagelbs nehmen Vff. an, daß primär ein Prod. von der Konst. V entsteht, das unter doppelter Aufnahme u. Abspaltung von H_2O Ringerweiterung erfährt (VI) u. in III übergeht.

Die Einw. von Alkali auf Cibagelb ergibt unter Aufnahme von 2 Moll. H_2O ein sodalösl. Umwandlungsprod., das bei geringem Erwärmen sich in den Farbstoff zurückverwandelt; es wird als *Cibagelb-Dihydrat* (VIII) bezeichnet u. läßt sich in alkal. Lsg. methylieren, aber nicht benzoylieren. Die Hydratisierung geht unter Ringsprengung vor sich, u. die entstandenen COOH-Gruppen erklären infolge ihrer Neigung zur H_2O -Abspaltung die Rückbildung von Cibagelb beim Erhitzen, bei der Einw. von C_6H_5COCl u. beim Umkrystallisieren aus indifferenten Lösungsm. Durch A. werden in dem Hydrat 2 H-Atome durch C_2H_5 ersetzt, es entsteht der *Diäthylester* des Cibagelbdihydrats, während man durch Methylieren 2 CH_3 -Gruppen, jedoch unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O einführen kann. Das entstehende *Dimethylcibagelbmonohydrat* wird entsprechend IX formuliert. Diese Annahme wird gestützt durch die B. von *Acetylcibagelb* (X) aus dem Dihydrat beim Kochen mit Acetanhydrid u. CH_3COCl , wodurch die NH-Gruppe acetyliert wird, dann aber doppelter Ringschluß eintritt. Diese Acetylverb. ist aus dem Cibagelb selbst nicht zu erhalten.

Versuche. Der oxydative Abbau des Cibagelbs geschieht durch Kochen mit der 20-fachen Menge konz. HNO_3 ; beim Eingießen in W. Abscheidung von gelben Flocken, *Verb.* $C_{14}H_6O_6N_2$, aus Bzl. F. 255—258°. Konst. dieses Nebenprod. noch unaufgeklärt; Vff. vermuten eine dem Nitrosomitrooxyanthrachinon ähnliche Verb. — Aus dem Filtrat beim Eindampfen klebriger, orangegelber Rückstand, der nach Reinigung aus W. krystallisiert u. sich als Phthalsäure, F. 203°, erweist. — *Dibenzoylleukocibagelb*, $C_{37}H_{22}O_4N_2$, durch Benzoylieren der alkal. Hydrosulfitküpe, orangegelbes, krytallin. Pulver, aus Xylol + PAe., F. 274°. — *Cibagelbdihydrat*, $C_{23}H_{16}O_4N_2$, durch Einw. von Alkali auf Cibagelb, hellgelbes Pulver, F. des gereinigten Prod. 272—275°. — *Diäthylester*, $C_{27}H_{24}O_4N_2$, aus A. ockergelbe Nadeln, F. 267°. — *Dimethylcibagelbmonohydrat*, $C_{25}H_{18}O_3N_2$, gelbes Pulver, aus Xylol + PAe., F. 178°. — *Acetylcibagelb*, $C_{25}H_{14}O_3N_2$, aus Acetanhydrid orangegelbe Nadeln, F. 256°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1827—35. Greifswald.)

SIEBERT.

Karl v. Auwers und Waltraut Ernst, *Zur Spektrochemie stickstoffhaltiger Verbindungen*. II. (I. vgl. v. AUWERS u. KRAUL, Ztschr. f. physik. Ch. 116. 438; C. 1925. II. 2156.) Die spektrochem. Unterss. wurden auf *Azole* verschiedener Art ausgedehnt. Es können hier nur die Ergebnisse im allgemeinen wiedergegeben werden. Bzgl. des höchst umfassenden Zahlenmaterials sei auf das Original verwiesen. — I. P y r a z o l e. Untersucht wurden *Mono-, Di-, Tri- u. Tetraalkylpyrazole, Dialkylchlorpyrazole, Dialkylpyrazol-3(5)-carbonsäureester, N-Acylmethylpyrazole u. Cl-Deriv., N-Phenyl- u. 3(5)-Phenylpyrazol* nebst verschiedenartigen Derivv. Während die früheren Unterss. von v. AUWERS u. KOHLHAAS (LIEBIGS Ann. 437. 41; C. 1924. II. 2257) eine gewisse Regellosigkeit in der Pyrazolreihe ergeben hatten, haben sich jetzt, besonders nachdem

es gelungen ist, die Struktur verschiedener Pyrazole zu berichtigen (vgl. v. AUWERS u. HOLLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 601. 1282; C. 1926. I. 3330. II. 410), brauchbare Resultate erzielen lassen. Sämtliche nur alkylierten Pyrazole zeigen die bekannten Depressionen heterocycl. Substanzen. Tritt aber ein ungesätt. Radikal hinzu, so ergeben sich Exaltationen, ausgenommen einige Cl-Derivv. Exaltierend wirken C_6H_5 , CO_2R , $COCH_3$, COC_6H_5 ; bei letzterem ist die Wrkg. infolge Konjugation zwischen CO u. C_6H_5 verstärkt. Die l. c. aufgefundene Regel, daß die $E\Sigma$ -Werte des N-Phenylpyrazols durch CH_3 in 5 herabgedrückt, in 3 erhöht, in 4 kaum beeinflußt werden, hat sich auch für N-Alkylpyrazole als zutreffend erwiesen. Noch deutlicher ist der Unterschied in den Werten für Kp., D. u. n, welche bei den 1,5-Verbb. durchweg höher sind als bei den 1,3-Isomeren. Die oft beobachtete Regel, daß ein Zusammenrücken der Substituenten die Konstanten erhöht, findet sich hier bestätigt. — Sind neben Alkylen andere Substituenten vorhanden, so ist die gegenseitige Stellung der Alkyle ausschlaggebend für die Konstanten, indem diese bei Nachbarstellung der Alkyle höher sind. Befindet sich Alkyl nur am N, an den C-Atomen aber Cl oder C_6H_5 oder beide, so sind die Verhältnisse der Konstanten schwankend u. die Unterschiede oft sehr gering. Doch gilt die Regel, daß stets das Isomere mit der Gruppe N: C· C_6H_5 die höheren Exaltationen besitzt. Dasselbe zeigt sich bei den N-Acetylchlorphenyl-, Diphenyl- u. Dialkylphenylpyrazolen u. ist daher wertvoll für die Konst.-Best. — Auf Grund dieser Beobachtungen sind für viele Pyrazole Konst.-Bestst. möglich geworden, besonders für N-Alkyl- u. N-Phenylpyrazole, die durch Alkyle, Aryle, Halogene u. Carboxalkyl substituiert sind. Ungel. ist noch die Frage nach der Konst. der N-Acylpyrazole u. der freien Pyrazole.

II. Isoxazole. Über das Isoxazol, seine Methylderivv. u. das Indoxazen haben bereits v. AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 463; C. 1924. I. 2365), über α - u. γ -Phenylisoxazol v. AUWERS u. OTTENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2079; C. 1926. I. 663) berichtet. Ferner wurden untersucht 3,5- u. 5,3-Methylphenylisoxazol u. Anthranil. Das Isoxazol u. seine Homologen bieten das übliche Bild heterocycl. Verbb. mit zwei Doppelbindungen, doch sind die Depressionen der Brechung besonders stark. Unerwartet verhalten sich die phenylierten Verbb. Zwar hebt das Phenyl wie auch sonst die Depressionen auf oder kehrt sie in Exaltationen um, aber während von isomeren Phenylpyrazolen dasjenige mit dem C_6H_5 in Nachbarschaft zum unsubstituierten N die höheren Exaltationen u. Konstanten aufweist, ist es hier bzgl. der Exaltationen umgekehrt, u. die Unterschiede in den Konstanten sind völlig verwischt. Die Erscheinung ist vorläufig schwer zu erklären u. wieder ein Beispiel dafür, daß das spektrochem. Verh. jeder Körpergruppe seine Eigenart besitzt. — III. Oxazole. Untersucht wurden 2,4- u. 2,5-Dimethyl-, 4- u. 5-Phenyl-, 2,5-Diphenyloxazol, Benzoxazol, 2- u. 7-Methyl-, 2,5- u. 2,7-Dimethyl-, 2,4,6-Trimethyl-, 2-Chlor- u. 2-Äthoxybenzoxazol, Benzoxazoln-N-äthyläther. Die Oxazole sind den Isoxazolen spektrochem. ähnlich. Das unbekannte Oxazol selbst dürfte ähnlich tiefe Depressionen besitzen wie das Isoxazol. CH_3 in meso scheint kräftiger abschwächend auf die Depressionen zu wirken als in anderer Stellung. Auch hier hat — wie in der Isoxazolreihe — von den beiden Phenylloxazolen dasjenige mit dem C_6H_5 neben N die niedrigeren $E\Sigma$ -Werte. Auffallend hoch sind die Exaltationen des 2,5-Diphenyloxazols, vielleicht infolge B. einer gehäuft Konjugation. Die Benzoxazole bieten nichts Neues. Die beiden letzten Verbb. wurden untersucht, um einen Schluß auf die Konst. des Benzoxazolons ziehen zu können. Doch sind die Unterschiede in den $E\Sigma$ -Werten gering, u. das Benzoxazoln selbst müßte wegen seines hohen F. in Lsg. untersucht werden. — IV. Thiazole u. Isothiazole. Untersucht wurden 2,4- u. 2,5-Dimethyl-, 2- u. 4-Phenyl-, 2,4-Diphenylthiazol, Benzthiazol, 2-Methyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-Chlorbenzthiazol, α - β - u. β , γ -Benzisothiazol. Für S< wurden die Werte $H_\alpha = 7,877$, $D = 7,933$, $H_\beta - H_\alpha = 0,225$, $H_\gamma - H_\alpha = 0,380$, für S-N=C die Werte $H_\alpha = 3,851$, $D = 3,901$, $H_\beta - H_\alpha = 0,167$,

$H_\gamma - H_\alpha = 0,239$ benutzt. Die Thiazole sind den Oxazolen spektrochem. recht ähnlich. Die $E\Sigma$ -Werte des 4-Phenylloxazols u. -thiazols stimmen vortrefflich überein. Die beiden Benzisothiazole entsprechen spektrochem. ganz dem Indoxazen u. Anthranil.

V. Imidazole. Untersucht wurden *Imidazol*, 4(5)- u. 1-Methyl-, 1-Propyl-, 1-Isoamyl-, 1,2-Dimethyl-, 1-Äthyl-2-methyl-, 1-Methyl-5- u. -4-chlor-, 1-Äthyl-2-methyl-5- u. -4-chlor-, 1-Phenylimidazol. Ferner wurden aus Bestst. von BRÜHL berechnet 1-Methyl-, 1-Äthyl-2-methyl- u. 1-Propyl-2-äthylbenzimidazol. Auffallend sind die starken Depressionen der Imidazole u. die Gleichförmigkeit der Zahlen, besonders der Depressionen. Die geringere Depression der Brechung u. der Überschub in der Zerstreuung beim N-Phenylimidazol sind eine Folge der Konjugation $:::N \cdot C \ll$. Die Benzimidazole bieten keine Besonderheiten. Um zu prüfen, ob die starken Depressionen auf die

Gruppe $N-\overset{\cdot}{C}=\overset{\cdot}{N}$ zurückzuführen sei, wurden, da sich die einfachsten acycl. Amidine zur opt. Unters. nicht eignen, folgende Verbb. untersucht: *Methyl-* u. *Benzylisuretine*, $CH(:N \cdot OR) \cdot NH_2$, *O-Methyl-* u. *O-Äthylisoharnstoff*, *Diäthylpropionamidin*, $C_2H_5 \cdot C(:NH) \cdot N(C_2H_5)_2$, u. anschließend *Cyanamid*, *Diäthyl-* u. *Dipropylcyanamid*, *Dipropylcarbodiimid*, $C(:N \cdot C_2H_5)_2$. Für ${}^H-N=C$ wurden die Werte $H_\alpha = 3,038$, $D = 3,065$, $H_\beta - H_\alpha = 0,088$, $H_\gamma - H_\alpha = 0,132$ benutzt. Die ersten 4 Verbb. zeigen ganz

geringe Exaltationen, d. h. die Gruppe $N-\overset{\cdot}{C}=\overset{\cdot}{N}$ ist in diesen amidinähnlichen Verbb. nur wenig wirksam, während das Diäthylpropionamidin eine kräftige Depression der Brechung aufweist. Analog wird die ausgesprochene Exaltation des Cyanamids durch Eintritt von zwei Alkylen in eine Depression verwandelt. In diesen Fällen weisen also die Homologen nicht die sonst den Verbb. mit tertiärem N eigentümliche Steigerung der Refraktion auf, was den Vergleich zwischen den acycl. u. cycl. Amidinen erschwert, indem man die bei den *Dihydroimidazolen* auftretenden Depressionen nicht einfach auf Rechnung des Ringschlusses setzen kann. Dagegen ist die starke Zunahme der Depression beim Übergang von den Dihydroimidazolen zu den Imidazolen zweifellos mit einer Änderung des Sättigungszustandes zu erklären, da der N-haltige Teil des Mol. dabei unverändert bleibt. — Die weit stärkeren Depressionen der Imidazole als die der Pyrazole stimmen gut zu der Tatsache, daß letztere beständigere Ringsysteme darstellen als erstere. Wenn die beobachtete Refraktion u. Dispersion analog gebauter Pyrazole u. Imidazole öfters fast gleich ist, so erklärt sich dies aus der Art, wie die „theoret.“ Werte berechnet wurden. — Die opt. Unters. des Cyanamids, seiner Alkylderivv. u. des Dipropylcarbodiimids sprechen für die übliche Amidformel des ersteren, nicht für die Carbodiimidformel.

Im ganzen haben die Unters. wieder ergeben, daß durch Ringschluß Refraktion u. Dispersion so stark vermindert werden, daß nicht einmal die opt. Wrkg. von Doppelbindungen in der Mol.-Refr. u. Mol.-Dispersion zum Ausdruck kommt; ferner daß Substituenten die Depressionen dieser Verbb. schwächen oder in Exaltationen umkehren, daß also „störende“ Substituenten in Ringsystemen die umgekehrte Wrkg. ausüben wie bei acycl. Körpern. Andererseits verursacht die opt. Empfindlichkeit des N eine gewisse Unsicherheit, so daß es oft geraten ist, an Stelle der $E\Sigma$ -Werte die Mol.-Refr. selbst zu vergleichen. (Ztschr. f. physik. Ch. 122. 217—49. Marburg, Univ.)

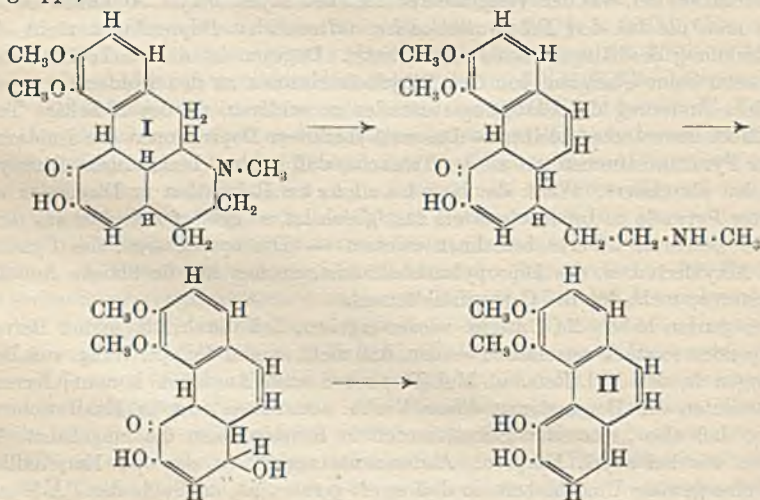
LINDENBAUM.

Roberto A. Beretevide, *Beitrag zum Studium der Kaliumferricyanid-Morphinreaktion*. Die folgenden Unterss. wurden mit 1%ig. K_3FeCy_6 -Lsg. (I) u. einer 2%ig. Lsg. von *Morphinchlorhydrat* (II) ausgeführt u. das nicht in Rk. gegangene K_3FeCy_6 nach Zugabe von KJ u. $ZnSO_4$ durch Titration des ausgeschiedenen J mit $\frac{1}{100}$ -n. $Na_2S_2O_3$ gemessen. Für die einzelnen Verss. wurden je 50 cem von I u. 1, 2, 3, 5, 10, 20 usw. cem von II angewandt. — Ein konstantes Mol.-Verhältnis der beiden Komponenten konnte nicht beobachtet werden. Fest steht nur, daß mit größerer Menge Morphin die Red. der gleichen Menge K_3FeCy_6 geringer ist, u. daß die Menge des reduzierten

K_3FeCy_6 mit ansteigender Rk.-Dauer zunimmt. Im allgemeinen beschleunigt die Wärme die Red. des K_3FeCy_6 . Bei Anwendung von 5- u. $10^0/00$ ig. Lsgg. von K_3FeCy_6 ist die Red. stärker als bei $1^0/00$ ig. Lsg. Bei den Verss. mit 50 u. 100 ccm Alkaloidlsg. ergab sich ein Mol.-Verhältnis 1:1, dagegen nicht bei dem Vers. mit 200 ccm. In natronalkal. Lsg. reduziert die gleiche Gewichtsmenge Morphin mehr K_3FeCy_6 , u. zwar um so mehr, je größer die Alkalikonz. ist. Aus allem geht hervor, daß die Rk. weder nach KIEFFER (LIEBIGS Ann. 3. 278) im Mol.-Verhältnis 1:1 noch in einem andern konstanten Mol.-Verhältnis verläuft. (Revista Facultad Ciencias Químicas. Univ. Nac. de La Plata 3. II. 89—129. 1925.)

LEHMANN.

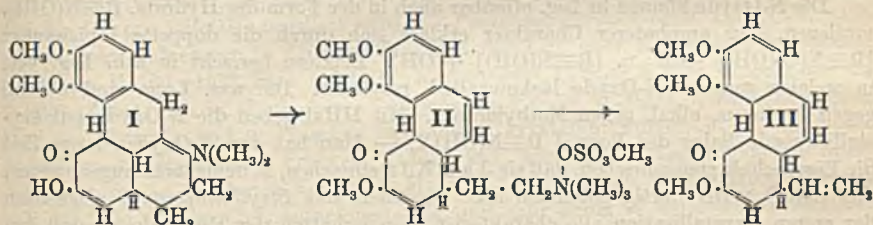
Kakuji Goto, *Sinomenin und Dehydrosinomenin*. (Vgl. KONDO, OCHIAI u. NAKAJIMA, Journ. Pharm. Soc. Japan 497. 39; C. 1923. III. 1167.) Die Wurzel von *Sinomenium acutum* Rehd. et Wils. (Menispermaceae) enthält Sinomenin, wenig Dehydrosinomenin u. einige andere Alkaloide. — *Sinomenin*, $C_{19}H_{23}O_4N$ (I), F. 162^0 , $[\alpha]_D^{20} = -73,92^0$. *Oxim*, $C_{19}H_{21}O_4N_2$, F. 233 0 . *O-Benzoylsinomenin*, F. 225 0 . *O-Methylsinomenin*, F. 169 0 . *O-Methylsinomeninsemicarbazon*, F. 149—151 0 . — Die Lsg. des Hydrochlorids von I (F. 231 0) färbt sich mit $FeCl_3$ grünlichblau, mit $K_3Fe(CN)_6$ u. Soda violett u. gibt mit Diazosulfanilsäure starke Rotfärbung. — Bei Red. mit kolloidalem Pd u. H_2 liefert I das *Hydrosinomenin*, $C_{19}H_{25}O_4N$, F. 201 0 , $[\alpha]_D = +193,58^0$. *Jodmethylat*, F. 268 0 , Zers. *Oxim*, F. 211 0 . *Semicarbazon*, F. 209 0 . Bromierung des Hydrochlorids von I in Eg. ergibt 2 Monobromderiv.: *Bromsinomenin vom F. 153^0*, $[\alpha]_D^{25} = -2,62^0$ u. *Bromsinomenin vom F. 421^0*, $[\alpha]_D^{25} = +14,65^0$. Das Bromderiv. vom niedrigeren F. gibt — wie auch das Hydrosinomenin — die Farbbrkk. der freien Phenolgruppe, das andere Bromderiv. nicht.



Dehydrosinomenin, $C_{19}H_{21}O_4N$, F. 245 0 , $[\alpha]_D^{25} = -149,97^0$, kommt in der Wurzel vor u. entsteht auch aus I mit ammoniakal. Ag-Lsg., $FeCl_3$, $AuCl_3$, $K_3Fe(CN)_6$ oder $KMnO_4$. Gibt die Rkk. der Phenolgruppe. Hydrochlorid, F. über 285 0 . *Jodmethylat*, F. 261 0 . *Monoxim*, F. 265 0 , Zers. *Monosemicarbazon*, F. über 285 0 . — Bei Dest. mit Zn-Staub gibt I in kleiner Menge *Phenanthren*. — Kochen von I mit 66% Pottaschelsg. (2 Stdn.) ergibt *Methyläthylamin* u. *Sinomenol*, $C_{18}H_{14}O_4$ (II), F. 176 0 . Bei derselben Rk. erhält man aus *Sinomeninjodmethylat* (F. 255 0 , Zers.) II u. Dimethyläthylamin. — II gibt kein Oxim. — Es scheinen bei II 2 Isomere vorzuliegen, denn es bildet ein *O-Dimethylsinomenol* vom F. 115 0 u. eines vom F. 240 0 , ein *O-Benzoylsinomenol* vom F. 206 0 u. eines vom F. 260 0 u. ein *O-Diacetylsinomenol*, F. 149 0 . Letztere Verb.

u. das Dibenzoylsinomenol vom F. 206° können auch aus I mit den entsprechenden Säureanhydriden (6 Stdn., 175—180°) erhalten werden. Dibenzoylsinomenol ist nicht opt.-akt. Es läßt sich zu einem zinnoberroten Chinon oxydieren, das mit *o*-Phenylendiamin ein *Phenazin* $C_{30}H_{24}O_6N_2$, F. 254°, liefert. Dest. mit Zn-Staub bildet aus II eine beträchtliche Menge Phenanthren, so daß seine Konst. ziemlich sicher ist. Daß die 2 Oxygruppen in *o*-Stellung stehen, erhellt aus der starken Reduktionswrkg. Eine alkal. Lsg. von II wird an der Luft rasch braun, was durch Zugabe eines Ferricyanids beschleunigt wird. Sehr charakterist. ist die Blaufärbung, die II mit ammoniakal. Ag in einer Acetonlsg. gibt. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 7—9.) BEHRLE,

Kakuji Goto, *Über den Hofmannschen Abbau des Sinomenins.* (Vgl. vorst. Ref.) Kocht man Sinomeninjodmethylat (1 Mol.) mit 2%ig. NaOH-Lsg. (2 Moll.) etwa 1 Min. u. neutralisiert rasch mit CO_2 , so scheiden sich aus der tief gefärbten Lsg. Krystalle ab von *N*-Methylanhydrosinomeninium(-base), $C_{20}H_{25}O_4N$ (I), nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Bzl. oder Reinigung über das Na-Salz farblos, F. 183°, fast unl. in W., l. in organ. Lösungsm., $[\alpha]_D^{13} = ca. +31^\circ$. — Vers., aus Morphin u. Kodein ähnliche Anhydrobasen herzustellen, waren erfolglos. — I mit $KMnO_4$ in Acetonlsg. gibt mit rauchender Salzsäure intensive Blaufärbung infolge Ringöffnung an der Doppelbindung am Stickstoff. — α -*O*-Methylsinomeninmethinmethylsulfat (II),



aus I oder aus Sinomenin (bezw. dessen Jodmethylat) mit k. NaOH u. $(CH_3)_2SO_4$, F. 213°, $[\alpha]_D^{13} = ca. +478^\circ$, in konz. HCl oder H_2SO_4 blau l. Die 2. Bildungsweise liefert außerdem das später auskrystallisierende isomere β -*O*-Methylsinomeninmethinmethylsulfat, F. 178°, in konz. HCl oder H_2SO_4 orange l. — *1*-Vinyl-3,5,6-trimethoxy-4-oxophenanthrentetrahydrid-1,4,11,12, $C_{19}H_{20}O_4$ (III), F. 310°. Aus α -*O*-Methylsinomeninmethin (IV) (das in 20% Ausbeute erhalten werden kann) mit 2%ig. NaOH bei 100° unter Abspaltung von $(CH_3)_3N$. — α -1-Vinyl-3,4,5,6-tetramethoxyphenanthrendihydrid(-?), $C_{20}H_{22}O_4$, F. 283°, aus IV bezw. aus Sinomenin mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH in der Wärme. In letzterem Fall entsteht noch das isomere β -1-Vinyl-3,4,5,6-tetramethoxyphenanthrendihydrid(-?), $C_{20}H_{22}O_4$, F. 114°, oder in einem Fall 122°, das sich augenscheinlich aus β -*O*-Methylsinomeninmethin gebildet hat. Beim Kochen von Sinomeninjodmethylat mit 5%ig. NaOH für einen Augenblick entsteht α -Sinomeninmethin, F. 172° (Jodmethylat, F. 213°) u. β -Sinomeninmethin, F. 263° (Jodmethylat, F. 287°). Weiterhin wurden im Laufe dieser Unters. noch dargestellt: *Sinomeninmethylsulfat*, F. 245°. — *O*-Methylsinomeninmethylsulfat, F. 265°, *Oxim*, F. 252°. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 167—70. Kitasato, Inst. for Bacteriol. Res.) BEHRLE.

Max und Michel Polonovski, *Über die Aminoxyde der Alkaloide.* I. Ein kleiner Teil dieser Arbeit wurde schon früher mitgeteilt (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1755; C. 1925. II. 725). In Anbetracht des V. eines *Aminoxyds* (Geneserin) in der Calabarbohne haben Vff. untersucht, ob die B. von N-Oxyden eine allgemeine Eigenschaft von Alkaloiden mit einem bas. tertiären N-Atom ist oder sich auf Alkaloide mit ganz bestimmten Kernen beschränkt. — Nach WOLFFENSTEIN u. Mitarbeitern sind Pyridin, Chinolin, Pyrrol u. Indol zur B. von N-Oxyden nicht fähig. Diese Eigenschaft findet sich auch in den Alkaloiden, welche einen solchen Kern enthalten, wieder.

So liefern *Nicotin*, *Chinin*, *Strychnin*, *Eserin* zwar Disalze u. Dijodmethylate, addieren aber O nur an dem N des hydrierten Kerns. Eine saure Gruppe (CO_2H , SO_3H) in der Nähe des N-Atoms scheint die B. eines N-Oxyds zu verhindern, z. B. beim *Ekgonin*, *Arecaïn*, *Cocain*, *Arecolin*. Enthalten die Alkaloide sehr oxydable Gruppen, so bleibt die Wrkg. des H_2O_2 nicht bei der B. der N-Oxyde stehen, u. die Isolierung der letzteren kann dadurch erschwert werden. Weitere störende Nebenrkk. können durch die hydrolysierende Wrkg. des H_2O_2 auf die in Alkaloiden oft anwesenden Esterfunktionen hervorgerufen werden. So liefern *Hyoscyamin* (*Atropin*) u. *Scopolamin* neben den N-Oxyden reichlich Tropinsäure, *Pilocarpin*, *Arecolin*, *Aconitin* u. *Cocain* überhaupt keine N-Oxyde. Letzteres wird vorwiegend zu Benzoyleggonin verseift. *Diacetylmorphin* gibt unter Abspaltung des phenol. Acetyls *Monoacetylmorphin-N-oxyd*. Diese Wrkg. des H_2O_2 ist auf die Ggw. von H' in der Lsg. zurückzuführen. — Von vorst. Ausnahmen abgesehen, scheinen alle Alkaloide, welche ein tertiäres N-Atom in einem hydrierten Ring irgendwelcher Art enthalten, zur B. von N-Oxyden befähigt zu sein. OH-, CO- u. Vinylgruppen scheinen die Rk. nicht zu verhindern, können aber zu sekundären Oxydationen Anlaß geben. Auch vom *Cinchonin* erhielten Vff. entgegen SPEYER u. BECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1323; C. 1922. III. 269) ein N-Oxyd, aber es tritt leicht weitere Oxydation ein.

Die N-Oxyde können in Lsg. offenbar auch in der Form des Hydrats, $\text{R}\equiv\text{N}(\text{OH})_2$, vorliegen. Ihr amphoterer Charakter erklärt sich durch die doppelte Ionisierung: $[\text{R}\equiv\text{N}(\text{O})(\text{OH})]' + \text{H}'$ u. $[\text{R}\equiv\text{N}(\text{OH})]'' + \text{OH}'$. Letztere herrscht in äth. Lsg. vor, in welcher manche N-Oxyde lackmusalkal. reagieren. Die wss. Lsgg. sind neutral gegen Lackmus, alkal. gegen Methylorange. Mit HHal geben die N-Oxyde gut kristallisierende Salze der Formel $\text{R}\equiv\text{N}(\text{OH})\text{X}$. — Man hat den N-Oxyden lange Zeit die Eigenschaft zugeschrieben, daß sie J aus KJ freimachen, u. demgemäß angenommen, daß der O peroxydartig gebunden sei. Besonders das *Strychninperoxyd* zeigt nach der ersten Krystallisation alle charakterist. Eigenschaften der Peroxyde, so daß ihm

MOSSLER (Monatshefte f. Chemie 31. 329 [1910]) sogar die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{NN} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zugelegt hat. Diese Auffassung ist jedoch völlig unrichtig. Wenn man den H_2O_2 -Gehalt mittels Katalase oder KMnO_4 bestimmt, so gelangt man zu der unstöchiometr. Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot 2\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}_2$. Auch zeigt dies sogenannte Peroxyd dieselbe Drehung wie das reine Oxyd, u. der H_2O_2 -Gehalt geht bei weiteren Krystallisationen bedeutend zurück. Es handelt sich also nur um in den Krystallen eingeschlossenes H_2O_2 . Die Eigenschaft, H_2O_2 zurückzuhalten, kommt übrigens nur den mit H_2O krystallisierenden N-Oxyden zu. Auch wenn man die N-Oxyde durch Extraktion mit Chlf. isoliert, sind sie H_2O_2 -frei. Man befreit sie von dem anhaftenden H_2O_2 am besten mittels Katalase.

Im Zusammenhang hiermit ist es bemerkenswert, daß auch Na_2SO_4 mit gewissen Mengen H_2O_2 zu krystallisieren fähig ist, wie schon TANATAR (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 28. 255 [1901]) beobachtet hat. Daß jedoch, wie dieser Autor angibt, aus 30/100g. H_2O_2 ein Salz der Formel $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert, können Vff. nicht bestätigen; vielmehr besitzt das Salz die n. Zus. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ u. schließt nur kleine Mengen H_2O_2 ein. Löst man aber Na_2SO_4 bei 50° in 2 Teilen 30/100g. H_2O_2 , so krystallisieren im Laufe von 48 Stdn. kleine kub. Prismen aus, deren Analyse zu der ungefähren Formel $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 1\frac{1}{5}\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{2}{5}\text{H}_2\text{O}_2$ führt. Ein Salz von fast derselben Zus. erhält man durch Fällung mit absol. A. Trotz konstanter Zus. dürfte es sich nicht um eine definierte Verb. handeln. Schon bei einmaligem Umkrystallisieren aus W. resultiert $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, welchem nur noch sehr wenig H_2O_2 anhaftet. Auffallend ist auch, daß man bei Anwendung von 4 Teilen (statt 2 Teilen) 30/100g. H_2O_2 sofort $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, verunreinigt durch nur $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{8}$ Mol. H_2O_2 , erhält. — Aus vorst. Verss. folgt, daß die reinen N-Oxyde keine peroxydartigen Eigenschaften haben u. KJ oder ZnJ_2 nicht zersetzen. Nur wenn man ein N-Oxyd mit konz. angesäuerter KJ-Lsg.

lange erhitzt, werden Spuren J abgespalten. — Eine besonders charakterist. Eigenschaft der N-Oxyde ist ihre Red. durch SO_2 mit intermediärer B. der *Sulfaminsäureäther* $\text{R}=\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{SO}_2 \end{array}$. Sind letztere in W. wl., so fallen sie aus; sind sie ll., so kann man

ihre B. beweisen, indem man nach Sättigung mit SO_2 den Überschub des letzteren mit Luft verjagt, die gebildete H_2SO_4 mit BaCl_2 ausfällt u. das Filtrat erhitzt, wodurch reichlich BaSO_4 infolge Verseifung des Sulfaminsäureäthers entsteht. Manche dieser Äther liefern beim Krystallisieren aus verd. A. die *Sulfaminsäuren* $\text{R}=\text{N}(\text{SO}_3\text{H})(\text{OH})$. In Ausnahmefällen wirkt SO_2 übrigens nicht reduzierend, sondern liefert Sulfonsäuren, vielleicht infolge Umlagerung von $\text{HR}=\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{SO}_3 \end{array}$ in $\text{N}=\text{R} \cdot \text{SO}_3\text{H}$.

Versuche. *l-Hyoscyamin-N-oxyd*, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$. Das sirupöse Rohprod. wird mittels Aceton von *l-Tropinsäure* u. *Tropin* befreit u. erstarrt im Vakuum über H_2SO_4 . Ausbeute gering. Nach Reinigung über das Hydrochlorid weißes Pulver. Wird aus neutraler oder saurer Lsg. durch alle Alkaloidreagenzien gefällt, von Zn-Staub u. Essigsäure zu *l-Hyoscyamin* reduziert. Der *Sulfaminsäureäther* ist in k. verd. Soda unzers. l. — *Atropin-N-oxyd*, über H_2SO_4 allmählich weißes Pulver, nach Waschen mit Aceton F. 127—128°, Zers. bei 135°. Die Acetonlsg. enthält reichlich d,l-Tropinsäure. — Das *Tropin-N-oxyd*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, liefert mit CH_3J *Tropinjomethylat*, F. 164°, ohne daß die Gruppe $\text{CH}(\text{OH})$ oxydiert wird. — *Pseudopelletierin-N-oxyd*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, nach mehrfachem Aufnehmen in Chlf. u. Trocknen der Lsg. über K_2CO_3 sehr hygroskop. Blättchen, F. 160—162°, Zers. bei 180°. *Hydrobromid*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HBr}$, Nadeln aus A., F. 224° (Zers.), swl. in absol. A. — *l-Scopolamin-N-oxyd*, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$, nach Reinigung über das Hydrobromid u. Waschen mit Aceton krystallin. Pulver, F. ca. 80° unter Aufschäumen. *Hydrojodid*, Prismen, F. 102°, swl., zers. sich in Lsg. allmählich unter J-Abspaltung. — *Cinchonin-N-oxyd*, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$. Mit 3 Teilen 30%ig. H_2O_2 (Wasserbad, $\frac{1}{2}$ Stde.), in w. Chlf. aufnehmen, Lsg. mit sehr wenig W. schütteln, Rückstand mit Aceton waschen. Prismen aus A.-Aceton, F. 186°, wl. in sd. W., sl. in A. $[\alpha]_D = +165^\circ$ (in 1%ig. alkoh. Lsg.). Das Rohprod. enthält immer etwas H_2O_2 . — *Acetylmorphin-N-oxyd*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Aus Diacetylmorphin. Nach Waschen mit Aceton aus A.-Aceton, F. 205°, $[\alpha]_D = -144^\circ$ (in 2%ig. alkoh. Lsg.), ll. in h. W. unter schneller Verseifung. Das Rohprod. enthält etwas H_2O_2 . — *Aconitin* wird von H_2O_2 zu *Benzoylaconin* verseift, welches sodann ein *N-Oxyd* bildet. — *Arecolin-N-oxyd*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, wurde in sehr kleiner Menge erhalten. — *Strychnin-N-oxyd*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Mit 30%ig. H_2O_2 (Wasserbad). Das Rohprod. bildet nach Waschen mit Aceton kub. Prismen, F. 195—196°, $[\alpha]_D = +6^\circ$ (in 4%ig. alkoh. Lsg.) u. gibt alle H_2O_2 -Rkk. Nach mehrfacher Krystallisation aus W. rein, F. 216°, $[\alpha]_D = +5^\circ$ (in 8%ig. alkoh. Lsg.). Gibt mit KJ ein *Hydrojodid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{HJ}$, F. 266°. *Benzoat*, Prismen mit $3\text{H}_2\text{O}$, F. 163—164°, $[\alpha]_D = +4^\circ$; löst sich zu 1,1% in W. von 15°. *Sulfaminsäureäther*, Krystalle, F. oberhalb 330°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1147 bis 1167.)

LINDENBAUM.

S. B. Schryver und H. W. Buston, *Die Isolierung einiger bisher nicht beschriebener Hydrolyseprodukte der Proteine*. III. (II. vgl. S. 1953.) Das V. von *Oxylysin*, *Oxyvalin* u. *Oxyaminobuttersäure* sowie von *Oxyglutaminsäure* in den Hydrolyseprodd. der Proteine ließ vermuten, daß auch das Oxyderiv. des *Leucins* in den Hydrolyseprodd. zu finden sein müßte. Hierbei war zu beachten, daß möglicherweise unter der Wrkg. der zur Hydrolyse der Proteine verwendeten starken Säure eine Wanderung der Oxygruppe u. darauffolgende Lactonbildung eintreten konnte. Bei einer sorgfältigen Nachprüfung der bas. Fraktion der Hydrolyseprodd. der Proteine von Ricinus-samen u. Hafer konnte aber ein solches Aminolacton nicht aufgefunden werden. Hingegen gelang es den Vff., in beiden Fällen eine bisher nicht bekannte Base der

Formel $C_8H_{15}O_3N_3$ zu gewinnen, deren Konst. nicht bestimmt wurde, für die die Vff. den Namen „*Protoclin*“ vorschlagen.

Versuche. Die Proteine wurden mit Schwefelsäure hydrolysiert, die Dicarboxylate nach Entfernen der Schwefelsäure mit Ba-Hydroxyd u. A. niedergeschlagen u. die Filtrate in die Ba-Carbamate in der bereits beschriebenen Weise übergeführt. Diese wurden mit eiskaltem W. extrahiert u. die Lsg. der l. Carbamate durch Kochen zers., wobei die freien Aminosäuren entstehen. Die bas. Fraktion wurde aus der Lsg. mit Phosphorwolframsäure gefällt u. der Nd. mit Ba-Hydroxyd zers. Die Lsg. der freien Basen wurde unter Vermeidung von Carbonatbildung eingeeengt u. der Sirup, auf porösem Porzellan verteilt, im Vakuum über festem NaOH so weit als möglich getrocknet. Dann wurde mit absol. A. extrahiert unter Ausschluß von CO_2 , der A. im Vakuum abdest. u. der Rückstand mit W. aufgenommen. Arginin u. Histidin wurden mit Ag-Sulfat u. Ba-Hydroxyd entfernt. Das Filtrat wurde nach Ausfällen des Ag usw. zum Sirup eingeeengt u. der Rückstand mit absol. A. aufgenommen. Die Lsg. wurde wiederholt abgedampft, bis ein in absol. A. vollkommen l. Prod. erhalten wurde, das auf Zusatz von mehr A. nicht ausfällt. Die klare alkoh. Lsg. wurde zur Trockne verdampft. Aus Ricinussamenprotein wurden, auf N bezogen, 2%, von Haferprotein 0,5% des Prod. erhalten. Die Base wurde dann über das Pikrat gereinigt u. im Vakuum bei 100° über P_2O_5 u. festem KOH getrocknet. Sie war ein cremefarbiges, leicht zerfließliches Pulver, ll. in W., l. in absol. A., unl. in Ä. Die wss. Lsg. reagiert alkal. u. absorbiert CO_2 . Die Base entfärbt $KMnO_4$ in saurer Lsg. u. wird durch Hg-Chlorid u. Ba-Hydroxyd, aber nicht durch Ag-Nitrat u. Alkali gefällt. Sie hat keinen scharfen F., sondern verkohlt oberhalb 220°. Mol.-Gew. 192,1. Die Alkalititration in Ggw. von Formaldehyd gab anormale Resultate; Titration in alkoh. Lsg. mit alkoh. NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator lieferte n. Ergebnisse. Die Rk. mit salpetriger Säure läßt erkennen, daß nur eines der 3 N-Atome in der Aminoforn vorhanden ist, womit die B. eines Phenylisocyanatderiv. übereinstimmt. Die saure Dissoziationskonstante ist $1,8 \cdot 10^{-13}$; eine bas. Dissoziationskonstante konnte aus der Kurve der elektrometr. Titration nicht abgeleitet werden. — *Derivate der Base $C_8H_{15}O_3N_3$. Hydrochlorid* u. *Nitrat* konnten nicht krystallin. erhalten werden. — *Aurichlorid*, goldbraune Nadeln. — *Platinchloridsalz*, gelbe Nadeln. — *Pikrat*. Krystalline M., Zers.-Punkt 205—210°. *Cu-Salz*. Krystallisiert nicht, unl. in Methylalkohol u. A. — *Phenylisocyanatderivat*, $C_{15}H_{20}O_4N_4$, F. 130° unter Zers. — *Phenylhydantoin*, $C_{15}H_{18}O_3N_4$. Darst. aus der vorstehenden Verb. durch Abdampfen mit HCl; F. 148°. — *Benzoylderivat*. Durch Benzoylierung der Base nach SCHOTTENBAUMANN. Feine weiße Nadeln aus A., F. 109°. Die Analysenergebnisse deuten auf ein Dibenzoylderiv. hin. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 100. 360—67.) KIND.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

C. Neuberg, *Betrachtungen zum Fermentproblem*. Vf. greift die Ausführungen von KOSTYTSCHEW (vgl. S. 1423) an, gegen dessen im Ref. zitierten Satz „Die räumliche Anordnung . . .“ er folgendes sagt: Wenn dieser Satz überhaupt einen Sinn haben soll, so kann mit „Molekülteil“ nur der gemeint sein, in dem α - u. β -Glucoseresst verschieden ist; sollte KOSTYTSCHEW aber den anderen Paarling meinen, so wird darauf hingewiesen, daß z. B. das nämliche Ferment die entsprechenden Glucoside der in der Anordnung der Atome sicherlich verschiedenen Methylalkohol u. Menthol hydrolysiert. Wenn aber KOSTYTSCHEW den Glucoseteil meint, so ist seine Formulierung nur eine Verschlechterung der bisherigen auf E. FISCHER zurückgehenden Ausdrucksweise. An Stelle des Bildes von Schloß u. Schlüssel wird auch das der Schraube u. Schraubenmutter verwendet; es ist gleichgültig, wie die Schraubenmutter beschaffen

ist, nur ihr Gewinde muß zu dem der Schraube passen. Gerade die neuesten Arbeiten über Maltase, Amylase u. Zymasen zeigen die Abwegigkeit der Ansicht von KOSTYTSCHEW. — Vf. tritt weiterhin energ. für die stoffliche Natur der Enzyme ein. — Die Existenz der Carboligase hält Vf. für ganz sichergestellt. Zu dem Hinweis auf die Arbeit von FAVORSKY wird bemerkt, daß es gerade für die biochem. Synthese charakterist. ist, daß sie zum Acetoin u. nicht wie in vitro zum Aldol führt. Weiter weist Vf. auf die Tatsache hin, daß bei der Rk. zweier Körper, die in verschiedener Weise verlaufen kann, stets ein Reaktionsverlauf bevorzugt ist, u. daß nach der Erfahrung gerade auch bei Fermentrkk. eine Auswahl zwischen den möglichen Formen stattfindet. Die Formeln für den biochem. Zuckerabbau sind nur als „Schreibsymbole“ zu werten; „in Wirklichkeit gibt es in diesen Zuckergemischen überhaupt keinen chem. Körper, sondern Querschnitte durch örtlich u. zeitlich bedingte, höchst variable Gleichgewichte von Hydraten, Anhydriden u. am-Gebilden.“ — Gegenüber der Ansicht von KOSTYTSCHEW, daß es bei der Gärung nur 2 Enzyme (Phosphatase u. eine einheitliche Zymase) gäbe, wird auf die selbständige Existenz der Carboxylase bei den wahren Essigsäurebakterien (NEUBERG u. WINDISCH, Biochem. Ztschr. 166. 454; C. 1926. I. 3343) hingewiesen. — Es wird an Hand zahlreicher Literaturbelege dargetan, daß die Ansichten von KOSTYTSCHEW über die Cannizzarische Rk. u. darüber, daß man zwischen Aldehydmutase, Reductase u. Carboxylase keine scharfe Grenze ziehen kann, längst von anderer Seite ausgesprochen sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 157. 299—315. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) HESSE.

R. Fricke, F. A. Fischer und H. Borchers, *Über Fermentreinigung durch Elektrodialyse und Elektroosmose*. (Vgl. S. 1424.) Nachtrag. Die Konstruktion des benutzten Elektrodialysier- bzw. Elektroosmoseapp. geht auf Graf B. SCHWERIN zurück. (Kolloid-Ztschr. 39. 371—72.) KRÜGER.

H. W. Bansi und H. Ucko, *Über Peroxydase*. I. u. II. Mitt. I. *Allgemeines und Untersuchungsmethodik*. Vff. geben zunächst eine sehr eingehende Darst. der Literatur über Wrkg. u. Nachweis der Peroxydasen. Es werden drei Methoden zur Best. der Peroxydase beschrieben. Pyrogallolmethode in Anlehnung an WILLSTÄTTER u. STOLL (LIEBIGS Ann. 416. 21. 430. 269; C. 1919. I. 32. 1923. III. 452). Zu 1 g Pyrogallol + 2 ccm 5%ig. Hydroperoxyd in 400 ccm dest. W. von 20° gibt man 0,4 ccm Fermentlsg.; nach bestimmten Zeiträumen werden 20 ccm entnommen, in 10 ccm 10%ig. H₂SO₄ gegeben, mit Ä. ausgeschüttelt u. sofort colorimetriert. Als Vergleichslsg. wird nicht nach dem Vorgange von WILLSTÄTTER Purpurogallinlsg., sondern 0,57%ig. Chromsäurelsg. genommen, die farbgleich mit der 10 mg-%ig. Purpurogallinlsg. von WILLSTÄTTER ist (bis zur Schichthöhe 15 im Colorimeter von DUBOSQ). Die Wirksamkeit wird auf 1 ccm Enzymlsg. bezogen (1000 ccm W., 25 mg H₂O₂, 2,5 g Pyrogallol). — Kresolmethode (nach CHODAT, ABDERHALDENS Handb. III. 42). In 500 ccm dest. W. sind 1 g o-Kresol (100 ccm 1%ig. Lsg. von exsiccatorgetrockenem Kresol) + 2 ccm 0,5%ig. H₂O₂; Unterbrechung der Enzymwrkg. durch 10 ccm einer 5%ig. Lsg. von HgCl₂; sofortige Colorimetrierung erforderlich. Als Vergleichslsg. dient eine Lsg. von 15 ccm 0,1-n. CH₃COOH + 22 ccm 0,1-n. Na-Acetat + 4 ccm γ -Dinitrophenolstammllsg.; diese Lsg. ist gleich der nach 5 Min. entnommenen u. mit 10 ccm Sublimatlsg. versetzten Lsg. mit 1 Purpurogallinzahl = 100. Als Kresolzahl (K.Z.) = 100 wird der Umsatz bezeichnet, der von 1 ccm einer Enzymlsg., die in 5 Min. bei Einw. auf 2,5 g Pyrogallol + 25 mg H₂O₂ in 1000 ccm W. 100 mg Purpurogallin bilden, bei Einw. auf 2,5 g Kresol + 25 mg H₂O₂ in 1000 ccm W. bewirkt wird. — Guajacolmethode. 50 mg Guajacol + 10 mg H₂O₂ in 400 ccm W. + 0,4 ccm Fermentlsg.; die Rk. wird durch Zugabe von 10 ccm 5%ig. HgCl₂-Lsg. unterbrochen. Als Vergleichslsg. dient ein Gemisch von 50 ccm 10%ig. Kobaltnitratlsg. mit etwa 1,2 ccm einer 5%ig. K₂Cr₂O₇-Lsg. Es werden genaue Angaben u. Kurven für die Eichung gegeben. Als „Guajacolzahl“ (G.Z.) wird der nach 5 Min. unter den angegebenen Bedingungen erhaltene u. mit 2,5 multiplizierte

Wert bezeichnet. — Die Pyrogallolmethode ist, da sich aus Pyrogallol + Alkali allein ein gelbbrauner Körper bildet (eine Erscheinung, die auch bei anderen Stoffen vorkommt), zur Unters. im alkal. Medium unbrauchbar. Während man bei Guajacol auf die Hypothese angewiesen ist, daß die entstehende Farbe dem Umsatz der gesamten Guajacolge menge entspricht, hat die Pyrogallolmethode den Vorteil, daß Purpurogallin ein genau definierter Körper ist, u. daß man daher die erhaltene Färbung mit der einer bekannten Purpurogallinlg. vergleichen kann. Die Kresolmethode ist am ungenauesten, insbesondere wegen der am Anfange der Rk. geringen Intensität der Farbe u. wegen der gegen Ende der Rk. auftretenden trüben, grünlichen Töne. Die besten Ergebnisse liefert die Guajacolumethode, Guajacolsgg. sind fast unbegrenzt haltbar.

II. *Das Verhalten des peroxydatischen Fermentes bei Variation des Oxydationsobjektes.* Mit den in der vorangehenden Mitt. beschriebenen Methoden werden eine Anzahl z. T. nach WILLSTÄTTER (LIEBIGS Ann. 430. 269; C. 1923. III. 452) gereinigter Peroxydasepräparate (aus Meerrettichwurzel) untersucht. In der Regel stimmen die Kresolzahlen mit den Purpurogallin zahlen überein, auch dann, wenn es sich um Präparate verschiedener Herst., verschiedenen Reinheitsgrades u. Alters handelt. Beim Altern sinkt die Guajacolzahl langsamer als die Purpurogallinzahl. Bei nicht gereinigten Präparaten ist die Guajacolzahl etwa 5—15% höher als die Purpurogallinzahl. Sie sinkt beim Reinigen durch wiederholte Adsorption manchmal bis auf die Hälfte ihres Wertes. Die Guajacoloxydation scheint danach teilweise durch Begleitstoffe (möglicherweise Fe) des Enzyms bewirkt zu werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 157. 192—213. 214—21. Berlin, Univ.-Klinik.) HESSE.

T. Campbell Goodwin und Irwin C. Hanger, *Die Ionennatur der Amylase.* Aus Verteilungsverss. zwischen Gelatine u. überstehender Fl. bei verschiedenem p_H geht hervor, daß die Amylase der Takadiastase ein negativ geladenes Ion ist. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 23. 261—63; Ber. ges. Physiol. 36. 422. Baltimore, Johns Hopkins Univ. Ref. JACOBY.) OPPENHEIMER.

Sergius Morgulis, M. Beber und I. Rabkin, *Studien über den Einfluß der Temperatur auf die Katalasereaktion.* I.—IV. Mitt. I. *Einfluß verschiedener Konzentrationen an Wasserstoffsuperoxyd.* Mit steigenden Temp. wird die Wrkg. der Katalase aus Ochsenniere geringer, u. zwar immer mehr, je größer die Konz. an H_2O_2 ist. Es findet dabei eine Zerstörung der Katalase durch H_2O_2 statt. Am größten ist die Wrkg. der Katalase bei 0—10°; die Verringerung ist zwischen 10 u. 20° kleiner als zwischen 20 u. 30°, während zwischen 30 u. 40° sehr schnelle Zerstörung erfolgt. Der Faktor von VAN'T HOFF ändert sich für Katalase mit Temp. u. Konz. des H_2O_2 . Bei 0,72-n. H_2O_2 ist er in einem Bereich von 3—24° gleich 4. — Der Koeffizient μ von ARRHENIUS wächst mit steigender Temp. u. steigender Konz. des H_2O_2 .

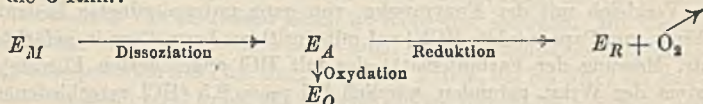
II. *Verlust an Katalasewirkung.* Wenn man Katalaselsgg. erwärmt, findet man eine Zerstörung erst über 58°. Zwischen 55° u. 60° verläuft die Zerstörung nach der Gleichung der monomolekularen Rk. Bei 55° werden in weniger als 45 Min. 60% der Katalase zerstört, bei 60° findet in der gleichen Zeit vollständige Zerstörung statt. — Bei Abkühlen auf —10° wird keine Einw. auf Katalase beobachtet, während bei —15° etwa 12% der Wrkg. verloren gehen. — H_2O_2 zerstört die Katalase; diese Inaktivierung verläuft nach der Gleichung der monomolekularen Rk.

III. *Einfluß der Temperatur bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration.* Katalase aus Ochsenniere wirkt gut zwischen $p_H = 5$ u. $p_H = 9$ mit einem Optimum bei $p_H = 6—8$. Bei $p_H = 2$ u. $p_H = 14$ findet man Unwirksamkeit. Die Zerstörung durch erhöhte Temp. ist vom p_H abhängig; beim Optimum der Wrkg. ist die Temperaturempfindlichkeit am größten. Bei $p_H < 4$ verschwindet der Temp.-Effekt völlig, so daß also die Wrkg. bei höheren Temp. hier größer ist als bei niederen. Ist $p_H > 4$, so nimmt die relative Aktivität mit steigender Temp. ab. — Katalase scheint eine schwache Säure zu sein, deren Anion Träger der katalat. Wrkg. ist.

IV. *Theorie der Katalasewirkung.* Vff. geben folgende Theorie der Katalasewrkg.: Zunächst findet ein Übergang in eine aktive Form, $E_M \rightarrow E_A$, statt, der durch Temp. u. H_2O_2 -Konz. beherrscht wird. Das aktive Enzym zersetzt H_2O_2 nach

folgendem Schema: $E_A + H_2O_2 \rightarrow E_R + O_2^{(1)}$, wobei es also selbst in irreversibler Weise (vgl. MORGULIS, *Ergebn. d. Physiologie* **23**. 308 [1924]) zu einem inaktiven Zustand „reduziert“ wird. Diese Oxydation des H_2O_2 durch Katalase

findet ihre Analogie in der Rk. $Ag_2O + H_2O_2 = 2 Ag + H_2O + O_2$. Neben dieser Rk. erfolgt auch noch oxydative Zerstörung von aktivem Enzym nach der Gleichung $E_A + H_2O_2 \rightarrow E_O + H_2O^{(2)}$; diese verläuft am besten bei höheren Temp. u. wird durch Erhöhung der Konz. von H_2O_2 u. von OH' -Ion gefördert. Das Verhältnis, in dem die 3 Rkk.:



stattfinden, hängt von den äußeren Bedingungen ab; bei hohem Gehalt an Katalase u. geringen Mengen H_2O_2 erfolgt auch bei 35–40° nur die Rk. (1); bei höheren Konz. an H_2O_2 u. höheren Temp. können beide Rkk. erfolgen. Wenn der Temperaturkoeffizient der Oxydation einen größeren Wert annimmt, wird hauptsächlich Katalase zerstört, so daß nur wenig E_A vorhanden ist; dann ist der gebildete O_2 nicht mehr von der Konz. der H_2O_2 abhängig. (*Journ. Biol. Chem.* **68**. 521–33. 535–45. 547 bis 563. Omaha, Nebraska Univ.. Coll. of Medicine.) HESSE.

Daniel A. Mc Ginty und Howard B. Lewis, *Lipastudien.* III. *Hydrolyse der Ester von Dicarbonsäuren durch Leberlipase.* (II. vgl. *Journ. Biol. Chem.* **56**. 7; C. 1923. III. 1039.) Untersucht wird die Einw. von Lipase aus Schweineleber auf *Adipinsäuremonoäthylester* u. dessen Na-Salz, sowie auf die *Diäthylester* der *Malein-, Fumar-* u. *d,l-Äpfelsäure*. — Adipinsäuremonomethylester wird im Gegensatz zum Monoäthylester der Malonsäure leicht in 2 Stdn. zu 90% gespalten. Das Na-Salz des Adipinsäureäthylesters wird im Gegensatz zu den entsprechenden Estersalzen der Malon-, Bernstein- u. Fumarsäure (KASTLE, *Amer. Chem. Journ.* **27**. 481 [1902]) weitgehend gespalten. — Fumarsäurediäthylester wird leicht gespalten, wobei (wie beim entsprechenden Ester der Bernsteinsäure) ein Gleichgewicht nach Abspaltung der einen Alkoholgruppe erreicht wird. Der Diäthylester der isomeren Maleinsäure wird dagegen nur sehr langsam (16% in 24 Stdn.) gespalten. Daß dieser Reaktionsverlauf für den Ester eigentümlich ist u. nicht etwa durch irgendeine Verunreinigung beeinflusst ist, wurde dadurch gezeigt, daß ein Zusatz des Maleinsäurediäthylesters die Spaltung des Adipinsäureesters nicht stört. — Die Hydrolyse des Äpfelsäurediäthylesters verläuft viel langsamer als die Spaltung von Bernsteinsäurediäthylester. — Es werden theoret. Betrachtungen über die Ursachen des verschiedenen Verhaltens der untersuchten Ester angestellt, die im Original nachgelesen werden müssen. (*Journ. Biol. Chem.* **67**. 567–77. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) HESSE.

Franz Delhougne, *Untersuchungen über die Magensaftsekretion.* V. *Über die Magenlipase.* (IV. vgl. S. 53.) Magenlipase findet sich in stärkster Konz. 20 Minuten nach Sekretionsbeginn u. wirkt am besten bei schwach saurer Rk. Parenteral zugeführtes *Histamin, Pilocarpin, Adrenalin, Atropin* u. *Coffein* beeinflussen die Lipase nicht. Durch Superacidität beeinträchtigte Lipasewrkg. läßt sich durch Alkalizugabe beseitigen, bei Subacidität ist ihre Menge vermindert. Schwache Säuren, Oxydationsmittel u. stärkerer Phosphatzusatz zerstören, geringer Phosphatzusatz steigert die Lipasewrkg. (*Dtsch. Arch. f. klin. Med.* **152**. 166–72. Bonn, Med. Poliklin.) GES.

W. E. Ringer und **B. W. Grutterink**, *Einfluß der Reaktion auf die eiweiß-verdauende Kraft des Papains*. WALDSCHMIDT-LEITZ (Ztschr. f. physiol. Ch. 132. 181; C. 1924. I. 1683) hatte angegeben, daß bei Spaltung von Gelatine durch Trypsin im alkal. Gebiet der Puffer (Phosphat—Borat—Citrat) schon von $p_H = 9,0$ ab erheblich spaltet. RINGER (Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 171; C. 1923. I. 975), welcher diese Alkaliwrkg. nicht berücksichtigt hatte, fand nach WALDSCHMIDT-LEITZ mit steigender Alkalinität auch steigende Enzymwrkg., während WALDSCHMIDT-LEITZ ein Optimum bei $p_H = 8,2-8,7$ fand. Dagegen betont Vf., daß er seinerzeit ein Optimum bei $p_H = 11,3$ für die Lsg. von Fibrin angegeben habe. Er findet jetzt, daß die Einw. von Alkali (Glykokoll-NaOH-Puffer) auf mit Spritblau gefärbtes Fibrin, auf dialysiertes Pferdeblutserum u. auf sek. Albumosen zwar nicht vernachlässigt werden darf, daß sie aber im Gegensatz zum Befunde von WALDSCHMIDT-LEITZ im Vergleich mit der Enzymwrkg. von ganz untergeordneter Bedeutung ist.

Bei Einw. von Papain (ohne HCN) auf mit Spritblau bzw. Carmin gefärbtes Fibrin (colorimetr. Messung der Farbintensität des mit HCl angesäuerten Filtrats) wurden zwei Maxima der Wrkg. gefunden, nämlich bei $p_H = 2,5$ (HCl verschiedener Konz.) u. bei $p_H = \text{etwa } 11$ (Glykokoll-NaOH). Diese Maxima sind analog den früher für Pepsin- u. Trypsinwrkg. auf Fibrin gefundenen Maxima. Eine geringe, nicht mehr auf Versuchsfehler zurückzuführende Erhebung der p_H -Aktivitätskurve liegt bei $p_H = 4,5$. Bei $p_H = 7$ ist die Wrkg. fast gleich Null. Bei Ggw. von Phosphat (u. den bereits genannten Puffersubstanzen) findet man noch ein viertes, wiederum im Vergleich mit den anderen nicht sehr erhebliches Maximum bei $p_H = \text{etwa } 7$. WILLSTÄTTER, GRASMANN u. AMBROS (Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 307; C. 1926. I. 2361) fanden bei Anwendung von Phosphat-Citrat-HCl-Puffer als einziges Optimum $p_H = 7,2$ für Papain + HCN. Vf. nehmen an, daß die verschiedenen Optima durch verschiedene von der Rk. des Mediums u. dem Gehalt an Elektrolyten bedingte Zustände des Substrates sowie vom Zustande des Enzyms bedingt sind. — Die Isolierung des Pepsins u. des Trypsins aus dem Papainpräparat gelang nicht. Durch Behandeln von Papain mit 0,2%ig. HCl (7 Stdn. bei 37°), 24-std. Dialyse gegen dest. W., Zentrifugieren u. Eindampfen im Vakuum erhält man bei saurer Rk. 3,8-mal, bei alkal. Rk. 2,4-mal stärkeres Präparat, welches ll. ist u. dessen Lsg. mit CH_3COOH keinen Nd. mehr gibt. — Mit Hilfe der Formoltitration wurde die Einw. von Papain (ohne HCN) auf Blutserumeiweiß u. sek. Albumosen untersucht. Es wird nur ein Optimum der Rk. gefunden, u. zwar für Serumeiweiß bei $p_H = 3,75$, für Albumosen bei $p_H = 4$. — Blausäure aktiviert die Fibrinauflösung bei alkal. Rk. stark, bei saurer Rk. wird kein Einfluß gefunden; größere Mengen HCN hemmen bei saurer Rk. Der zeitliche Verlauf der Aktivierung läßt bei Eiweiß von 0—24 Stdn. große Schwankungen erkennen. Die Lage des alkal. Maximums der Rk. wird durch Cyanid nicht oder kaum verschoben. (Vgl. WILLSTÄTTER, GRASMANN u. AMBROS, Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 164; C. 1926. I. 3058.) — Die Eiweißspaltung wird in cyanidhaltiger Lsg. zwischen $p_H = 4,5$ u. etwa 11 sehr merklich größer gefunden als in cyanidfreier Lsg. Vf. nehmen an, daß die Cyanionen aktivieren; bis $p_H = 4,5$ ist die Blausäure nicht dissoziiert; mit steigendem p_H wächst die Menge der Cyanionen, bald aber überwiegt die hemmende Wrkg. der alkal. Rk., so daß nach einem schwach ausgeprägten zweiten Optimum bei $p_H = 6,5$ ein ziemlich scharfer Abfall der Kurve gefunden wird. — Bei Abbau von sekundären Albumosen wird auch mit HCN nur ein Maximum, u. zwar bei $p_H = 4,25$ gefunden. — Die Titration von Aminosäuren nach WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2988; C. 1922. II. 303) wird durch Ggw. von HCN gestört, da man je nach der Konz. des A. einen größeren oder kleineren Bruchteil der HCN mittitriert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 156. 275—324. Utrecht, Univ.) HESSE.

Sadatomo Yonemura und **Masao Fujihara**, *Über die Zymophosphatase in Leukocyten*. Leukocyten (Kaninchen u. Meerschweinchen) enthalten im Gegensatz zu Erythro-

cyten Zymophosphatase, die *hexosephosphorsäures Na* zers. (Okayama Igakkai Zasshi 1925. 1235—37.; Ber. ges. Physiol. 36. 422. Okayama, Univ. Ref. JACOBY.) OPP.

E₂. Pflanzenchemie.

Théodor Lippmaa, *Über die Hämatokarotinoiden und Xanthokarotinoiden*. Vers. zu einer Systematik biolog. Farbstoffe speziell der Pflanzen zu kommen u. Überlegungen über die Beziehungen zwischen dem V. der Farbstoffe u. dem Klima. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1350—52.) OPPENHEIMER.

E. Herrero Ducloux, *Chemische Daten über Liliun tigrinum Sawl.* Der im Blütenstaub von *Liliun tigrinum* Sawl. enthaltene Farbstoff erwies sich als vollkommen l. in PAc., Ä., Chlf., CS₂, A. mit orangeroter Farbe in allen Tönungen, in Aceton u. Essigester mit gelber Farbe u. ist ferner l. in Ölen. Alkoh. Lsgg. des Farbstoffes färben auch bei Anwendung von Al-Beizen Seide u. Wolle nur schwach. Mit Geweben oder Fäden von Leinen oder Baumwolle wurden auch keine brauchbaren Ergebnisse erzielt. Das Absorptionsspektrum der Chlf.-Lsg. zeigt eine Bande, die bei 675 λ im Rot beginnt, bei 662 λ ein Maximum zeigt u. bei 648 λ verschwindet, ferner eine zweite ausgedehntere Bande von 602 λ bis zur Grenze des sichtbaren Spektrums mit einem Maximum bei 589 λ ; in äth. Lsg. erreicht die zweite ein Maximum bei 568 λ . Nach den chem. Rkk. im Verein mit den spektroskop. Ergebnissen wäre der Farbstoff zu den Xanthonderivv. zu rechnen. Eine Reihe von Farbbrkk. mit H₂SO₄, HNO₃, HCl, CH₃COOH, HClO₄, KOH, OsO₄, Bromwasser, FeCl₃, KMnO₄, C₆H₅N, C₆H₅OH, AuCl₃, (NH₄)₂S u. NaNO₂ + H₂SO₄ ist angegeben. Die äth. Lsg. des Farbstoffs gibt mit A. u. J dunkelgrünen Nd., mit A. u. FeCl₃ graugrünen Nd. Die KOH-Schmelze gibt nach Neutralisation mit FeCl₃ eine lebhaft rote Färbung, mit Fe-Alaun einen roten, mit FeSO₄ einen rosa Lack. — Beim Eindampfen auf $\frac{1}{5}$ des Vol. hinterläßt die äth. Lsg. des Farbstoffs gelbe, rhomb. dichroit. Krystalle, deren Brechungsindices $N_D = 1,64$ — $1,63$, $N_D = 1,62$ — $1,61$ denen des *Colchiceins* am nächsten kommen. Die so isolierte Substanz ist unl. in W., PAc., CS₂, CCl₄, wl. in A., Aceton u. Chlf. H₂SO₄ löst die Substanz mit intensiv gelber Farbe, die nach einem Tag in grünlichgelb mit merklicher Fluorescenz übergeht. 2 Absorptionsbanden. Beim Überschichten der H₂SO₄-Lsg. mit konz. HNO₃ zeigt die Fl. von oben nach unten mehrere Schichten: farblos, rotvioletten Ring, grünen Ring mit intensiver Fluorescenz, gelbe Schicht (charakterist. Rk.). Weitere Farbbrkk. sind angegeben. Die untersuchte Substanz ist wahrscheinlich dem *Colchicein* u. vielleicht dem in den Zwiebeln von *Fritillaria imperialis* L. vorkommenden *Imperialin* nahe verwandt. (Revista Facultad Ciencias Químicas. Univ. Nac. de La Plata 3. II. 23—32. 1925.) LEHMANN.

Michel-Durand, *Über das physiologische Verhalten der Tannine*. Eine Tabelle gibt die Schwankungen im Tannin- u. Kohlenhydratgehalt im Verlaufe der Keimung, für die ganze Pflanze u. für die Samenlappen getrennt. Dabei werden die in Aceton u. die in W. l. Tannine unterschieden. Die Tabelle zeigt: 1. daß die Tanninspeicherung in den ersten Tagen der Entw. im Dunkeln erfolgt. 2. Mit Abnahme der Reservestoffe u. besonders der Stärke vermindern sich auch die Tannine. 3. Mit der Beendigung des Wachstums schwinden die Tannine. 4. Zwischen der Zu- u. Abnahme der in Aceton l. Tannine u. Zucker besteht ein auffallender Parallelismus. 5. Die in W. l. Tannine vermehren sich von dem Augenblick an, in dem die *Jodrk.* schwindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 312—14.) GESENIUS.

H. Hérissey, *Über die Auffindung des Asperulosids in den Pflanzen*. Extraktion dieses Glykosids aus *Galium Aparine* L. Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1926. I. 3340. Der Nachweis in den verschiedenen Pflanzen gründet sich zumeist nur darauf, daß bei der Spaltung mit verd. H₂SO₄ ein dunkler Nd. wie bei Aucubin, noch vorher aber eine schön grüne Färbung auftritt. Diese Rk. ist bei positivem Ausfall nicht absol. beweisend, da sich vielleicht andere Stoffe finden könnten, die sie gleichfalls

geben. Daher bleibt die Isolierung des Glykosids, wenn die obige Rk. seine Ggw. wahrscheinlich gemacht hat, in jedem Falle erwünscht. — In den Galiumarten sind außer Asperulosid noch andere durch Emulsin spaltbare Glykoside vorhanden, von denen einige bei der H_2SO_4 -Hydrolyse gleichfalls dunkle Ndd. liefern. Die Gewinnung des Asperulosids aus Galium Aparine gelang erst bei Verwendung sehr junger Pflanzen. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 353—62.) SPIEGEL.

Leonor Pelanda Ponce, *Beitrag zum Studium des Curá-Mamoel (Colletia cruciata Gill. et Hook.)*. Eingehende botan. Beschreibung dieser Rhamnacee, mkr. u. chem. Unters. der einzelnen Pflanzenteile. Stamm u. Zweige enthalten einen Gerbstoff u. ein Glykosid aus der Klasse der Saponine, das als *Currosaponin* bezeichnet wird. Vgl. gibt nach der Literatur ausführlichen Bericht über diese Klassen von Pflanzenstoffen. Das Currosaponin, dessen Rkk. eingehend beschrieben sind, liefert bei Spaltung mit verd. Säuren ein krystallisierbares Sapogenin u. einen glucosartigen Zucker. (Revista Facultad Ciencias Químicas. Univ. Nac. de La Plata 1. 183—263. 7 Tafeln. 1923. La Plata.) SPIEGEL.

P. Delauney, *Über die Glucoside mehrerer einheimischer Orchideenarten*. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 104—08. — C. 1926. I. 1821.) SPIEGEL.

M. Bridel und P. Picard, *Über Darstellung und Eigenschaften des Monotropitoids*. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 49—56. — C. 1925. II. 2062.) SPIEGEL.

C. Charaux und P. Delauney, *Über das Vorhandensein von Loroglossin (Loroglossin) in Listera ovata R. Br. und in Epipactis palustris Crantz und über einige neue Reaktionen dieses Glucosids*. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 108—12. — C. 1926. I. 1821.) SPIEGEL.

Lucien Leroux, *Einige Worte über die Chemie der Meeresalgen*. Übersicht über organ. (Kohlehydrate, Zucker, Fucosan, Fettstoffe, Pigmente, Schleime) u. anorg. Inhaltsstoffe sowie Physiologie der Meeresalgen mit reichlichen Quellenangaben. (Rev. gén. des sciences pures et appl. 37. 471—74.) HARMS.

E. Herrero Ducloux und Max Awaschalom, *Chemische Untersuchung der Knollen von Nephrolepis cordifolia Prsl.* Vff. untersuchten die von SPEGAZZINI als Organe der Wasserzuführung u. -aufspeicherung angesprochenen Wurzelknollen. Nach Darst. des botan. Befundes werden die Ergebnisse der Analyse mitgeteilt. Summar. Analyse in % der Gesamtsubstanz: W. 93,546, Gesamtasche 0,565, I. Asche 0,344, unl. Asche 0,221, Gesamt-N 0,017, Proteine 0,106, Fett 0,128, Cellulose 0,644, Kohlehydrate u. Tannin 4,429. — Mineral. Bestandteile in % der Asche: SiO_2 10,111, SO_3 1,992, Cl 6,365, P_2O_5 5,667, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 23,564, MnO Spur, CaO 4,672, MgO 2,562, K_2O 37,642, Na_2O 7,398 (KNO_3 5,660). Organ. Substanz (aus Lsgg. in Bzl., CH_3OH , W., 1%ig. H_2SO_4 , 2%ig. NaOH, $H_2O + Br + NH_3$) in % der Gesamtsubstanz: Alkaloide —, Tannin I. in A. 0,047, Albuminoide 0,065, Inulin 0,018, Oxalsäure 0,081 bis 0,082, Saccharose 0,206, Maltose —, Dextrose u. Lävulose 1,150, Pentosen 0,0033, Pentosane 0,604. Zus. verwendet mit der von zum Teil therapeut. verwendeten unterird. Teilen der Aspidiumarten. (Revista Facultad Ciencias Químicas. Univ. Nac. de La Plata 2. I. 75—92. 1923.) R. K. MÜLLER.

E. Tierchemie.

I. Gadaskin, *Über den Gehalt an ungebundenem Zucker in dem Weißen und Dotter der Hühnereier bei Ontogenese*. Im frischen Eiereiweiß findet sich 0,5% Glucose, im Eigelb 0,33%, beide nehmen ab u. sind am 11. Tage auf 0,03 bzw. 0,07% gesunken, nach dem 11. Tage kein Zucker mehr vorhanden. Zucker wird durch $2\frac{1}{2}$ -std. Dialyse in Collodiumsäcken gewonnen, dann mit Fehling titriert. (Biochem. Ztschr. 172. 447—50. Leningrad, Physiolog. Labor. der Militär-medizin. Akademie.) MEIER.

Sadatomo Yonemura, *Über die Gallodesoxycholsäure aus Hühnergalle und ihren Einfluß auf die Pankreassteapsinwirkung*. (Vgl. YONEMURA u. FUJIIHARA, S. 781.)

Aus der Hühnergalle (aus Gallenblasen fisteln) wurde die *Gallodesoxycholsäure* (I) in der üblichen Weise hergestellt. Sie erwies sich als ident. mit der Cheno-, sowie der Anthropodesoxycholsäure u. verstärkte ebenso wie die Cholsäure selbst die Wrkg. des Pankreassteapsins. Als Steapsinpräparat wurde ein Glycerinextrakt aus Kinderpankreas, als Substrate Milch u. neutrale Olivenölmulsion verwendet. — I, Ba-Salz $C_{38}H_{78}O_8Ba$, unl. in W., PAe. u. Bzl., ll. in A., Eg., Ä. usw.; F. 112° (Erweichung bei 95°); $[\alpha]_D^{21} = (?) 13,23^\circ$; gibt LIEBERMANN-BURCHARDS Farbrk. — *Gallodehydrodesoxycholsäure*, $C_{21}H_{36}O_4$ (II), aus I mit CrO_3 in Eg.; Blättchen aus verd. A.; F. 153 bis 154°; ll. in A., Eg., sl. in Ä., unl. in W., Bzl., PAe. — II wird vielleicht mit konz. HNO_3 zu Gallodesoxyisobiliansäure u. Gallodesoxybiliansäure oxydiert. Aus der letzteren wurden in Methylalkohol mit HCl Blättchen vom F. 89–90° erhalten, die wahrscheinlich mit dem Desoxybiliansäuretrimethylester aus Gänsegalle ident. sind. (Journ. Biochemistry 6. 287–96. Okayama, Physiol.-Chem. Inst.) LOHMANN.

J. Snapper und A. Grünbaum, *Über den β -Oxybuttersäuregehalt von Muskeln und Leber*. Für den Gehalt an β -Oxybuttersäure in n. Muskeln von Hunden u. Schlachtieren sowie für die Leber (in frischem Zustande) werden bedeutend niedrigere Zahlen gefunden als früher von MARRIOT, SASSA. Es wird bestätigt, daß in den Geweben relativ wenig Diacetsäure im Verhältnis zu β -Oxybuttersäure vorkommt. (Biochem. Ztschr. 175. 366–70. Amsterdam, Univ.) LOHMANN.

E. Klenk, *Über die Nervonsäure*. (Vgl. S. 227.) Das früher (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 145. 244; C. 1925. II. 1536.) beschriebene Cerebrosid *Nervon* liefert bei der Spaltung eine ungesätt. Fettsäure $C_{24}H_{46}O_2$. Die Hydrierung dieser Säure führt zu einer *Lignocerinsäure* vom F. 81°; der F. dieser Säure ist also um 4° höher als der der Lignocerinsäure aus Kerasin u. stimmt überein mit dem der Lignocerinsäure des Buchenholztees (BRIGL u. FUCHS, Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 280; C. 1922. III. 243). Es wird gezeigt, daß die hydrierte Nervonsäure ident. ist mit der Lignocerinsäure aus Buchenholztee u. mit der aus Behensäure gewonnenen *n-Tetrakonsäure*. Die Nervonsäure hat also eine unverzweigte C-Kette. — Die Spaltung des Nervons u. die Aufarbeitung der Spaltungsprodd. sind ähnlich den früheren Verff. u. werden genau beschrieben. Die Hydrierung erfolgte mit auf Tierkohle niedergeschlagenem Pd (MANNICH, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 26. 36; C. 1916. I. 812). *Hydrierte Nervonsäure*, $C_{24}H_{48}O_2$, F. 85° nach Umkrystallisieren der Reihe nach aus Aceton, Ä., 1 Vol. Chlf. + 1 Vol. Aceton, Bzl. u. wieder Aceton, schöne perlmutterglänzende Schuppen, in organ. Lösungsm. nur in der Wärme l.; mit Lignocerinsäure aus Buchenholztee u. mit *n-Tetrakonsäure* keine Schmelzpunktsdepression. — Methylester, erhalten durch zweistd. Kochen mit 10% konz. H_2SO_4 enthaltendem CH_3OH , große dünne Blättchen mit abgebrochenen Kanten aus CH_3OH , F. 59,5°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 157. 283–90.) HESSE.

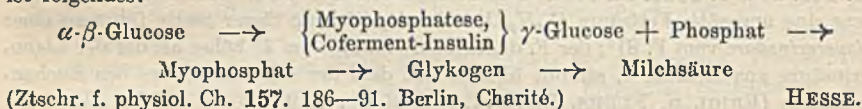
E. Klenk, *Über eine Säure, $C_{24}H_{46}O_3$, aus Cerebrosiden des Gehirns*. Außer der Nervonsäure (vgl. vorst. Ref.) findet sich in der Nervonfraktion noch eine zweite ungesätt. Fettsäure $C_{24}H_{46}O_3$ in größerer Menge als die Nervonsäure; wahrscheinlich handelt es sich um eine Oxysäure mit einer doppelten Bindung im Mol. Die Säure hat F. 65° u. erstarrt wieder bei 63°, $[\alpha]_D^{20} = +2,87^\circ$; zu Büscheln vereinigte Nadeln aus 75%ig. A.; ll. in Chlf., Ä., A., Aceton, etwas schwerer l. in PAe. — Na-Salz l. in A. u. CH_3OH nur in der Wärme; in W. l. in der Wärme, fällt beim Abkühlen aus; aus der h. alkoh. Lsg. wird die Säure mit Mg-Acetat fast quantitativ gefällt. — Pb-Salz ist auch in sd. Ä. unl. (Ztschr. f. physiol. Ch. 157. 291–98. Tübingen, Univ.) HSS.

Casimir Funk, *Die chemische Natur des Insulins*. (Vgl. S. 51.) Gereinigtes *Insulin* (1 mg = 10 klin. Einheiten) fällt mit *Naphtholgelb S* vollständig aus. Diese Verb. ist unl. in W. u. Eg., l. in verd. Essigsäure u. Na_2CO_3 -Lsg. Charakterist. Wrkg. des Na-Salzes. Trypsin zerstört die Wirksamkeit. Berechnung des Mol.-Gew. für Insulin unter der Annahme, daß eine stöchiometr. Verb. vorliegt auf 700. Verhältnis von N: S = 11:1,

für reines Insulin 20:1. Danach wäre im Insulinmolekül nur 1 S-Atom anzunehmen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 23. 281; Ber. ges. Physiol. 36. 360. Warschau, Univ. Ref. LAQUER.)

OPPENHEIMER.

¹²⁰¹ **Theodor Brugsch** und **Hans Horsters**, *Über die Kofermentnatur des Insulins*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 158. 144; C. 1925. II. 1293; Klin. Wchschr. 4. 436; C. 1925. I. 2452.) Vff. wenden sich gegen die Auffassung von v. EULER u. MYRBÄCK (Ztschr. f. physiol. Ch. 150. 1. C. 1926. I. 1833), wonach die *Co-Zymase* auch das Co-Ferment der *Phosphatase* ist. Da nach Befunden der Vff. das Hexosephosphat der Hefegärung mit dem des Muskels nicht ident. ist, sind auch die bei den betr. Vorgängen vorhandenen Phosphatases voneinander verschieden. Vff. nennen den Zuckerphosphorsäureester der Hefegärung *Zymophosphat*, den des Muskels (der Leber u. anderer tier. Organe) — das *Lactacidogen* von EMBDEN — *Myophosphat* u. unterscheiden danach die entsprechenden synthetisierenden Fermente *Zymophosphatase* u. *Myophosphatase*. *Insulin* ist das Co-Enzym der Myophosphatase u. ist nicht mit der Co-Zymase ident. Vermutet wird, daß der Hexosephosphorsäureester der Milchsäuregärung mit Bact. casei ϵ (VIRTANEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 138. 136 u. 143. 71; C. 1924. II. 805 u. 1925. II. 48) dem Myophosphat näher steht als dem Zymophosphat. Entgegen der Meinung von JORPES, v. EULER u. NILSSON (S. 1426) betonen die Vff., daß sie Insulin nicht als „Co-Zymase des Blutes“ betrachten u. daß die Insulinwrkg. in den Geweben u. nicht im Blut erfolgt. Das Schema für die Bedeutung des Myophosphats ist folgendes:



E., Tierphysiologie.

H. H. Dale, *Das experimentelle Studium und die Anwendung von Hormonen*. Kurze Darst. der Bedeutung der Hormone in ihrer gegenseitigen Beeinflussung, des jetzigen Standes unserer physiolog. u. chem. Kenntnisse über Suprarenin-Epinephrin, Thyroxin, die Stoffe aus Hypophyse u. Insulin. Hinweis auf die Bedeutung u. Notwendigkeit biolog. Aichungsmethoden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 235—39.) MÜLLER.

H. W. Dudley, *Die Chemie der Hypophyse und des Insulins*. (Vgl. vorst. Ref.) Hinweis auf die außerordentlichen techn. Schwierigkeiten, die wirksamen Stoffe aus Hypophyse oder Pankreas in so großer Menge zunächst in rohem Zustand darzustellen, um an eine Reindarstellung denken zu können. Beide Hormone sind sicher enorm wirksam, in kleinsten Mengen in den bisher bekannten Präparaten neben viel unwirksamen Ballaststoffen enthalten u. chem. nicht nachweisbar. Man muß eine biolog. Prüfungsmethode mit benutzen, die die Arbeit sehr erschwert, zumal die wirksamen Stoffe sehr komplex gebaut u. unbeständig sind. — Die anscheinend zwei *Hypophysenstoffe* adsorbieren an krystallin. Fällungen, etwa von Kreatininipikrat, selbst beim Umkrystallisieren. Man weiß noch nichts über ihre Zus. — Das gereinigte *Insulin* ist ein Gemisch eiweißartiger Prodd. mit 12—15% N u. 1,6—3,4% organ. S. Es haftet auch an allerlei krystallin. Fällungen, etwa an Edestinkkrystallen, an Benzoesäure. Auch bei Insulin steht nicht fest, ob es ein Eiweißkörper, Eiweiß ähnlich oder nur ein an diesen Stoffen adsorbiertes Prod. ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 239 bis 241.) MÜLLER.

Francis H. Carr, *Die fabrikmäßige Herstellung von Hormonen*. (Vgl. vorst. Ref.) Nur durch enge Zusammenarbeit von Physiologen u. Chemikern, von Untersuchungsinstituten u. Fabriklaboratorium ist die Gewinnung u. Herst. von Hormonprodd. möglich. Vf. beschreibt die Gewinnung einwandfreier Pankreasdrüsen ohne Insulinverlust, die Art der Gefrierung, der Extraktion des auf bestimmte Art

zerkleinerten Gewebes, die Konstruktion der Evaporatoren, die Reinigung des Insulins zuerst bei $p_{\text{H}} = 6,4$, dann durch Pikrinsäure. Die Kontrolle der p_{H} ist äußerst wichtig u. colorimetr. leicht ausführbar. — KENDALL hat auf frische Drüse berechnet etwa 0,001% Ausbeute an Thyroxin bis vor kurzem erzielt. HARINGTON erhöhte die Menge auf 0,025%, indem er statt mit 5% NaOH mit 10%, dann 40% Ba(OH)₂ hydrolysierte. Nur zuletzt wird das Gewebe noch 15 Min. lang mit NaOH behandelt. Nur 14% des in der Schilddrüse vorhandenen J wird als Thyroxin gewonnen. Wie bei der Insulingewinnung muß auch hier die Drüse schnell getrocknet werden u. die Temp. bei der Hydrolyse genau nach HARINGTON eingehalten werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 241—44.) MÜLLER.

H. A. D. Jowett, *Die Geschichte des Adrenalins*. (Vgl. vorst. Ref.) (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 244—46.) MÜLLER.

J. Albert Haldi, Julitta Larkin und Pauline Wright, *Die Wirkung von Suprarenin und Thyroxin auf die Wasserabsorption von Gehirnschubstanz*. In *Thyroxinlsgg.* ist die Absorption von W. durch Schnitte von Gehirn u. Rückenmark gleich der in dest. W. — Schnitte von Kleinhirn u. Mittelhirn nahmen aus Thyroxinlsgg. weniger W. auf als aus dest. W. — In Lsgg. von *Suprareninbitartrat* ist die Schwellung geringer als bei dest. W. — Verss. mit Lsgg. der Suprareninbase sind schwierig, da die Lsgg. sich beim Stehen stark verändern. (Amer. Journ. Physiol. 78. 74—80, Washington.) MÜ.

Frank A. Hartman, Werner J. Rose und Ernest P. Smith, *Der Einfluß von Verbrennungen auf die Epinephrinabsonderung*. Wenn man bei Katzen in Narkose größere Hautgebiete verbrennt, nachdem man 1—2 Tage zuvor das obere Hals- u. das Ciliarganglion exstirpiert hat, so sieht man eine bis zu mehreren Stdn. andauernde Pupillenerweiterung. Waren die Nebennieren entfernt, so fehlt diese. — Die mkr. Unters. der Nebennieren ergab deutlich Verringerung des Epinephrin- u. Lipoidgehalts. Aus allem folgt, daß durch die Verbrennungen eine Ausschüttung von Nebennierenhormon, eine Steigerung der Tätigkeit der Nebennieren bewirkt wurde. (Amer. Journ. Physiol. 78. 47—49. Buffalo.) MÜLLER.

A. C. Taylor und J. M. D. Olmsted, *Die Wirkung von Insulin auf den Gaswechsel decerebrierter und decapitierter Katzen*. Bei decerebrierten Katzen stören oft willkürlich tiefe Atemzüge die Beurteilung der Wrkg. von *Insulin* auf die Verbrennungsprozesse. In ungestörten Verss. stieg nach Insulin der respirator. Quotient, der O₂-Verbrauch blieb n., bis Krämpfe auftraten, bei denen er fiel. Nach Andauern der Krämpfe stieg der O₂-Verbrauch, das Atemvolumen u. der respirator. Quotient sanken. — Bei decapitierten Katzen sank der O₂-Verbrauch u. der respirator. Quotient stieg stark, bis Krämpfe eintraten. Dann nahm der Verbrauch u. der Quotient fiel. Wenn aber Curare gegeben war, steigt zwar der respirator. Quotient bis fast auf 1,0, aber der O₂-Verbrauch verhält sich ungleichmäßig. — Nur wenn Krämpfe auftreten, ändert sich der gesamte calor. Umsatz. Vor Eintritt des Krampfstadiums wird fast der ganze Bedarf durch Kohlehydrate gedeckt. Dasselbe wurde bei curaresierten Tieren nach der Insulininjektion gefunden. (Amer. Journ. Physiol. 78. 17—27. Toronto.) MÜLLER.

J. M. D. Olmsted und J. M. Harvey, *Der Gaswechsel bei Fröschen während Muskelarbeit und nach Injektion von Insulin*. Bei Winterfröschen, die im Laboratorium leben, ist der respirator. Quotient 0,7. Nach *Insulininjektion* ohne Krämpfe sinkt bei n. Zimmertemp. der Gaswechsel, u. der respirator. Quotient steigt, aber nicht über 1,0. Es wird jetzt statt Fett Kohlehydrat verbrannt. Wenn Krämpfe auftreten, bleibt der Gaswechsel immerhin relativ niedrig, aber der respirator. Quotient kann wie bei n. Fröschen im Krampfstadium über 1,0 steigen. Nach Aufhören der Krämpfe sinkt sowohl bei n. Muskelarbeit, wie bei Insulin der Quotient sehr tief bis 0,5. — Nach Abklingen dieser Schwankungen findet man beim Frosch keine Steigerung des O₂-Verbrauchs u. der CO₂-Produktion wie beim Menschen, sondern der Gaswechsel liegt unter dem Niveau, das vor Beginn der Muskelarbeit bestand. Vielmehr ist der Gaswechsel,

besonders die CO₂-Produktion, niedriger als zuvor. (Amer. Journ. Physiol. 78. 28—33. Toronto.) MÜLLER.

T. G. Ni, *Über die entgegengesetzten Veränderungen in der Konzentration von Glucose und Chloriden im Blut*. Bei Hunden ruft Histamin, Scheinfütterung oder partielle Ausschaltung des Darms Sinken des Cl u. Steigen des Zuckers im Blutplasma hervor. — Doppelseitige Entfernung oder Entnervung der Nebennieren ändert nicht das Sinken des Cl nach Histamin, dagegen fehlt der Blutzuckeranstieg. — Auf Pankreasexstirpation folgt Abnahme des Cl im Blut mit Hyperglykämie. Durch Insulin steigt Cl, sinkt der Zucker sowohl bei n., wie diabet. Tieren. — Die mit Abnahme des Cl einhergehende Zunahme des Blutzuckers dürfte durch reflektor. Reizung der Nebennieren bedingt u. von der Cl-Veränderung unabhängig sein. Dagegen sind die Cl-Schwankungen bei diabet. pankreaslosen oder n. Hunden nach Insulin in Beziehung zu den Schwankungen des Zuckers infolge osmot. u. anderer Ausgleichsverss. des Organismus. (Amer. Journ. Physiol. 78. 158—67. Peking.) MÜLLER.

Maurice B. Visscher, *Über die Bestimmung der Glucose in Gegenwart von Phosphatpuffern*. (Vgl. S. 249.) Vf. macht darauf aufmerksam, daß KH₂PO₄ das Reduktionsvermögen der Glucose für Cu wesentlich herabsetzt. Der dadurch verursachte Fehler kann bis zu 20% betragen. (Journ. Biol. Chem. 69. 1—2.) OHLE.

Maurice B. Visscher, *Über das p_H-Optimum für die Glykogenasewirkung und ihren Einfluß auf die Regulierung des Blutzuckerspiegels*. Die im vorst. Ref. mitgeteilte Beobachtung veranlaßt Vf. zur Nachprüfung der Angaben von LANGFELDT (Journ. Biol. Chem. 46. 381; C. 1921. III. 433), daß Adrenalin bzw. Adrenalin + Thyroxin das p_H-Optimum der Leberamylase nach der alkal. Seite verschiebt. — Vf. findet dagegen bei Anwendung von Glykogen als Substrat u. unter Berücksichtigung der Fehlerquellen als Optimum der Glykogenasewirkg. p_H = ca. 6,5, das durch Ggw. von Adrenalin nicht verändert wird. Der fördernde Einfluß des Adrenalins auf die Glykogenspaltung ist beim Optimum am größten. Als Fermentlsg. diente ein Auszug von frischer Rattenleber mit 3 Voll. eines Gemisches gleicher Teile Glycerin u. Chlf.-W. (5 Stdn. bei 20°). (Journ. Biol. Chem. 69. 3—7. Minneapolis [Minn.], Univ.) OHLE.

Joseph Khouri, *Urämie und Oxalämie*. In 9 von 10 Fällen von Urämie überschritt der Oxalsäuregehalt des Serums den anerkannten Mittelwert beträchtlich, in einem Falle stieg er auf 0,6 g im Liter. Bei einem Patienten, der fast ein Jahr lang beobachtet werden konnte, sank jedesmal, wenn eine Besserung des Allgemeinzustandes eintrat, die Oxalurie erheblich, während die Azotämie fast unverändert blieb. Jener dürfte daher für die uräm. Vergiftung eine erhebliche Bedeutung zukommen. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 374—77. Alexandria [Ägypten].) SPIEGEL.

M. Eisler und N. Kovács, *Untersuchungen über das Verhältnis des Präzipitinogens und Hamotoxins des Vibrio Kadiköj und das Unvermögen dieses Toxins, sein spezifisches Antitoxin zu flokken*. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 99. 518—45. Wien, Staatl. Serotherapie. Inst.) SPIEGEL.

Alfred Klopstock, *Untersuchungen über Anaphylaxie gegenüber Lipoiden*. I. u. II. Mitt. Eingehende Verss. u. Betrachtungen über die Bedingungen, unter denen eine solche Anaphylaxie u. entsprechende Antianaphylaxie erzeugt werden können. Es scheint auch bei der Lipoidanaphylaxie eine gewisse Möglichkeit zu Differenzierung verschiedener Lipode vorhanden zu sein; nach Sensibilisierung mit Organextraktlipoiden wirkte Lecithin MERCK schwächer als Organextrakte, u. umgekehrt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 48. 97—140. 141—81. Heidelberg, Inst. f. exp. Krebsforsch.) SPIEGEL.

R. Keller und J. Gicklhorn, *Der elektrische Faktor der Harnbildung*. Die Niere der Wirbeltiere enthält, wie die Nephridien der niederen Tiere, eine Reihe charakterist. positiver u. negativer Stellen, zwischen denen die Harnfl. abläuft. — Die Glomerulus-

membran ultrafiltriert mittels des mechan. Herzdruckes das Blut u. läßt sich dabei möglicherweise negativ auf. Im Gefrierschnitt ist der Glomerulus relativ positiv. — Das Epithel der gewundenen Kanälchen ist in der Grundmasse stark negativ mit positiven Granuli. Es resorbiert elektroosmot. W. u. NaCl u. stößt den anod. wandernden Harnstoff ab. Die Niere weist nicht bloß elektrost. Ladungen auf, sondern vermutlich auch kontinuierliche Ströme. (Biochem. Ztschr. 172. 242—48. Prag.) LA.

Carl H. Hansen, *Über Vitamine*. Vf. gibt einen Überblick über die Entdeckung, Eigenschaften, Einteilung, medizin. Wrkg. u. das V. der Vitamine. (Dansk Tidsskrift for Farmaci 1. 7—22. Sep.) W. WOLFF.

Hans v. Euler, Karl Myrbäck und Signe Karlsson, *Colorimetrische Untersuchungen an A- und D-haltigen und an ultraviolett bestrahlten Ölen*. Bei lang dauernder Bestrahlung mit ultraviolettem Licht an der Luft erfährt das *Cholesterin* eine Veränderung, die zum großen Teile wenigstens in einer Oxydation zu bestehen scheint. Dabei ändert sich der F. derart, daß ebenso wie beim Erhitzen unter Luftzutritt der F. zunächst fällt, um dann wieder anzusteigen. Auch die Farbenrk. nach WHITBY oder nach HARDEN (genaue Ausführung s. im Original) werden verändert oder treten überhaupt nicht mehr auf. — Die für den Nachweis von Lebertran dienende Rk. von FEARON (Biochemical Journ. 19. 888; C. 1926. I. 2718) wird von den Vff. folgendermaßen ausgeführt: Zu dem Öl bezw. seiner Lsg. in vollständig trockenem PAe. setzt man einige Kryställchen Pyrogallol u. z. B. 8 ccm einer 12%ig. Lsg. von trockener Trichloressigsäure in PAe. Die meisten Trane geben sofort eine starke Rosafärbung, die sich allmählich zu einer dunklen Permanganatfarbe vertieft; ist die Färbung nur schwach, so kann sie durch Oxydation mit Benzoperoxyd verstärkt werden. Trane, welche keine Rk. geben, zeigen diese nach mehrtägigem Stehen an der Luft. Cholesterin, Cholesterylacetat u. Sitosterin zeigen die Rk. auch nach Zusatz von Benzoperoxyd nicht. *Arachidöl* gibt die Rk. nicht; jedoch tritt die Rk. nach der dem Öl starke A- u. D-Vitaminwirkungen erteilenden Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ein. Die im Gitterspektrographen mit panchromat., im Grün wenig empfindlichen Platten erhaltenen Aufnahmen der gefärbten Lsgg. zeigten, daß die bei der Bestrahlung auftretenden Stoffe, welche die Farbenrk. bedingen, wahrscheinlich nichts mit den Vitamineigenschaften des Öles zu tun haben, sondern nur durch ihre oxydierenden Wrkng. dieselbe Färbung bedingen, die das unbestrahlte Öl nach Zusatz von Benzoyl-superoxyd gibt. Nach kurzer Bestrahlung wird zwar kräftige Vitaminwrkg., aber keine Farbenrk. erhalten. Die mit *Arachidöl* erhaltenen Farben weichen von den mit Tran erhaltenen Farben ab. — Chlf., Bzl., CS₂ stören die Rk. nicht; absol. A., Ä., Essigsäureäthylester oder Eg. verhindern das Auftreten der Färbung. A. bringt eine bestehende Färbung zum Verschwinden. — Der von FEARON angegebene störende Einfluß von W. wurde nicht beobachtet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 157. 263—82. Stockholm, Univ.) HESSE.

E. Seligmann, P. Borinski und E. Neumark, *Beeinflußt die meiereimäßige Behandlung die antiskorbutische Wirkung der Milch?* Vers. an Meerschweinchen. Vff. sind der Ansicht, daß der Vers. am Meerschweinchen keinen zuverlässigen Maßstab für die antiskorbut. Wrkg. der Milch abgibt u. nur sehr vorsichtig zu bewerten ist. Bzgl. der skorbutverhütenden Wrkg. wurde kein Unterschied gefunden zwischen roher u. hochpasteurisierter Milch, leichte Verminderung bei dauerpasteurisierter Milch. Physiolog. Bedenken gegen die allgemeine Pasteurisierung der Berliner Marktmilch können nicht mit Recht geltend gemacht werden. Gesicherte Unterlagen, daß auf diese Pasteurisierung eine nennenswerte Vitaminverarmung der Milch u. daraufhin eine Zunahme skorbut. Erkrankungen bei Säuglingen zurückzuführen sei, liegen nicht vor. Es wird auf die große hygien. Bedeutung meiereimäßig behandelter Milch als Schutz gegen Seuchenübertragung hingewiesen. (Klin. Wchschr. 5. 1818—22. Berlin, Hauptgesundheitsamt.) FRANK.

K. Beckmann und Ewig, *Die Beeinflussung der Säure-Basenverhältnisse des Körpers durch Mineralstoffpräparate. I. Untersuchungen über das Mineralstoffpräparat „Basica“*. Mit dem Mineralstoffpräparat *Basica* (Herst. Dr. KLOPPER, Dresden-Leubnitz), das einen großen Basenüberschuß besitzen u. dessen Zusatz dem Mineralstoffgehalt der Gemüse u. Früchte entsprechen soll, ließ sich zwar eine deutliche alkal. Rk. des Urins erreichen, im Blute dagegen fanden sich keine wesentlichen Änderungen der Alkalireserve u. der aktuellen Rk. Die alveoläre CO₂-Spannung zeigte einen konstanten Abfall in ihrem Tagesverlauf. Eine reine Diätänderung nach der alkal. Seite hin durch eine vorwiegend Gemüse u. Kartoffeln enthaltende Kost kann durch das Präparat nicht ersetzt werden. (Münch. med. Wchschr. 78. 1517—19. Greifswald, Univ.) FR.

Léon Binet und René Fabre, *Das Schicksal des Camphers und des Öls nach Injektion von campherhaltigem Öl*. Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1926. I. 1841. Der dort gebrauchte Ausdruck „Campheröl“ könnte zu Irrtum Anlaß geben. Es handelt sich um Olivenöl, das mit Campher (außerdem zur leichteren Erkennung mittels der Fluorescenz mit Diphenylanthracen) versetzt war. Die schnelle Resorption des Camphers wurde auch durch Best. der Camphoglucuronsäure im Harn nachgewiesen. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 62—65.) SPIEGEL.

H. L. White und Sam L. Clark, *Weitere Beweise für die Beziehung von Filtrationsprozessen zur Diurese*. Bei Hunden ist die Diurese nach intravenöser Zufuhr von NaCl in Narkose (Trachealkanüle, Blutdruckregistrierung) begleitet von starker Zunahme der Bicarbonatausscheidung. Da die Filtration durch die Glomeruli während der Diurese mindestens so intensiv ist wie bei geringerer Harnflut, ist es unwahrscheinlich, daß nur Filtrationsprozesse bei der Ausscheidung der Harnbestandteile eine Rolle spielen. (Amer. Journ. Physiol. 78. 201—05. St. Louis.) MÜLLER.

Ernst Thoma, *Klinische Erfahrungen mit dem neuen Antigonorrhöikum Transorgan. Transorgan* (Herst. Chem. Fabrik Dr. GEORG HENNING, Berlin-Tempelhof), ist eine einheitliche chem. Verb. von der Formel Ag₂S₆O₉Na₄·2 H₂O mit einem Ag-Gehalt von 32%, krystallin. u. in W. l. Es bewährte sich als reizloses Mittel bei Behandlung der Gonorrhoe. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 1557—58. Spandau, Städt. Krankenh.) FR.

Walther Krantz, *Die Sanocrysinwirkung bei Mäuserecurrents*. In der ersten Zeit nach der Sanocrysininjektion ist keine Wrkg. auf die Spirochäten erkennbar, darauf folgt eine Virulenzverminderung, die sich bis zum Virulenzverlust fortsetzt. Die Zeiträume zwischen Behandlung u. Verschwinden der Spirochäten aus dem Blute sind bei jedem Tiere etwas verschieden, die Ursache ist in Eigentümlichkeiten des Organismus der behandelten Tiere zu suchen. Die Menge von 0,001 g Sanocrysin, die bei bestehender Infektion die Heilung herbeiführt, kann, 10 Minuten vor der Infektion gegeben, die Infektion nicht verhindern. Bei den in den ersten Stdn. nach der Behandlung infizierten Tieren ist lediglich eine Abschwächung des Infektionsverlaufes festzustellen, 24 Stdn. nach der Behandlung ist auch diese Abschwächung nicht mehr vorhanden. Bei den 24 Stdn. nach der Behandlung infizierten Tieren ist anzunehmen, daß der größte Teil des injizierten Medikaments bereits ausgeschieden ist, bei den schon nach 10—40 Min. infizierten Tieren sich jedoch noch im Körper befindet, wenn es auch aus dem strömenden Blute durch die Gewebe entfernt ist. (Klin. Wchschr. 5. 1831. Köln, Univ.) FRANK.

N. Kolpikow, *Der Einfluß der zur Zeit der Infektion schon lang vollendeten Splenektomie auf den therapeutischen Effekt des Salvarsans*. Bei Salvarsantherapie des Rückfallfiebers an weißen Mäusen führt vorherige Splenektomie zu Schwächung des therapeut. Effektes im klin. Sinne u. der sterilisierenden Kraft des Salvarsans. Diese Schwächung nahm innerhalb der beobachteten Zeiten (21—71 Tage nach der Operation) mit der Dauer der nach der Operation verstrichenen Zeiten ab, ohne ganz zu verschwinden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 48. 182—90. Moskau, Volkunterrichtskommissariat, Mikrobiol. Inst.) SPIEGEL.

A. Berger, *Erfahrungen mit Arsenelektroferrol*. Klin. Bericht. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 1556—57. Breslau, Krankenhaus Allerheiligen.) FRANK.

Rudolf Rigler und **Ernst Silberstern**, *Über die temperatursenkende Wirkung des Ergotamins*. Verss. an Kaninchen u. Ratten haben ergeben, daß *Ergotamin* die Temp. erheblich herabsetzen kann. Die Ursache ist nicht auf eine Steigerung der physikal. Wärmeabgabe, sondern auf eine Einschränkung der chem. Wärmebildungsvorgänge zurückzuführen. (Klin. Wchschr. 5. 1831. Wien, Univ.) FRANK.

A. Buschke, **Bruno Peiser** und **Erich Klopstock**, *Über einen Fall von akuter Thalliumvergiftung beim Menschen nebst weiteren Beobachtungen bei der klinischen Verwendung des Thalliums*. Bericht über eine akute Vergiftung mit *Thallium nitricum* bei einem 34-jährigen Manne, der in selbstmörder. Absicht 0,75 g des Salzes in W. gel. auf einmal zu sich genommen hatte. Die Vergiftungserscheinungen zeigten sich vornehmlich in Störungen des Nervensystems u. des Digestionstraktus, später trat starker Haarausfall ein. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 1550—52. Berlin, Rudolf-Virchow Krankenh.) FRANK.

Karl Hofer, *Zur Frage der Gefährlichkeit des Quecksilberdampfes*. (Vgl. STOCK, Ztschr. f. angew. Ch. 39. 461; C. 1926. I. 3214.) Vf. berichtet über Vergiftungserscheinungen durch Verwendung eines *Quecksilberumschalters* bei Bestst. der Wärmeleit-zahl in einem geschlossenen Raum. Nach Entfernung des Umschalters u. Säuberung des Raumes traten die Beschwerden nicht mehr auf. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1123 bis 1124.) JUNG.

G. Analyse. Laboratorium.

G. Bruhns, *Neue Präzisionsbüretten*. Die Firma Küppers Präzisions-Glaswerke G. m. b. H., Aachen, stellt nach dem Vorschlag des Vfs. aus ihren Glasrohren mit genau gleichmäßigem Querschnitt *Büretten* her, deren Durchmesser so gewählt ist, daß 1 cm 1 ccm Inhalt entspricht, so daß die Teilung mit Maßstabteilmaschinen vorgenommen werden kann. Vf. berichtet über die Auswägung von 4 Büretten, die Prüfung der Gleichmäßigkeit des Querschnitts, Nachmessen der Teilung. Die Auswägung von 7 Büretten ergab Übereinstimmung der Büretten u. der einzelnen Abschnitte. Zur genauen Messung liest man nach halb soviel Minuten ab, wie ccm verbraucht worden sind. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1127—30. Charlottenburg.) JUNG.

G. Fester, *Lösetrichter*. Vf. beschreibt folgende Form eines Lösetrichters: auf einen mit W. gefüllten Zylinder wird ein Trichter so aufgesetzt, daß das W. bis in den kon. Teil reicht, dann eine kleine Siebplatte eingelegt u. ein mit W. gefülltes heberartiges Rohr über den Trichterrand geschoben. An Stelle des Heberrohrs kann auch ein Kranz von 4 Löchern für den Zutritt der Fl. dienen. Hersteller: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 964—95. Santa Fè.) JOSEPHY.

Paul H. Prausnitz, *Neue Glasfiltergeräte*. Vf. berichtet über den weiteren Ausbau der *Glasfiltergeräte* (vgl. Glas u. Apparat 5. 101). An kleineren Filterplatten kann man den Rand verschmelzen zur Verhinderung des Durchkriechens des Nd. Bei großen Filterplatten kann man Ober- u. Unterteil durch einen Profilschlauch zusammenhalten u. gleichzeitig den Rand der Filterplatte abdichten. Weiße Ndd. können durch Verwendung farbigen Glases sichtbar gemacht werden. Es können auch Filterplatten aus Quarz in Quarztiegel eingesetzt werden. Die Glasfiltergeräte eignen sich zur Reinigung von Hg durch Filtration bei hinreichender Druckhöhe. Auf einer Nutsche mit Vakuum können große Mengen in kurzer Zeit gereinigt werden. Vf. erwähnt ferner die Verwendung bei der Neukonstruktion des Stiazhlers für elektr. Gleichstrom u. bei dem Stockschen Ventil. Nach EINSTEIN kann man die Porenweite aus dem Überdruck,

bei dem ein Gas gerade durch ein benetztes Filter dringt, bestimmen. Erwähnt wird ferner die Anwendung zur Einleitung von Gas in Fil. in feiner Verteilung u. in einem Gasentwicklungsapp. Zur Unters. sperriger Drogen dient ein großer Extraktionsaufsatz mit kleiner Filterplatte. Es werden ganze Filterkerzen aus gefrittetem Glas angefertigt in der Form von Papierhülsen. Bei einem stoßsicheren Soxhlet ist der ganze Aufsatz in ein Mantelglas eingeschlossen. Vf. erwähnt schließlich die Anwendung als Filter für Bzn.-Abfüllstationen u. im Haushalt als Kaffeefilter in der Sintrax-Kaffeemaschine. (Glas u. Apparat 7. 145—47. Jena.) JUNG.

A. Gerassimow, *Zur Frage der blanken Platinelektroden bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte*. Um die Verwendbarkeit der blanken Elektroden bei den Leitfähigkeitsmessungen zu prüfen, bestimmte Vf. die Widerstandskapazität C eines mit blanken Elektroden ausgerüsteten Leitfähigkeitsgefäßes in Abhängigkeit von der Konz. der Lsg. (von KCl u. $MgSO_4$) bzw. vom scheinbaren Widerstand. Es ergab sich, daß C mit abnehmendem Widerstand der Lsg. steigt, auch innerhalb des Gebietes, wo das Minimum scharf war, u. wo die Elektrodenfläche den Kohlrauschschen Bedingungen genügte. Die relative Änderung von C beim Übergang von 0,001-n. KCl zu 0,01-n. KCl betrug 1,9%, die beim Übergang vom 0,001-n. $MgSO_4$ zum 0,02-n. $MgSO_4$ betrug 2%. Bezeichnet R den scheinbaren Widerstand der Zelle, so können Formeln wie $C = a + b/R$ oder $C = a - b R$, wo a u. b Konstanten sind, die Versuchsdaten wiedergeben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 196—200. Kasan, Univ.) BIKERMAN.

Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, *Potentiometer*. An Stelle des Meßdrahtes wird eine Kombination eines zirkulär aufgelegten Meßdrahtes u. dekad. Widerstände eingeführt. Die an beiden Enden des Gesamtwiderstandes angelegte Hilfsspannung (1100 mV) wird direkt gemessen u. konstant gehalten. Die Handhabung des App. wird beschrieben. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1074—75.) R. K. MÜ.

Walter König, *Einige Bemerkungen zur Zocherschen Wirbelmethode*. Die Wirbelmethode, d. i. ein Verf. zur Prüfung schlierender Fil. auf Doppelbrechung, wurde von ZOCHER (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 293; C. 1922. I. 438) u. später von FREUNDLICH, STAPELFELDT u. ZOCHER (Ztschr. f. physik. Ch. 114. 190; C. 1925. I. 1852) in abgeänderter Form beschrieben. Auf Grund dieser Arbeiten konstruierte Vf. einen App., der das Studium der Wirbelmethode ohne u. mit feststehendem Zylinder ermöglicht. Der einfach herzustellende App. wird beschrieben u. das Verh. eines *Benzopurpurinsols* u. eines *Anilinblausols* in ihm geschildert. (Kolloidchem. Beihefte 23. 110—17. Gießen.) WURSTER.

H. Herbst, *Über die direkte stereoskopische Sichtbarmachung des Feinbaues von Körpern, insbesondere Krystallen u. dgl.* Das Verf. besteht darin, daß die Wrkg. der Röntgen- oder noch kurzwelligerer Strahlen mit der Wrkg. von gewöhnlichen oder ultravioletten Lichtstrahlen in der Weise kombiniert wird, daß die letzteren gleichzeitig oder nacheinander denselben Weg in derselben oder in entgegengesetzter Richtung durchlaufen, wie die am Objekt abgebeugten Röntgenstrahlen, u. daß die sichtbaren oder ultravioletten Lichtstrahlen dann in gewöhnlicher Weise mit Hilfe von Glas- oder Quarzlinsen zu einer binokularen stereoskop. Abbildung verwendet werden, so daß man die Feinstruktur des Körpers mittels des auf dieser Grundlage konstruierten „Atommikroskops“ direkt stereoskop. plast. sieht. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 46. 460—68. Jena.) BÖTTGER.

W. Dziobek, *Über den photometrischen Anschluß der Wolfram-Vakuumlampe an die Kohlefadenlampe*. Die bisherigen Vergleichen zwischen den verschiedenen Staatsinstituten haben ergeben, daß das Verhältnis der Internationalen Kerze zur Hefnerkerze bei der Farbe der Kohlefadenlampe sich im Laufe von 10 Jahren prakt. nicht geändert hat; dagegen hat sich das Verhältnis bei der Metallfadenlampe um

etwa 4% geändert. Vergleichende Messungen in der Physikal.-Techn. Reichsanstalt ergaben: Der Vergleich einer Metallfadenlampe mit einer Kohlefadenlampe ergibt mit dem Lummer-Brodhunschen Kontrastphotometer 3% höhere Werte für die Lichtstärke der Metallfadenlampe als mit dem Flimmerphotometer. Frühere Messungen führten zu Unterschieden mit demselben Vorzeichen, aber anderem Absolutwert der Differenz. (Ztschr. f. Instrumentenkunde **46**. 476—85. Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.)

BÖTTGER.

Robert F. Le Guyon, *Neuer allgemeiner analytischer Fortschritt: Die Zentrifugovolumetrie*. Das Verf. beruht darauf, daß gewisse Bestandteile maßanalyt. durch Fällungsreakt. bestimmt werden ohne Zusatz von Indicatoren. Der Nd. wird durch Zentrifugieren zum Absitzen gebracht. Das Fällungsm. solange unter dauerndem Zentrifugieren, bis eben keine Fällung mehr eintritt, zugesetzt. Diese Methode kann sowohl zu Mikro-, wie zu Makrobestst. in Anwendung gebracht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 361—63.)

ENSZLIN.

Georg Lockemann, *Über Nachweis und Bestimmung kleiner Arsenmengen in Gasen*. Adsorptionskohle erwies sich als ein sehr gutes Absorptionsmittel für AsH_3 . H_2 -Gas läßt sich durch einfaches Durchleiten durch Kohle völlig von seinem Gehalt an As befreien. Das aufgenommene As läßt sich durch Behandeln mit NaOH u. H_2SO_4 wiedergewinnen u. im Marsh-Liebigapp. nachweisen. Aus *Leuchtgas* wird das As von Kohle nur unvollkommen aufgenommen. Als bestes Absorptionsmittel hat sich hierfür Br (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 132; C. **1908**. I. 1328) erwiesen. Arsenfreie NaOH-Lauge erhält man aus dem aus metall. Na gewonnenen NaOH. Die Prüfung erfolgt am besten so, daß man in der mit H_2SO_4 neutralisierten Lsg. eine Fällung von $Fe(OH)_3$ vornimmt, das man in H_2SO_4 gel. im Marsh-Liebigapp. prüft. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 1125—27. Berlin.)

JUNG.

G. Stiehr, *Gasentwicklungsapparat*. Der App. (Abbildung u. Beschreibung im Original) dient zur Prüfung, ob eine gasabgebende Substanz, z. B. $CaCO_3$ in Erdproben, vorliegt. (Chem.-Ztg. **50**. 694. München.)

JUNG.

Elemente und anorganische Verbindungen.

V. Sázarvský, *Über die mikrochemische Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl*. Vf. beschreibt einen App. dazu u. dessen Handhabung, der überall da zur Verwendung empfohlen wird, wo kein Wechselstrom verwendet werden kann; wo man über solchen verfügt, da ist das einfachere u. gleich genaue Verf. von STANĚK (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **45**. 323; C. **1921**. IV. 769) vorzuziehen. (Listy Cukrovarnické **43**. 151; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep **50** 518—22. Hodonin.)

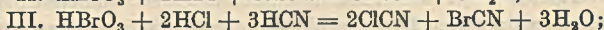
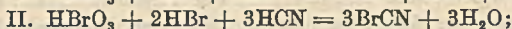
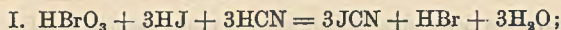
RÜHLE.

N. Tananajew, *Tüpfelmethode der qualitativen chemischen Analyse*. Übersicht (vgl. S. 271 u. frühere Arbeiten). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **58**. 219—21.) BKM.

Josef Mika, *Zur Mikroskopie der Boraxperlen*. Vf. legt dar, wie durch Ausziehen der Boraxperle u. axiale mkr. Betrachtung des so erhaltenen Glasfadens von 0,2 mm Durchmesser die Empfindlichkeit der Perlenrk. erhöht werden kann. Das Ausziehen der Perle geschieht mit einem Pt-Draht in einer Glaskapillare. Verss. mit Co-Perlen ergaben eine Verschiebung der Grenze der Nachweisbarkeit um mindestens eine Dezimalstelle. (Kolloidchem. Beihefte **23**. 309—12.)

WURSTER.

R. Berg, *Eine neue jodometrische Chloridbestimmung, sowie Bestimmung von Jodid, Bromid und Chlorid in Gegenwart von Cyanid*. Die Methode ist besonders geeignet zur Unters. komplexer Metallhalogenide organ. Basen; sie beruht darauf, daß Jodide, Bromide u. Chloride in Ggw. von Cyaniden durch Bromsäure in Jod-, Brom- u. Chlorcyan überführt werden, die mit Thiosulfat nach EWAN (Journ. Soc. Chem. Ind. **25**. 1130 [1906]) bestimmt werden können. Es spielen sich dabei folgende Rkk. ab:



Br' stört die Rk. I. nicht, ebenso Cl' Rk. II. nicht. II. verlangt einen geringen, III. einen großen Überschuß an Bromsäure, so daß eine Nebeneinanderbest. von J', Br' u. Cl' in Ggw. von CN' möglich ist. Der Bromatüberschuß muß nachher zerstört werden, wozu sich eine HBr-saure Lsg. von Anilin, Sulfanilsäure, Phenol u. p-Phenol-sulfosäure gut eignet, worauf das entstandene BrCN titriert werden kann. — Der Normalitätswert der zur Oxydation verwendeten KBrO₃-Lsg. wechselt je nach dem Halogen; es wurde eine Lsg. benutzt, die eine dem Verhältnis BrO₃' : 6J' entsprechende Menge KBrO₃, d. h. 2,7837 g im Liter für eine 1/10-n. Lsg. enthielt. Die Titrationsgeschwindigkeiten müssen genau eingehalten werden. — Best. von Jodiden (bei Anwesenheit großer Mengen Br' u. Cl'); die wss. Lsg. wird mit n. KCN-Lsg. u. H₃PO₄, H₂SO₄ oder HCl bis zur Säurekonz. von 30 bzw. 15 bzw. 5—10% versetzt, nach Zusatz von Stärkelslg. tropfenweise (zuerst 1—2, später 1 Tropfen/sec) mit 1/10-n. KBrO₃-Lsg. auf farblos titriert u. eventuell sofort anschließend eine Thiosulfattitration ausgeführt. — Die Best. von Bromiden wird dadurch ermöglicht, daß weder Jod- noch Bromcyan, noch auch das freiwerdende Jod mit Anilin (unter den angegebenen Bedingungen) reagieren, u. daß bei Einw. von HBrO₃ auf HBr in Ggw. von Anilin u. CN' kein BrCN entsteht, was durch Verss. festgestellt wird. Nach Zusatz von n. KCN bringt man auf 10—15% HCl-Konz., versetzt mit 1/10-n. KBrO₃ (1—2 Tropfen/sec) bis zum Verschwinden der vorübergehend auftretenden Gelbfärbung, fügt sofort 10%/g. Anilinchlorhydrat- u. ca. 1/10-n. KBr-Lsg. u. nach 1/2—1 Min. festes KJ hinzu u. titriert das freiwerdende J mit 1/10-n. Thiosulfat. — BrCN läßt sich auch in saurer Lsg. mit Thiosulfat u. Methylenblau als Indicator bestimmen: Man bringt auf ca. 1,5—2-n. Säurekonz., versetzt mit wss. Methylenblau, tropft bis zum Verblässen der Farbe 1/10-n. Thiosulfat zu, dessen Überschuß durch sofortige Zugabe von 1/10-n. J-Lsg. bis zur Gelbfärbung gebunden wird u. titriert den Jodüberschuß nunmehr mit Thio-sulfat bis zum Auftreten der ursprünglichen Blaufärbung zurück. — Best. von Chloriden; man versetzt mit genau gemessener Menge ca. n. KCN-Lsg. im Überschuß, bringt mit H₂SO₄ (1:1) auf ca. 30% Säurekonz. (Erwärmung), gibt ohne abzukühlen einen 8—10-fachen Überschuß n. KBrO₃-Lsg. zu u. läßt 3/4—1 1/2 Stdn. stehen, eventuell unter Anwärmen auf 35—40°. Darauf gießt man in ein Gemisch von Anilinchlorhydratlg., KBr-Lsg. u. HCl oder H₂SO₄, versetzt nach 1/2—1 Min. mit KJ, so daß seine Menge einer Konz. von 0,5—1% entspricht u. titriert tropfenweise mit Thio-sulfat. Es muß ein blinder Vers. mit dem KCN, zwecks Cl'-Best., ausgeführt werden; das Verf. ist speziell für sehr kleine Mengen der agyrometr. Methode überlegen. — Die Best. von Jodiden u. Bromiden neben Chloriden bietet keine Schwierigkeiten, doch ist zu beachten, daß das nach I. sich bildende Bromid bei der nachfolgenden Titration mitbestimmt wird. (Ztschr. f. anal. Ch. 69. 1—15. Königsberg, Univ.) W. W.

Friedrich L. Hahn und **Hans Wolf**, *Maßanalytische Bestimmung von Jod*. Wenn man eine saure Jodidlg. mit einem geeigneten Lösungsm. (Essigester) überschichtet, Permanganat in kleinen Anteilen zugibt, jedesmal durchschüttelt, kann man das Ende der Umsetzung am Auftreten der Permanganatfarbe in der wss. Schicht erkennen. Als Titriergefäße dienen Stöpselzylinder oder ampullenförmige Gefäße mit langem, engem Hals. In Ggw. von Bromid muß man durch Zusatz von Mangansalz u. H₃PO₄ die Bestandsdauer der Permanganatfarbe verlängern. (Chem.-Ztg. 50. 674. Frankfurt a. M., Univ.)
JUNG.

A. Schleicher, *Die Bestimmung des Antimons durch Elektrolyse aus salzsaurer Lösung*. Nach Versuchen mit **L. Toussaint** und **P. H. Troquay**. Das aus salzsaurer Lsg. elektrolyt. niedergeschlagene Sb enthält stets mit der Konz. veränderliche Mengen Cl, welche bestimmt u. in einer Tabelle zusammengestellt werden; der pro-

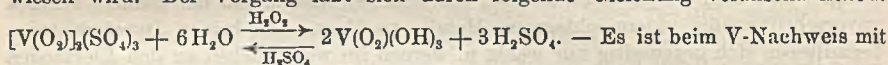
zentuale Cl-Gehalt wächst anfangs stark, später schwächer u. mit guter Proportionalität, um bei höheren Werten merklich zu schwanken. Diese Cl-Menge ist von dem gefundenen Gewicht des Sb abzuziehen. — Die durch B. von SbH_3 möglichen Verluste oder Verunreinigungen kommen prakt. nicht in Betracht. — Als Depolarisatoren werden Ammoniumpersulfat u. Hydrazin zugesetzt u. ihr Verbrauch bei der Elektrolyse zu bestimmen versucht. Der Hydrazinverbrauch ist ein kleiner: nur der 10. Teil der bisher vorgeschriebenen 2 g. Der bei der Elektrolyse sich abspielende sekundäre anod. Vorgang verläuft in der Hauptsache nach der Gleichung: $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{Cl}_2 = \text{N}_2 + 4\text{HCl}$, wenn gut gerührt wird; sonst können auch N_2 u. Ammonsalze als Reaktionsprodd. beobachtet werden. — Die Verwendung von Hydroxylamin als Depolarisator ist unzulässig. — Der Persulfatverbrauch wurde aus dem elektrochem. Äquivalent für H ermittelt; man kommt mit 0,24 g (statt wie bisher 0,5 g) aus. Bei zu großen Persulfatmengen tritt Lsg. des gefällten Sb ein, was man benutzen kann, um kleinere Mengen unvorschriftsmäßig niedergeschlagenen Metalls zu lösen. Die beiden Depolarisatoren beeinflussen sich gegenseitig nur wenig u. werden im wesentlichen an den Elektroden verbraucht. (Ztschr. f. anal. Ch. 69. 39—46. Aachen, Techn. Hochsch.) W. WOLFF.

A. D. Hørlück, *Die quantitative Bestimmung des Eisens im Ferrum reductum*. Es werden die einzelnen Verf. zur Best. von Fe neben Fe-Oxyden durchgeprüft. Die beste Methode ist die Auflösung des metall. Fe mit HgCl_2 u. Titration des gebildeten FeCl_2 mit KMnO_4 ; die Umsetzung $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$ gibt nur bei gravimetr. Ausführung der FeSO_4 -Best. exakte Resultate u. die Messung des bei der Behandlung mit Säuren entstehenden Wasserstoffs kann unter Umständen zu Fehlern führen. — Mit der von CHRISTENSEN (Ztschr. f. anal. Ch. 44. 541) angegebenen *Ferrichloridmethode* findet man beim Auflösen von reinem (elektrolyt.) Fe in FeCl_3 -Lsg. u. Titration des gebildeten Fe^{2+} -Salzes mit Permanganat nur 98,4% des Fe, weil das Eisen nicht nur nach der Gleichung: $\text{Fe} + 2\text{FeCl}_3 = 3\text{FeCl}_2$, sondern auch z. T. durch die bei der hydrolyt. Spaltung des FeCl_3 entstandene Säure unter H-Entw. gel. wird, ein Vorgang, der sich nicht durch Zusatz von NaOH oder FeO verhindern läßt. $\frac{1}{3}$ des der H-Menge entsprechenden Fe ist schon bei der Titration gefunden worden, $\frac{2}{3}$ müssen diesem Wert noch addiert werden. Es zeigt sich indessen, daß ferrum reductum eine etwas geringere H-Entw. gibt u. daß sich verschiedene Präparate verschieden verhalten, weshalb dieses Verf. um 0,6—1% zu niedrige Resultate liefert. — Die angewandte FeCl_3 -Lsg. muß einer Blindanalyse unterworfen werden, da es sich gezeigt hat, daß auch in qualitativer Hinsicht völlig Fe^{2+} -freie Lsgg. einen nicht unbedeutenden Permanganatverbrauch aufzuweisen haben. — Danach werden einige Präparate ferrum red. u. ferrum pulv. auf ihre Löslichkeit in HCl untersucht; die Aktivität der Präparate ist eine recht verschiedene. Da die Best. des metall. Fe dadurch teilweise ihre Bedeutung verliert, wird vorgeschlagen, sich mit einer Gesamteisenbest. zu begnügen. (Dansk Tidsskrift for farmaci 1. 37—48. Sep.) W. WOLFF.

J. Bodnar und **Lili Eveline Roth**, *Die katalytische Wirkung des Kupferions bei Salzsäureentwicklung*. Beim Zerstören Cl-haltiger organ. Substanzen mit H_2SO_4 für die Best. von Hg ließ sich die HCl nicht vollständig austreiben. Verss. ergaben, daß beim Eindampfen auf dem Wasserbad einer mit H_2SO_4 versetzten NaCl-Lsg. sich nur ein geringer Teil des Cl verflüchtigt; die Verflüchtigung als HCl wird durch Zusatz von CuSO_4 (1 mg Cu auf 100 ccm 1%ig. NaCl-Lsg.) stark katalyt. beschleunigt. Beim 3-std. Kochen verflüchtigten sich ohne Cu 75,4%, mit Cu 100% des Cl. Die Anwendung von mehr als 1 mg Cu zeigte sich nicht so wirksam. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1101—02. Debrecen u. Budapest, Univ.) JUNG.

Julius Meyer und **Anton Pawletta**, *Über den Nachweis der Vanadinsäure mit Wasserstoffsperoxyd*. Zum V-Nachweis wird zu einer mit H_2SO_4 angesäuerten, bis zur Vanadinsäure oxydierten Probe H_2O_2 bis zur Rotbraunfärbung („Pervanadin-

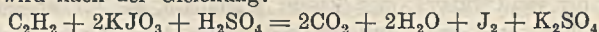
säure, $HVO_4^{(4)}$ gegeben; letztere verschwindet jedoch bei weiterer H_2O_2 -Zugabe, was offenkundig nicht auf Red. der HVO_4 beruhen kann. Denn versetzt man eine wss. Lsg. von V_2O_5 in H_2O_2 mit H_2SO_4 u. H_2O_2 , so tritt Rotbraunfärbung auf, die bei Zugabe von Perhydrol einer von dem ursprünglichen Gelb deutlich verschiedenen Hellgelbfärbung Platz macht; Zusatz von H_2SO_4 liefert wieder die rotbraune Farbe usw. Obige wss. V_2O_5 -Lsg. enthält die sattgelbe, mehr kolloidale als kristalloide *Isopolyvanadinsäure*, $(V_2O_5 \cdot yH_2O)$, welche durch H_2SO_4 in einfache Vanadinsäuremoll. zerlegt wird, die aber mit der Säure unter B. von sehr schwach gelben *Vanadinsalzen* von der Zus. $(VO)_2(SO_4)_3$ reagieren; diese letzteren werden durch H_2O_2 in ein rotbraunes *peroxydiertes Vanadansalz*, $[V(O_2)]_2(SO_4)_3$, überführt. Ein H_2O_2 -Überschuß bewirkt Wechsel der Fraktion des V: es tritt als Anion auf u. es entsteht die hellgelbe *Orthoperoxovanadinsäure*, $H_3[V(O_2)O_3]$, wie durch Messungen der elektr. Leitfähigkeit bewiesen wird. Der Vorgang läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



möglichst wenig H_2O_2 u. einem gewissen Überschuß an H_2SO_4 zu arbeiten; am besten löst man die V_2O_5 -Probe in 15—20%ig. H_2SO_4 u. versetzt nach einigen Min. mit 1 Tropfen 3%ig. H_2O_2 -Lsg. Vanadinsäure läßt sich dann noch in Verdünnungen von 1:160000 nachweisen. (Ztschr. f. anal. Ch. 69. 15—20. Breslau, Univ.) W. WOLFF.

Organische Substanzen.

R. Strebinger und A. Wojs, *Eine neue maßanalytische Bestimmung des Acetylens*. Acetylgas wird nach der Gleichung:



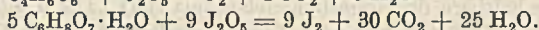
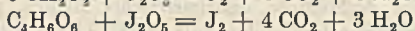
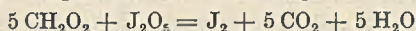
vollständig oxydiert. Zur Ausführung der Best. leitet man das Gas durch 2 im Sandbad auf 190—200° erhitze, mit einer Lsg. von 1,7—2,0 g KJO_3 (das 25—30-fache des Gewichts des Acetylens) in 20—23 ccm konz. H_2SO_4 gefüllte U-Röhrchen langsam hindurch, vertreibt darauf aus der Lsg. das abgeschiedene J durch Kochen, wobei sie farblos werden muß; ist dies nicht der Fall, so hat sich C (entstanden durch Verkohlung des C_2H_2 bei ungenügendem Überschuß von KJO_3) gebildet u. die Best. muß verworfen werden. Die farblose Fl. läßt man erkalten u. titriert dann mit $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfatlsg. Die auf diese Weise gefundene KJO_3 -Menge wird von der eingewogenen subtrahiert u. aus dem KJO_3 -Verbrauch das Gewicht des C_2H_2 berechnet. — Die Resultate werden etwas ungenau, sobald CO u. H_2 im Gase enthalten sind, die ebenfalls oxydiert werden könnten. (Ztschr. f. anal. Ch. 69. 20—29. Wien, Techn. Hochschule.)

W. WOLFF.

P. Grigorjew, *Die gasometrische Bestimmung der primären aromatischen Amine*. Die Methode mißt den bei der Zers. der Diazoniumsalze entstehenden N; es bilden sich nebenbei noch NO_2 u. NO, von denen ersteres durch das Hg des Lungeschen Nitrometers zerstört, letzteres von einer gesätt. Natriumsulfatlsg. absorbiert wird, indem sich zuerst nach der Gleichung: $2NO + Na_2SO_3 = Na_2SO_4 + N_2O$ Stickoxydul bildet, das von der Lsg. aufgenommen wird. — 0,1—0,2 g Amin, mit H_2SO_4 angesäuert u. gekühlt, werden mit Natriumnitritlsg. (0,2 g im Liter) bis zur Bläuung von Jodstärkepapier versetzt, die Lsg. in das Nitrometer gegeben u. $FeSO_4$ + konz. H_2SO_4 zugefügt, wobei starke Erwärmung auftritt. Man läßt abkühlen u. bringt dann das Gas in die mit Na_2SO_3 -Lsg. gefüllte Gasmessröhre. Schütteln befördert die Absorption. Die Ablesung erfolgt wie üblich über W. Ein Überschuß von Nitrit ist wichtig, um die B. von Diazoamidoverbb. zu vermeiden, doch vermehrt zu viel Nitrit die Menge des NO, was zu größeren Fehlern Veranlassung geben kann. — Das Verf. eignet sich für techn. Bestst. von *Anilin*, *Xylidin* usw., nicht aber zur Best. von Sulfanilsäure, sekundären u. tertiären Aminen. (Ztschr. f. anal. Ch. 69. 47—50. Moskau, Silikat-Inst.)

W. WOLFF.

L. Cuny, *Jodometrische Bestimmung einiger organischer Säuren*. Es wird ein von GALLIMARD (Thèse Pharm. Lyon 1900) angegebenes Verf. zur Analyse von *Formiaten, Tartraten und Citraten des Bi* benutzt, beruhend auf der Oxydation der Säuren durch Jodsäure in H_2SO_4 -Lsg. unter Entbindung von J. Bei Formiaten wird die Zers. durch Erhitzen am Rückflußkühler vorgenommen in einem App., der so eingerichtet ist, daß nach vollendeter Umsetzung der Kühler bei der Dest. des freigemachten J als absteigender benutzt wird. Bei den anderen Säuren wird das freigemachte J durch Kochen verjagt u. die überschüssige HJO_3 durch Zusatz von KJ u. Titration ermittelt. Die Umsetzungen erfolgen nach den Gleichungen:



Das Verf. ist auf alle Salze der genannten Säuren anwendbar, deren Kation nicht auf HJO_3 oder J einwirkt u. wird sich auf alle organ. Säuren ausdehnen lassen, die durch H_2SO_4 regelrecht unter B. von CO zers. werden. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 112—16.) SPIEGEL.

E. Pauchard, *Beitrag zum Studium der Bestimmung von Aldehydzuckern durch die jodometrische Methode*. Bei dem Verf. von BOUGAULT (C. r. d. Acad. des sciences 164. 1008. Journ. Pharm. et Chim. [7] 16. 97; C. 1917. II. 489. 647) lassen sich die bei $> 4^\circ$ stets eintretenden sek. Rkk. u. die Einw. von Ketosen auf das J vermeiden, so daß jede Korrektur unnötig wird, wenn man die Rk. bei $0-1^\circ$ erfolgen läßt. Sie erfordert dann allerdings $2\frac{1}{2}$ Stdn. Der Kolben mit 5 cem der Lsg. mit ca. 1% Zucker u. 10 cem titrierter J-Lsg. (ca. 20 g in 1 l) wird in schmelzendes Eis gebracht; nachdem die Temp. auf ca. 1° gesunken, werden 10 cem einer ebenso abgekühlten Lsg. von 15% $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$ dazu gegeben, nach mindestens $2\frac{1}{2}$ Stdn. mit verd. HCl angesäuert u. der Überschuß von J bestimmt. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 248 bis 255.) SPIEGEL.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Silvestr Prát, *Die Anwendung der polarographischen Methodik in der Biologie*. Die polarograph. Methodik mit der „tropfenden Kathode“ (vgl. HEYROVSKY, Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 488; C. 1925. II. 1258) wird für die halbquantitative Best. sehr geringer Mengen von Schwermetallen u. Nitraten in biolog. Fl., ferner für quantitative Unterss. mit Alkaloiden (Permeabilität) usw. empfohlen. Die Methode ist nicht zur Best. der Alkalien u. Erdalkalien anwendbar. (Biochem. Ztschr. 175. 268 bis 273. Prag, tschech. Univ.) LOHMANN.

J. Snapper und **A. Grünbaum**, *Über die Methodik der β -Oxybuttersäurebestimmung in Leber und Muskeln*. (Vgl. S. 2319.) Für die Best. der β -Oxybuttersäure im Gewebe wird eine Kombination der Verff. von VAN SLYKE u. ENGFELDT angewendet. Die Enteiweißung des Organbreies erfolgt nach FOLIN-WU mit Wolframat u. H_2SO_4 mit anschließender Entzuckerung mit $CuSO_4$ u. $Ca(OH)_2$. In schwach schwefelsaurer Lsg. werden vorgebildetes Aceton sowie Diacetsäure abdest., dann die β -Oxybuttersäure nach ENGFELDT mit Bichromat zu Aceton oxydiert (Ausbeute 70%). Das erhaltene Destillat wird zur Zerstörung von Acetaldehyd mit H_2O_2 u. Lauge u. weiterhin mit Fehlingscher Lsg. gekocht, hierauf das Aceton redest. u. nach VAN SLYKE durch Kochen mit H_2SO_4 u. $HgSO_4$ gefällt u. gravimetr. bestimmt. (Biochem. Ztschr. 175. 357—65. Amsterdam, Univ.) LOHMANN.

Erwin Becher, *Über das Verhalten der Darmfäulnisprodukte in Blut und Harn beim Schütteln mit Kohle*. Durch Schütteln mit Kohle lassen sich aus Harn u. Blut sowohl die freien, als auch die an SO_2 u. Glukuronsäure gebundenen Darmfäulnisprodd. vollkommen entfernen. Auch die bei Schrumpfnieren in Serum u. Harn nach-

weisbaren Chromogene gehen durch Schütteln mit Kohle völlig heraus. (Münc. med. Wchschr. 73. 1561—62. Halle, Univ.)

FRANK.

L. Cuny, *Colorimetrische Bestimmung des Nichteiweißstickstoffs des Serums*. Für die colorimetr. Best. des in der (mit Trichloressigsäure) enteiweißten Fl. enthaltenen N wird nach Aufschließen durch Kjeldahlisieren mittels der von GRIGAUT u. THIÉRY angegebenen Fl. — H_2SO_4 von 66° Be. mit 0,5% $CuSO_4$ — u. genauer Neutralisation mit NaOH (Phenolphthalein) die Färbung benutzt, die durch Carbonsäure u. NaClO hervorgerufen wird. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 150—56. Lab. de biol. appl. H. CARRION et Cie.)

SPIEGEL.

P. Bruère, *Konstruktion beständiger colorimetrischer Skalen zur Messung der p_{H-} Indices*. Eine haltbare, der Bromthymolblauskala von CLARK u. LUBS entsprechende Skala läßt sich mit Hilfe der folgenden Lsgg. herstellen: A. 2 ccm Lsg. von $Co(NO_3)_2$ 1 : 5 + 98 ccm Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ 0,3%₁₀₀. — B. 5 ccm Lsg. von $Co(NO_3)_2$ 1 : 5 + 95 ccm Lsg. von $CuSO_4$ 1 : 10. Die verschiedenen Färbungen werden durch folgende Mischungen erhalten:

$p_H =$	6,0	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4	7,6
Voll. der Lsg. $\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right.$	8	7	6	5	4	3	2	1	—
Färbungen . . .	gelb	1	2	3	4	5	6	7	8
			grüngelb		grün		blaugrün		blau

Um Harn oder andere gefärbte Fl. direkt mit den Skalentuben vergleichen zu können, läßt man das Licht einerseits durch das mit der Fl. (5 ccm) + 5 Tropfen Indicator gefüllte Gefäß u. ein solches mit dest. W. hindurchgehen, andererseits durch ein mit der Fl. ohne Indicator gefülltes u. das Skalenrohr. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 377—79.)

SPIEGEL.

G. Py, *Einige Bemerkungen über die Fällung und Bestimmung der Harnsäure durch Cuprosalze*. Ohne Kenntnis der Verss. von RANGIER (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 935; C. 1925. I. 1099) angestellte Verss. über die Rk. von DUCUNG haben gezeigt, daß bei dieser die Zeit eine Rolle spielt, indem offenbar bei längerer Dauer die Verb. zwischen Cu u. der unbekanntes Substanz des Harnes gel. wird. Für Best. der Harnsäure im Harn ist die Ducung'sche Methode nur exakt, wenn genügender Überschuß von Na_2CO_3 (starke Rötung von Phenolphthalein) vorhanden ist. Eingehende Vorschrift für Ausführung des Verf. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 366—73.)

SPIEGEL.

Maurice Piettre, *Über die Nierendurchlässigkeit. Anwendung der Acetonmethode zur Trennung und zum Studium der Eiweißstoffe in der Albuminurie*. Die mehrfach behandelte Acetonmethode (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 737; C. 1926. I. 1828) kann auch zur Differenzierung von im Harn ausgeschiedenen Eiweißkörpern dienen. Der von suspendierten Teilen möglichst befreite Harn wird mit 15%₁₀₀ Essigsäure sehr schwach (gegen empfindliches Lackmuspapier) angesäuert, auf ca. 0° abgekühlt u. unter lebhafter Bewegung mit 1,3—1,4 Voll. ebenso abgekühltem Aceton versetzt. Der schnell sich absetzende flockige Nd. wird nach Dekantieren der klaren Fl. auf Büchnertrichter gesammelt u. nach völligem Absaugen mit wenig dest. W. zusammengebracht. Fl. u. unl. Substanz werden sorgsam vereinigt, auf ein bestimmtes Vol. gebracht, mit Ä. gesätt. u. im Eisschrank verwahrt. In der durch Stehen geklärten Fl. wird durch Unters. an kleinen Proben die für optimale Fällung des Globulins erforderliche Menge Säure ermittelt, die entsprechende Menge dann der Hauptmenge zugefügt, das ausgefallte Globulin mit k. Ä.-haltigem W. gewaschen u. zur Wägung getrocknet oder mit Hilfe von $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lsg. in Lsg. für weitere Unters. gebracht. Die klare, das Albumin in Lsg. enthaltende Fl. wird durch Wiederfällung mit Aceton in der Kälte gereinigt. Globulin u. Albumin besitzen die Eigenschaften der ent-

sprechenden Serumeiweißkörper. — Bei den verschiedenen patholog. Zuständen zeigt sich ein Überschuß des Albumins gegenüber dem nach dem Verhältnis zum Globulin im Serum errechneten Werte. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 97—100. Lab. des Halles Centrales.) SPIEGEL.

A. Contardi und U. Cazzani, *Über den Index von de Myttenaere zur chemischen Bestimmung der Giftigkeit der Arsenobenzole*. DE MYTTENAERE (vgl. Journ. Pharm. et Chim. [8] 2. 417; C. 1926. I. 2026) geht von der Ansicht aus, daß die Ursache abnormer Giftigkeit bei Neosalvarsanpräparaten auf Ggw. von As-Verbb. mit leicht mineralisierbarem As beruhe, die sich in dem mit h. verd. Essigsäure bereiteten Auszuge durch Fällbarkeit mit H_2S zu erkennen gibt. Nach Feststellungen der Vff. verändert die erwähnte Behandlung mit Essigsäure die Neosalvarsane in verschiedenem Grade je nach ihrer Beständigkeit u. nach der Natur der sie begleitenden Salze u. kann der H_2S -Nd. auch durch bei der so bewirkten Zers. in die essigsäure Lsg. übergegangene Arsenikalien bedingt sein, deren Menge von Typ zu Typ wechselt u. hauptsächlich von der Struktur der Neosalvarsan Komponente u. ihrer Konz. in der Lsg. abhängt. Die Methode zeigt ferner tatsächlich giftige Oxydationsprodd., wie das p-Oxy-m-aminophenylarsenoxyd, nicht an. Der Index hat daher keine chem. präzierte Bedeutung. (Boll. Chim. Farm. 65. 513—22. Ist. Sieroterap. Milanese.) SP.

Carlos A. Grau, *Zerstörung der organischen Substanz durch Perhydrol, ihre Anwendung in der Toxikologie*. Unter Bezugnahme auf die gleichlautende Arbeit von MAGNIN (Journ. Pharm. et Chim. [8] 1. 333; C. 1925. I. 2717) führt Vf. mehrere Autoren an, die früher schon H_2O_2 zum gleichen Zweck verwendeten. Er selbst hat im Anschluß daran 1916 das H_2O_2 durch Na-Perborat ersetzt u. dieses seitdem ständig in Verb. mit H_2SO_4 oder HNO_3 verwendet. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 57—58. Buenos Aires, Chem. Büro der Provinz.) SPIEGEL.

Heinrich Gehle, Bremen, *Vorrichtung zum selbständigen Probenehmen von Flüssigkeiten und Bädern, Kühlanlagen usw.* (D. R. P. 433 377 Kl. 421 vom 30/4. 1925, ausg. 2/9. 1926.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken (Erfinder: Gilles Holst), Eindhoven, Holland). *Thermometer*. (D. R. P. 433 168 Kl. 421 vom 7/8. 1924, ausg. 24/8. 1926. Holl. Prior. 20/9. 1923. — C. 1925. I. 738.) KÜHLING.

Kelvinator Corporation, Detroit, Michigan, übert. von: **William C. Dever**, Detroit, *Apparat zur Bestimmung des Wassergehalts von flüssiger schwefliger Säure*, bestehend aus einem Glasbehälter mit Flüssigkeitsspiegellinie u. verjüngtem Unterteil mit einer Skala von etwa $\frac{1}{10000}$ — $\frac{1}{1000}$ des durch die Fl. dargestellten Vol. (A. P. 1 597 513 vom 1/8. 1925, ausg. 24/8. 1926.) KAUSCH.

Kelvinator Corporation, Detroit, Michigan, übert. von: **William C. Dever**, Detroit, *Prüfverfahren für Schwefeldioxyd*. Um den Wassergehalt fl. SO_2 festzustellen, wird eine abgemessene Menge der Fl. bei Zimmertemp. ohne Luftzufuhr verdampft, bis die leicht verdampfenden Stoffe entwichen sind; hierauf mißt man das Vol. der zurückbleibenden Fl., addiert eine gleiche Menge hinzu, die der verflüchtigten Feuchtigkeit entspricht, dividiert die Summe durch die D. des fl. SO_2 u. red. das Resultat auf einen $\%$ -Gehalt der angewendeten Menge. (A. P. 1 597 514 vom 1/8. 1925, ausg. 24/8. 1926.) KAUSCH.

Kelvinator Corporation, Detroit, Michigan, übert. von: **William C. Dever**, Detroit, *Prüfapparat für Gefrierflüssigkeiten*, wie SO_2 . Der zur Best. des Wassergehalts der Fl. vorgeschlagene App. besteht aus einem Glasbehälter mit einer Flüssigkeitsspiegellinie, einem abnehmbaren Deckel für das obere Ende u. einem sich verjüngenden Unterteil mit einer Skala, die direkt den $\%$ -Gehalt des W. angibt. (A. P. 1 597 515 vom 1/8. 1925, ausg. 24/8. 1926.) KAUSCH.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

C. A. Browne, *Eine chronologische Tafel* über die wichtigsten Begebenheiten in der Geschichte der amerikan. chem. Industrie von den frühesten Anfängen der Besiedlung bis zum Ausbruch des Weltkrieges. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 884—92.) KA.

General Petroleum Corporation of California, Los Angeles, übert. von: **Paul W. Prutzman** und **Arnold D. Bennison**, Los Angeles, Calif., *Reinigung von Flüssigkeiten durch Adsorption* mit Hilfe von fein zerteiltem, natürlichem, adsorbierend wirkendem $MgSiO_3$. (A. P. **1 598 254** vom 17/8. 1925, ausg. 31/8. 1926.) KAUSCH.

General Petroleum Corporation of California, Los Angeles, übert. von: **Paul W. Prutzman** und **Arnold D. Bennison**, Los Angeles, Calif., *Reinigen von Flüssigkeiten durch Adsorption* mit Hilfe von $MgSiO_3$, das mit HCl behandelt u. fein zerteilt worden ist. (A. P. **1 598 255** vom 17/8. 1925, ausg. 31/8. 1926.) KAUSCH.

General Petroleum Corporation of California, Los Angeles, übert. von: **Paul W. Prutzman** und **Arnold D. Bennison**, Los Angeles, Calif., *Adsorptionsmittel zum Reinigen von Flüssigkeiten*, bestehend aus mit H_2SO_4 behandelter u. fein zerteilter $MgSiO_3$. (A. P. **1 598 256** vom 17/8. 1925, ausg. 31/8. 1926.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, *Entfernung von Reaktionsprodukten aus Reaktionskammern, die unter Druck stehen*. Man läßt die Reaktionsprodd. in einen Behälter strömen, der mit der Reaktionskammer in Verb. steht u. ständig unter gleichem Druck gehalten wird, u. den man evakuiert, nachdem man ihn von dem Reaktionsbehälter abgeschaltet hat. (F. P. **608 515** vom 30/11. 1925, ausg. 28/7. 1926. D. Prior. 3/12. 1924.) KAUSCH.

Atmospheric Nitrogen Corporation, Syracuse, N. Y., übert. von: **Joseph G. Dely** Syracuse, *Gasreinigung mit Hilfe ammoniakalischer Kupferoxydullösungen*. Das bei der Regeneration dieser Lsgg. entweichende, CO enthaltende Gas wird mit nicht-regenerierter ammoniakal. Cu_2O -Lsg. behandelt u. hierauf mit einer NH_3 absorbierenden Fl. Das Verf. soll besonders bei der Reinigung der zur NH_3 -Synthese verwendeten Gase Verwendung finden. (A. P. **1 597 345** vom 18/8. 1923, ausg. 24/8. 1926.) KA.

Koppers Co., Pittsburgh, V. St. A., *Gasreinigung*. Man behandelt vom H_2S zu befreiende, NH_3 -freie Verbrennungsgase mit einer alkal. Fl., die eine Fl.-Verb. im Suspension enthält, regeneriert diese Fl. durch Belüftung bei $85^\circ F$. u. führt sie von neuem in das Verf. ein. (E. P. **255 140** vom 14/4. 1925, ausg. 12/8. 1926.) KAUSCH.

Koppers Co., Pittsburgh, V. St. A., *Gasreinigung*. Zwecks Befreiung von Gasen von ihrem H_2S -Gehalt werden letztere erst mit einer schwach alkal., eine Metallverb. (pulverisiertes $Fe(OH)_3$) in Suspension enthaltenden Fl. u. dann mit einer konzentrierteren ähnlichen Fl. behandelt. (E. P. **255 141** vom 14/4. 1925, ausg. 12/8. 1926.) KAUSCH.

Koppers Co., Pittsburgh, V. St. A., *Waschen von Gasen*. Zur Befreiung von Gasen von ihrem H_2S -Gehalt verwendet man einen Waschturm, der ein versetzt angeordnetes Füllmaterial u. Kontaktkörper enthält, u. mit Fl. zur Absorption des H_2S berieselt wird. (E. P. **255 142** vom 14/4. 1925, ausg. 12/8. 1926.) KAUSCH.

Koppers Co., Pittsburgh, *Gasreinigung*. Die H_2S enthaltenden Gase werden durch eine Fl. (Na_2CO_3 -Lsg.) geleitet, die einen festen mit H_2S reagierenden Stoff (Fe_2O_3) in Suspension enthält, der durch Oxydation, ohne den gebildeten S zu oxydieren, regeneriert wird. (E. P. **255 143** vom 14/4. 1925, ausg. 12/8. 1926.) KAUSCH.

Koppers Co., Pittsburgh, *Gasreinigung*. Die H_2S enthaltenden Gase (Verbrennungsgase) werden in eine alkal. Fl. (die MgO suspendiert enthält) eingeleitet, die durch Er-

hitzen u. Belüften regeneriert wird. Zur Förderung des Prozesses wird ein Metallchlorid zugesetzt. (E. P. 255 144 vom 14/4. 1925, ausg. 12/8. 1926.) KAUSCH.

Koppers Co., Pittsburgh, V. St. A., *Gasreinigung*. Man wäscht die Gase mit einer wss. Suspension einer metall. Verb. (MgO in MgCl₂-Lsg.), die durch Erhitzen u. Belüften regeneriert wird. Zum Schutze wird der Suspension ein peptisierender Stoff (Glycerin) zugesetzt. (E. P. 255 145 vom 14/4. 1925, ausg. 12/8. 1926.) KAUSCH.

Henri Debregeas, Polen, *Gewinnung flüchtiger, in Gasen enthaltener Flüssigkeiten mittels Kohle*. Hierbei wird ein selbsttätiger App. verwendet, der aus in einem Kreise angeordneten, Absorptionskohle enthaltenden Gefäßen über einem Verteiler besteht, in dem verschiedene Kanäle vorgesehen sind, die mit Zu- u. Ableitungen für die Gase in Verb. stehen. Der Verteiler wird relativ zu den Absorptionsgefäßen bewegt u. tritt auf diese Weise nach u. nach mit jedem Absorptionsgefäß in Verb. (F. P. 608 436 vom 28/12. 1925, ausg. 27/7. 1926.) KAUSCH.

Armand Constant Denis Duchenin, Frankreich, *Gaswaschapparat*, bestehend aus einem wagerechten Behälter mit einer Anzahl Abteile, die von einer Fl. berieselt werden, die unten gesammelt u. durch eine Pumpe oben wieder in den Behälter zurückgeleitet werden. Die Fl. fließt von einem Abteil zum andern im Gegenstrom zu dem zu reinigenden Gase. (F. P. 608 885 vom 31/12. 1925, ausg. 4/8. 1926.) KAUSCH.

Aktiengesellschaft Metrum und Hermann Loosli, Walisellen b. Zürich, *Ab-scheidung fester oder flüssiger Teilchen aus Dämpfen oder Gasen* durch Leiten der letzteren durch ein elektrost. Drehfeld. (Schwz. P. 114 909 vom 4/7. 1925, ausg. 1/5. 1926.) KAUSCH.

Air Reduction Co., New York, übert. von: **C. C. van Nuys**, Cranford, N. J., *Trennen von Gasen durch Verflüssigung*. Ein Gemisch von drei Komponenten (Luft = O₂, N₂ u. Ar) wird in Gas übergeführt, das an einem Komponenten (Ar) reich ist, indem man aus der gewöhnlichen Rektifikationssäule eine Fl. oder ein Gas, das reich an dem Zwischenelement ist, abzieht u. dieses in einer Hilfskolonne rektifiziert unter Erwärmen durch das ganze oder einen Teil des frischen komprimierten u. gekühlten Gasgemisch. (E. P. 255 104 vom 12/7. 1926, Auszug veröff. 15/9. 1926. Prior. 11/7. 1925.) KAUSCH.

Worcester Salt Co., New York, übert. von: **James E. Nash**, Silver Springs, N. Y., *Apparat zum Reinigen von Salz*. Der App. besteht aus einer Eindampfpfanne, die an den Seiten Heizvorr. aufweist, einem Trennapp. mit Entleerungsöffnung am Boden, einer Leitung an der Decke, die zu einem Filter führt u. einer Leitung, die zum Zurückführen der filtrierten Fl. in diese Pfanne dient. (Can. P. 259 849 vom 22/4. 1925, ausg. 13/4. 1926.) KAUSCH.

William Donald & Co., übert. von: **William Donald**, Glasgow, *Trocknen, Destillieren und Verdampfen*. Man erhitzt die zu trocknenden Stoffe in einem geschlossenen, horizontalen Kessel, mit dem ein Heizsystem verbunden ist, durch das der Kessel in seiner Länge gleichmäßig erhitzt wird. (Can. P. 259 998 vom 29/1. 1925, ausg. 20/4. 1926.) KAUSCH.

C. van Vollenhoven, Nijmegen, Holland, *Verdampfen von Flüssigkeiten*. Fll. wie ammoniakal. Laugen, zu denen man H₂SO₄ zugesetzt hat, werden konz. oder verdampft, indem man sie fein zerteiltem Zustande mit Gasen (wie Ofenabgase oder chem. akt. Gase) bei genügend hoher Temp. (zur Verjagung aller flüchtigen Verunreinigungen) in Berührung bringt. (E. P. 255 111 vom 12/7. 1926, Auszug veröff. 15/9. 1926. Prior. 11/7. 1925.) KAUSCH.

III. Elektrotechnik.

M. Luckiesh, *Ein halbes Jahrhundert künstliche Beleuchtung*. Kurzer Überblick über die Entw., besonders der elektr. Beleuchtung. (Ind. and Engin. Chem. 18. 920 bis 922.) KANGRO.

W. Urbanus, *Die Herstellung künstlicher Dielektrica*. Kurze Übersicht. (Metallbörse 16. 1929—30. 1961—62. 2020.) BEHRLE.

Koholyt A.-G., Berlin, übert. von: **Ernst Schlumberger**, Berlin-Lichterfelde, *Elektrolytische Zersetzung von Alkalichloriden*. Man verwendet hierbei hohle Kohlen- oder Graphitanoden, durch deren Poren oder Öffnungen man den Elektrolyten in die Zelle einführt. (A. P. 1 598 018 vom 17/9. 1925, ausg. 31/8. 1926.) KAUSCH.

M. Speichert, Berlin-Tempelhof, übert. von: **F. Vogel**, Berlin-Lankwitz, *Elektrolytisches Verfahren*. Abfallmetall von Bleischmelzen, welches Pb, Sn u. Cu, Sb, As o. dgl. enthält, wird gegen Kathoden aus reinem Pb als Anode geschaltet u. ein Elektrolyt benutzt, welcher Pb u. Sn, aber nicht die anderen Metalle löst, zweckmäßige eine Lsg. von PbCO₃ oder eine elektrolyt. erzeugte Lsg. von reinem, metall. Pb in H₂SiF₆. Auch saure Lsgg. Pb(ClO₄)₂ sind brauchbar, aber nicht empfehlenswert, weil sie Explosionen veranlassen können. Elektrolysiert wird bei 30—40°, mit 0,7—0,8 oder mehr V u. 100—300, vorzugsweise 150 Amp. je qm Elektrodenfläche. Auf der Kathode scheidet sich eine Legierung von Pb u. Sn ab. (E. P. 253 908 vom 14/6. 1926. Auszug veröff. 18/8. 1926. Prior. 17/6. 1925.) KÜHLING.

Jean Billiter und Siemens & Halske A.-G., Deutschland, *Filterdiaphragma für elektrolytische Zwecke*. Das Diaphragma besteht aus einem faserigen, mit einem stabilen Füllmittel (CaF₂ oder Steatit) durch ein Bindemittel (Mg[CH₃COO]₂, Titanoxalat oder Al₃[CHCOO]₃) innig verbundenem Stoff (Asbest). (F. P. 608 309 vom 22/12. 1925, ausg. 24/7. 1926. D. Prior. 23/12. 1924.) KAUSCH.

Felten & Guilleaume Carlswerk A.-G., Köln-Mühlheim, *Kabelpapier und Verfahren zu seiner Herstellung*. Als Isolation für Hochspannungskabel mit getränkter Papierisolation dient ein Papier, bei dessen Herst. der größte Teil der Fasern, also mehr als 50% derselben, ganz schmierig gemahlen ist. Derartige Papiere sind im Handel unter der Bezeichnung Pergaminpapiere erhältlich, zeichnen sich durch einen hohen Cellulosegehalt in der Raumeinheit aus u. besitzen eine hohe Durchschlagsfestigkeit. (Oe. P. 103 613 vom 16/3. 1925, ausg. 25/6. 1926.) OELKER.

Soc. chimique de la Drôme, Frankreich, *Magnetisierbare Stoffe enthaltende Isoliermittel*. Fe, Fe₃O₄ o. dgl. in kolloidaler Verteilung wird Lacken, Harzen, Kunstharzen u. dgl. beigefügt oder in ihrem Innern aus Eisensalzen o. dgl. erzeugt. (F. P. 607 283 vom 13/3. 1925, ausg. 29/6. 1926.) KÜHLING.

Vereinigte Glühlampen und Elektrizitäts-A.-G., Ujpest, *Einzelkristalle aus schwerschmelzbaren Metallen, wie Wolfram*. Das sorgfältig gereinigte Metalloxyd, besonders Th(NO₃)₄ enthaltendes WO₃ wird im Wasserstoffstrom durch Zonen verschiedener Hitzegrade, z. B. von 700, 750, 810, 880 u. 950° geführt u. in jeder Zone eine Zeit lang belassen. Das entstehende Metallpulver besitzt verschiedene Korngröße. Dieses Pulver wird in üblicher Weise zu Stäben gepreßt, bei etwa 1000° vor- u. dann bei einer Temp., welche 85% der Schmelztemp. des Metalls entspricht, fertig gesintert. Dabei entstehen innerhalb weniger Minuten Einzelkristalle, welche sich auch in der Kälte glatt zu schraubenförmigen Drähten ziehen lassen, die besonders für Entladungsröhren brauchbar sind. (Oe. P. 103 904 vom 31/12. 1924, ausg. 10/8. 1926.) KÜHLING.

Automatic Telephone Mfg. Co., England, *Galvanisches Element*. Ein Becher aus weichem Stahl ist durch eine Bakelitplatte verschlossen, an der die beiden, aus dünnen gelochten Platten aus weichem Stahl bestehenden Elektroden befestigt sind. Die Elektroden sind durch ein geeignetes Zwischenglied voneinander isoliert u. tauchen in eine als Elektrolyt dienende gesätt., reines KOH u. A. enthaltende Lsg. Die gebildeten Gase entweichen durch ein Rückverschlußventil. (F. P. 607 084 vom 27/11. 1925, ausg. 25/6. 1926. E. Prior. 4/12. 1924.) KÜHLING.

Comp. Générale d'Électricité, Frankreich, *Elektrolyt für Sammler*. Sulfate der Alkalimetalle, des Mg, Al oder Zn, bzw. Doppelsalze dieser Metalle werden in erwärmter

H₂SO₄ der für Sammler üblichen Konz. gel. u. die Lsg. abgekühlt, wobei sich ein Teil der gel. Salze in Form kleiner Krystalle abscheidet u. die M. leimartige oder breiförmige Beschaffenheit annimmt. Will man mit stärkeren Strömen arbeiten, so stellt man leimartige MM. her, um den inneren Widerstand des Sammlers nicht zu sehr zu verstärken. (F. P. 607 735 vom 23/10. 1925, ausg. 7/7. 1926. D. Prior. 21/12. 1924.) KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

K. Thumm, *Die chemische Wasserstatistik der deutschen Gemeinden und ihre Ergebnisse*. Eine von der Landesanstalt für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene im Einvernehmen mit dem Deutschen Verein von Gas- u. Wasserfachmännern neu bearbeitete chem. Wasserstatistik umfaßt die Wasserbeschaffenheit von rund 700 Gemeinden mit etwa 1100 Wassergewinnungsstellen. Die noch zu erwartende ausführliche Darst. wird über rund 10000 Einzelwerte Aufschluß geben. Vorliegende Arbeit gibt die wichtigsten Schlußfolgerungen; die chem. Analysenwerte haben sich darnach für die hygien., techn. u. volkswirtschaftliche Seite der Wasserversorgung u. Wasserbeurteilung als bedeutsam erwiesen. — An der Diskussion beteiligten sich VOLLMAR, BUNTE, FEILITZSCH, PFEIFFER, WENGER u. THUMM. (Gas- u. Wasserfach 69. 753—60. Berlin-Dahlem, Landesanstalt f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) SPLITTGERBER.

Robert Spurr Weston, *Die Wasserversorgung und Kanalisation in den letzten 50 Jahren*. Kurzer Überblick über die Entw. (Ind. and Engin. Chem. 18. 899 bis 901.) KANGRO.

Kurt Illig, *Elektroosmotische Verfahren in der Technik*. Vf. berichtet über die von Graf B. v. SCHWERIN in die Technik eingeführten Verf. der *Elektroosmose*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 9. 741 [1903]; FOERSTER, Ztschr. f. Elektrochem. 23. 126 [1917].) 1. Elektroosmot. W.-Reinigung. Nach den Patenten der Elektro-Osmose-A.-G. (D. R. P. 383 666, 394 360, 395 752; C. 1924. I. 228. II. 524. 1123.) wird W. in einem durch geeignete Diaphragmen in drei Kammern geteilten App. dadurch entsalzen, daß an die in den Seitenräumen befindlichen Elektroden ein elektr. Gleichstrom angelegt wird, wodurch aus dem im Mittelraum befindlichen Rohw. die in ihre sauren bzw. alkal. Bestandteile zerlegten Salze nach den Seitenräumen abwandern. Gleichzeitig wird das W. durch dieses Verf. von Keimen befreit. Es wird die techn. Apparatur beschrieben, bei der die genannten Dreizellenapp. filterpressenartig aneinander gereiht sind u. das W. in kontinuierlichem Durchfluß entsalzen wird. Mit Vorteil wird das aus den Kathodenräumen abfließende Spülwasser an Stelle von Rohw. zur weiteren Reinigung verwendet, weil es durch Abscheidung von CaOH bereits weitgehend entcarbonisiert ist. — Die zur Verwendung kommenden Diaphragmen müssen für W. u. die sekundären Anoden u. Kathodenprodd. undurchlässig, für Ionen im Potential durchlässig sein u. außerdem noch spezif. kathod. bzw. anod. Eigenschaften besitzen. — Leistung u. Strombedarf richten sich nach dem Salzgehalt des zu reinigenden W., doch ergibt sich bei n. Verhältnissen eine bedeutende Ersparnis (25—90%) gegenüber der Destillation mit Kohle oder Gasfeuerung. Selbstverständlich kann mit diesem Verf. das W. auch nur teilweise entsalzen, also hartes W. weich gemacht werden, wie es Brauereien, Brennereien, Lackfabriken usw. benötigen. Die Kosten für teilweise Entsatzung sind naturgemäß noch geringer. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1085—93. Berlin.) LASCH.

Shu Oikawa, *Studien über die Wasserreinigung*. IV. Mitt. *Die Adsorption von Neutralsalzen durch Kambaraerde*. Bei der weiter verfolgten Adsorptionswrkg. der Kambaraerde (Journ. Biochemistry 5. 49; C. 1925. II. 1552) zeigte sich, daß Neutralsalze eine eigentümliche Rolle spielen. Bei der Filtration von Neutralsalzen allein wurde das Filtrat merklich angesäuert; bei der Filtration von gemischten Lsgg. von Säuren u. Salzen wurde die Adsorption der Salze stark zurückgedrängt, umgekehrt

wurde die Adsorption der Säure beim Zusatz der Neutralsalze verstärkt. (Journ. Biochemistry 6. 117—28. Niigata [Japan], Hyg.-bakteriol. Inst. d. Med. Akad.) SPL.

G. Ornstein, *Erfahrungen mit dem Chlorgasverfahren in der Wasser- und Abwasserbehandlung.* (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1035—37. — C. 1926. II. 629.) JUNG.

Armand Clause, *Die Behandlung der sauren Abfallwässer in metallurgischen Betrieben.* Vf. erörtert die Aufarbeitung der Beizwässer u. gibt eine Skizze einer Eindampfanlage. (Rev. chimie ind. 35. 237—40.) JUNG.

H. Bach, *Phenolhaltige Abwässer und ihre Reinigungsmöglichkeit.* Vortrag über die Unschädlichmachung phenolhaltiger Abwässer der Nebenproduktanlagen von Kokereien, Gaswerken, Braunkohlenschwelereien, Braunkohlengasgeneratoren, Holzdestillationen usw. In phenolhaltigem W. nehmen Fische einen intensiven Carbolgeschmack an u. bei der Behandlung des W. mit Cl zur Verwendung als Trinkwasser rufen die entstehenden Chlorphenole einen unerträglichen Geschmack auch in geringen Spuren hervor. Die Verwendung des Abwassers der Abtreibeapp. bei der NH₃-Gewinnung, um das es sich handelt, zur Kokslösche ist aus Gründen der Arbeiterhygiene bei uns nicht ausführbar. Man kann das Phenol mit Bzl. extrahieren, das phenolhaltige Bzl. entweder mit NaOH waschen oder abdestillieren. Die biolog. Reinigung bezweckt das Verf. von FOWLER (vgl. FOWLER, ARDERN u. LOCKETT, Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 471; C. 1912. II. 459), dessen Leistungsfähigkeit durch das „Emscherfilter“ mit Intensivbelüftung (BACH, D. R. P. 426422; C. 1926. I. 3268) etwa 10-fach erhöht worden ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1093—98. Essen.) JUNG.

Reinaldo Vanossi, *Notiz über die Bestimmung des Ammoniaks in Wässern.* Vergleichende Übersicht über die Methoden der NH₃-Best. u. ihre Anwendung bei der Unters. der verschiedenen Wassersorten. (Revista Facultad Ciencias Quimicas. Univ. Nac. de La Plata 2. I. 7—23. 1923.) R. K. MÜLLER.

W. Steffens, *Zur Methodik der Jodbestimmung in Trinkwasser.* Vf. berichtet über die vergleichende Prüfung der Verf. zur Best. kleiner Mengen J. Der Vorteil des Verf. nach ELDRIDGE (amerikan. Journ. f. öffentl. Gesundheitspflege 1924) besteht darin, daß bei Vornahme der Oxydation mit KMnO₄ das Wegglühen der organ. Substanz unnötig ist. Bei der colorimetr. Ermittlung ist das Arbeiten mit kleineren Fl.-Mengen (vgl. FELENBERG, Biochem. Ztschr. 139. 371; C. 1923. III. 986) zweckmäßiger. Bei Ggw. verhältnismäßig großer J-Mengen u. Abwesenheit von Br bedeutet das Verf. von ELDRIDGE eine Vereinfachung. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1098—1100. Bautzen.) JUNG.

V. Anorganische Industrie.

Wolf J. Müller, *Zur Schwefelsäurestatistik.* Nachträgliche Bemerkung zu der Statistik der deutschen H₂SO₄-Produktion (vgl. S. 286). In ihr sind für die Jahre 1913 u. 1918 die Zahlen für den damaligen Umfang des Reiches u. für den Umfang des Reiches ohne Elsaß-Lothringen, Polnisch-Posen, Saargebiet, Danzig u. Memel angeführt. Vf. teilt eine neue Tabelle mit, in der auch das Ausschneiden Oberschlesiens berücksichtigt ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1100—01. Leverkusen.) JUNG.

Max Haas, *Silicide.* Bericht über die Darstellungsmethoden u. die Anwendungsmöglichkeiten der Silicide. (Metall u. Erz 23. 500—502. Aachen.) ENSZLIN.

Kuno Wolf, *Über Silica-Gel.* Vf. hebt zunächst hervor, daß ein zwingender Grund die fremdsprachliche Bezeichnung „Silicagel“ für Kieselsäuregel zu benutzen, nicht vorliegt. So wie die techn. Anwendung des Kieselsäuregels sich entwickelt hat, scheint es zweckmäßiger das Wort Silicagel nur für das von der Silicagel-Co., Baltimore in den Handel gebrachte Prod. zu benutzen, um von vornherein eine Verwechslungsgefahr auszuschließen. Hinsichtlich der Verwendungszwecke von Kieselsäuregel wird folgendes hervorgehoben. Jedes Adsorptionsmittel wirkt in einem bestimmten Anwendungsgebiet, verglichen mit anderen Adsorptionsmitteln, am besten. Gegenüber dieser

ausgesprochen selektiven Eigenschaft treten die anderen Eigenschaften zurück. Wird das Gesamtanwendungsgebiet der Adsorptionsmittel als Kreisfläche dargestellt, so hat jedes Adsorptionsmittel eine Anzahl von Sektoren, von denen nur der der ausgesprochen selektiven Eigenschaft entsprechende Sektor für sich allein in Erscheinung tritt, während die übrigen Sektoren von denen anderer Adsorptionsmitteln, wie akt. Kohle, Bleicherden, teilweise oder ganz überdeckt werden. In letzterem Falle steht man vor der Aufgabe, eine Auswahl aus den in Frage kommenden Adsorptionsmitteln zu treffen. Für diese Auswahl ist der Kostenpunkt, nicht aber der Kilopreis des Adsorptionsmittels ausschlaggebend. Schließlich wird auf das durch D. R. P. 432 418 (vgl. PRAETORIUS u. WOLF, S. 1682) geschützte Verf. zur Herst. von geformtem Kieselsäuregel hingewiesen, das von der Deutschen Kolloid A.-G. Hamburg, verwertet wird. Das hiernach gewonnene Kieselsäuregel läßt sich einerseits in allen gewünschten Körnungen herstellen u. andererseits auf der Kelmühle in ein hochvoluminöses Prod. überführen. Infolge der vereinfachten Apparatur u. Arbeitsweise ist dieses Kieselsäuregel billiger als Silicagel (Baltimore). Das gefällte Gel läßt sich in wenigen Stdn. auf jeden gewünschten Entsalzungsgrad auswaschen. (Metall u. Erz 23. 472—73. Charlottenburg.)

K. WOLF.

W. Hirschel, Die Fabrikation von Schwefelbarium. Vf. erörtert die Herst. von BaS u. beschreibt das Arbeiten mit dem vom Vf. nach den Grundsätzen seiner Lithoponecalcinationsöfen konstruierten Ofen mit angebauten Gaserzeugern für natürlichen Zug mit Rekuperator. (Chem.-Ztg. 50. 692—93. Bussum, Holland.) JUNG.

Th. Goldschmidt A.-G., Deutschland, Schwefelraffinierung. Man erhitzt geschmolzenen, unreinen S vor dem Filtrieren auf eine Temp., bei der die darin enthaltenen organ. Substanzen verkohlen. (F. P. 608 930 vom 4/1. 1926, ausg. 5/8. 1926. D. Prior. 17/1. 1925.)

KAUSCH.

Arthur A. Vineyard, Woodriver, Ill., Apparatur zum Konzentrieren von Schwefelsäure. Sie besteht aus einem Säurerhitzer, einer Rührkammer, in die die H₂SO₄ vom Erhitzer fließt, einem Kondensator zur Verdichtung der in der Rührkammer gebildeten Gase u. Dämpfe, einem zweiten Erhitzer, in den die H₂SO₄ aus der Rührkammer fließt u. einer Reihe von Konzentrationsgefäßen mit Dampfauslässen, die nach dem Kondensator führen. (A. P. 1 596 907 vom 9/9. 1925, ausg. 24/8. 1924.)

KAUSCH.

Soc. d'Études Minières et Industrielles, Paris, Ammoniaksynthese. Die Mischung von N₂ u. H₂ wird bei niederem, auch gewöhnlichem Druck u. Temp. von wenigstens 500° über eine Mischung von metall. Fe, Ni, Co, W, Mo oder Gemischen dieser Metalle, Lithiumnitrid oder -amid u. MgO oder CaO bzw. Gemischen von beiden geleitet. (E. P. 253 540 vom 31/12. 1925, Auszug veröff. 18/8. 1926. Prior. 8/1. 1925.) KÜ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: Carl Eyer und Robert Griessbach, Ludwigshafen a. Rh.), Herstellung von Kalksalpeter in fester Form. (D. R. P. 431 765 Kl. 16 vom 14/2. 1925, ausg. 16/7. 1926. Zus. zu D. R. P. 429 477; C. 1926. II. 811. — C. 1926. I. 2035 (F. P. 599 487).)

KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., Wasserfreie Phosphorsäure. Man verbrennt P oder solchen enthaltende Gasgemenge mit durch im Verf. hergestelltes P₂O₅ (H₃PO₄) getrockneter Luft u. benutzt die Verbrennungswärme zur Dampferzeugung o. dgl. (F. P. 608 743 vom 21/12. 1925, ausg. 2/8. 1926. D. Prior. 30/12. 1924.)

KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., Phosphorsäure. Bei der Herst. von H₃PO₄ durch Verbrennen von P oder solchen enthaltenden Gasgemischen berrieselt man die Wände der Verbrennungskammer mit einer Lsg. von H₃PO₄. (F. P. 609 100 vom 11/1. 1926, ausg. 7/8. 1926. D. Prior. 17/1. 1925.)

KAUSCH.

Harry E. La Bour, Homewood, Illinois, Konzentrieren und Reinigen von Phosphorsäure. Rohe aus Phosphatgesteinen gewonnene, verd. H₃PO₄, die Fe, Al₂O₃, F u. organ.

Stoffe enthält, wird in der Wärme mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ behandelt, hierauf werden die Ndd. ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ u. $\text{Al}(\text{OH})_3$) abfiltriert. Die abfließende Fl. ist eine schwache $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Lsg., wird mit überschüssiger H_2SO_4 behandelt, das gefällte CaSO_4 wird abgeschieden, u. die verd. Säure wird eingedampft bei einer unter dem Kp. liegenden Temp. auf h. Flächen. (A. P. 1 597 984 vom 13/9. 1923, ausg. 31/8. 1926.) KAUSCH.

Complex Ores Recoveries Co., Denver, Colorado, übert. von: **Melville F. Coolbaugh** und **John Burns Read**, Golden, Colorado, *Behandeln von Arsen- und Antimonverbindungen in Erzen*. Die Erze werden geröstet in Ggw. von O_2 u. die Röstprodd. mit den Erzen im Gleichstrom geführt, um Arsenate u. Antimonate zu bilden. Man kann auch Metalloxyde mit den flüchtigen As- u. Sb-Oxyden in Berührung bringen. (A. P. 1 597 018 vom 4/3. 1922, ausg. 24/8. 1926.) KAUSCH.

United States Processes, Inc., New York, übert. von: **William E. Stokes**, Rockville, Centa, N. Y., *Gewinnung von Vanadin aus seinen Erzen und Lösungen*. Man gibt ein Pb-Salz zu einer Vd-Erzlaugung, enthaltend eine l. Vd-Verb., trennt das gefällte Pb-Vanadat ab, zers. letzteres durch Säure in einer Salzlsg., in der das Pb-Salz unl. ist, u. fällt aus der Lsg. Vd_2O_3 . (A. P. 1 597 216 vom 19/1. 1921, ausg. 24/8. 1926.) KAUSCH.

Algemeene Norit Maatschappij, Amsterdam, *Hochaktive Kohle*. Man führt die Aktivierung der aus organ. Stoffen erhaltenen Kohle bis man zu beinahe reinem C gelangt, nachdem man so vollständig wie möglich die Kohlenstoffverb. aus der rohen Kohle entfernt hat. (F. P. 608 730 vom 15/12. 1925, ausg. 2/8. 1926. Holl. Prior. 11/5. 1925.) KAUSCH.

Canada Carbide Co., Ltd., Montreal, übert. von: **Stuart A. Wisdom**, Shawinigan Falls, Quebec, Canada, *Ruß*. Man erhitzt einen Strom von C_2H_2 u. einem oxyd. Gas, das aber nur in solcher Menge vorhanden ist, daß es zu einer völligen Verbrennung des C_2H_2 nicht ausreicht, auf die Dissoziationstemp. des C_2H_2 . (Can. P. 260 226 vom 13/8. 1923, ausg. 27/4. 1926.) KAUSCH.

Jay J. Jakowsky, Los Angeles, Californ., *Ruß, ungesättigte Gase und Wasserstoff*. Man führt eine KW-stoffverb. in eine Erhitzungszone, die eine Zers. der Verb. in C u. H_2 herbeiführt, umgibt die Nachbarschaft der Zone mit einer Kühlfl. u. zieht den C u. H_2 aus der Erhitzungszone ab. (A. P. 1 597 277 vom 10/11. 1922, ausg. 24/8. 1926.) KAUSCH.

Turbize Artificial Silk Co. of America, V. St. A., *Alkalisulphhydrate*. Man leitet H_2S in eine Suspension von $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ in einer Alkalicarbonatlsg. u. trennt das gebildete CaCO_3 ab. (F. P. 609 145 vom 13/10. 1924, ausg. 9/8. 1926. A. Prior. 17/3. 1924.) KAUSCH.

James Brookes Beveridge, Richmond, Virginia, *Bisulfit*. CaO-MgO -Gemische werden mit SO_2 in Ggw. von W. behandelt u. die erhaltene Bisulfitlsg. wird mit einer hinreichenden Menge Na_2SO_4 versetzt, um alle Ca-Ionen zu fällen als CaSO_4 ; dabei bildet sich eine Lsg. von NaHSO_3 u. $\text{MgH}_2(\text{SO}_3)_2$, die von dem gefällten CaSO_4 getrennt wird. (Can. P. 259 884 vom 9/4. 1925, ausg. 20/4. 1926.) KAUSCH.

Brown Co., übert. von: **George Alvin Richter**, Berlin, New Hampshire, *Sulfat*. Alkalikochablauge, die NaOH enthält, wird eingedampft, die Na-Verbb. werden in einer red. Atmosphäre geschmolzen u. in einer wss. Lsg. gewonnen; die sauren Kochlaugen, die Na-Salze enthalten, werden konz., dann mit einem Teil der zuerst erhaltenen, alkal. Lsg. neutralisiert, die Na-Verbb. der neutralisierten Lsg. werden in einer oxyd. Atmosphäre geschmolzen u. dann in einer wss. Lsg. gewonnen, die man mit SO_2 ansäuert u. schließlich zum Kochen von Rohcellulose enthaltenden Stoffen verwendet. (Can. P. 259 984 vom 19/4. 1924, ausg. 20/4. 1926.) KAUSCH.

Arthur Lambert, V. St. A., *Alkali- oder Erdalkalisalze*. Man führt doppelte Umsetzung zwischen unreinen Alkali- u. Erdalkalisalzen oder deren Komplexsalzen herbei in Ggw. anderer Verbb., u. trennt das Prod. der doppelten Umsetzung von der restlichen M., z. B. wird *Sylvin* ($\text{KCl} + \text{NaCl}$) u. ebenso *Caliche* ($\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$) getrennt gel.,

dann werden die Lsgg. gemischt u. konz. Man erhält KNO₃-Krystalle, die von der Fl. getrennt werden. (F. P. 608 710 vom 25/11. 1925, ausg. 2/8. 1926. A. Priorr. 28/11. 1924 u. 24/9. 1925.) KAUSCH.

G. Richardson, New York, *Bariumsulfid*. BaSO₄ wird mit einem Reduktionsmittel in einer besonders von N₂ u. O₂ freien Atm. erhitzt. (E. P. 255 167 vom 20/4. 1925, ausg. 12/8. 1926.) KAUSCH.

Metal & Thermit Corporation, Carteret, N. J., übert. von: William T. Little, Elizabeth, N. J., *Zinnchlorür*. Man red. eine SnCl₄-Lsg. in der Kathodenabteilung einer geteilten elektrol. Zelle bei 70—85° unter Bedingungen, die die B. von Sn ausschließen. (A. P. 1 597 653 vom 12/1. 1925, ausg. 24/8. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Chromate aus Chrommineralien* Man oxydiert die mit Alkali (Ca[OH]₂ u. Na₂CO₃) vermischten u. in dünner Schicht ausgebreiteten Mineralien mit oxydierenden Gasen (oxydierende Verbrennungsgase). (F. P. 608 928 vom 4/1. 1926, ausg. 5/8. 1926.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Ross C. Purdy, *Der Einfluß der Chemie auf die Keramik*. Allgemeine Bemerkungen über das Thema. (Ind. and Engin. Chem. 18. 952—53.) KANGRO.

J. H. Ch. Quelle, *Ein Verfahren zur kathodischen Bestäubung von Quarzfäden*. Vf. beschreibt eine Methode zum Schießen kleiner Quarzfäden, diese mit Au oder Ag zu bestäuben u. zu löten. Ferner wird die Einrichtung eines App. zwecks automat. Regelung der Ruheperioden beschrieben u. eine Methode zur Widerstandsmessung der Fäden angegeben. (Physica 6. 249—57. Amsterdam, Univ.) K. WOLF.

Richard K. Meade, *Die Portland-Zementindustrie*. Kurzer Überblick über die Entw. der Theorie u. Praxis der Portlandzementfabrikation. (Ind. and Engin. Chem. 18. 910—13.) KANGRO.

Albrecht von Skopnik, *Fortschrittsbericht über den bituminösen Straßenbau*. Für Straßenteerung kommen bei uns in Betracht: 1. Naturasphalt, 2. Erdölrückstände (Erdölasphalt), 3. präparierte Steinkohlenteere. Braunkohlenteer ist ungeeignet. 1. u. 2. müssen zum größten Teile eingeführt werden. Aus Steinkohlenteer müssen entfernt werden: W., NH₃, Leichtöl, Mittelöl, Naphthalin, Anthracen u. Phenole. Vf. gibt 2 Beispiele guter Zus. Am besten eignen sich Kokereiteere. Beim Lagern des geteernten Gesteins findet teilweise Umwandlung in harzartige Körper statt, von denen die in Bzl. unll. ebenso wie hoher C-Gehalt ungünstig wirken. — Von Gesteinen eignen sich gut Porphyry, Hochofenschlacke (besonders Bleischlacke), weniger gut Granit (hitzeempfindlich), Basalt, Grauwacke u. Diabase. In der chem. Zus. ist das Verhältnis CaO: SiO₂ wichtig. Ungünstig sind CaO-Gehalte von 5—6% u. 15—20%. — Vf. bespricht folgende neueren Straßenbauverf.: 1. Oberflächenbehandlung, 2. Teppichbelag, 3. Heizeinbau (Innentränkung), 4. Kalteinbau, 5. Bitumenemulsionen. Für das letzte Verf. sind verschiedene Präparate im Handel (Kiton, Magnon, Bitumul, Colas u. a.), die das Bitumen mittels Seifen, seifenartigen Prodd. oder Ton in etwa 50% W. suspendiert halten. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1059—61. Castrop-Rauxel.) R. K. MÜLLER.

Herbert O. Keay, Grand'Mere, Quebec, Canada, *Schleifmittel*, bestehend aus feinem Sand, Phenol-Formaldehydharz, einem Furfurallösungsm. u. A. Das Gemisch wird zu einer Paste verknetet. (Can. P. 260 384 vom 6/8. 1925, ausg. 4/5. 1926.) KAU.

Rudolf Hertog, Deutschland, *Behandlung von Gläsern*. Zur Herst. von Automobilaternen o. dgl. dienende Gläser werden mit der Mischung eines kieselsäurereichen Gesteinsmehls, vorzugsweise Quarzmehl, u. einem leichter schm. Bindemittel, wie Flußspat, bestäubt, u. das Ganze in einem Muffelofen auf etwa 600° erhitzt. Dabei

erweicht das Glas u. das Bindemittel, das kieselsäurereiche Gesteinsmehl bleibt unverändert, haftet aber fest an dem Glase, welches dadurch seine Eigenschaft, stark blendendes Licht auszusenden, verliert. (F. P. 608 026 vom 16/12. 1925, ausg. 13/7. 1926.)

KÜHLING.

Henry Spencer Spackman, V. St. A., *Schmelzzement*. Mischungen von Bauxit oder anderen, als Säuren wirkenden Stoffen, wie Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 oder TiO_2 , mit der annähernd äquivalenten Menge CaO werden in einem geeigneten, z. B. Drehrohrofen, in einer oxydierenden Atm. zusammenschmolzen u. nach dem Erstarren der Schmelze gepulvert. Die Erzeugnisse sind durch Schnelligkeit des Abbindens u. Bindekraft ausgezeichnet. (F. P. 607 577 vom 8/12. 1925, ausg. 5/7. 1926. A. Prior. 17/12. 1924.)

KÜHLING.

Edwin C. Eckel, Washington, V. St. A., *Schmelzzemente und Ferrosilicium*. Mischungen von Eisenerz, Kalk, kieselsäureichem Bauxit oder aluminiumreichem Ton u. soviel Kohle, als zur Red. des Fe_2O_3 u. der gewünschten Menge SiO_2 ausreicht, werden im Hoch- oder elektr. Ofen geschmolzen, wobei neben Schmelzzement Ferrosilicium entsteht. CaO u. Al_2O_3 sollen in Verhältnis 5 CaO : 3 Al_2O_3 , C in solcher Menge vorhanden sein, daß der Schmelzzement nicht mehr als 5% FeO u. 15% SiO_2 enthält. (A. P. 1 591 662 vom 31/3. 1926, ausg. 6/7. 1926.)

KÜHLING.

Scheidhauer & Giessing A.-G., Bonn, *Feuerfeste Ziegel*. Mittels Alkali verflüssigter Ton wird mit gemahlener Schamotte gemischt, die Mischung geformt u. gebrannt. Wird bei höheren Temp. als üblich, z. B. Segerkegel 14 oder höher, gebrannt, wenig Ton verwendet u. unter hohem Druck geformt, so werden Erzeugnisse erhalten, welche ohne vorheriges Brennen zum Ofenbau dienen können. (E. P. 253 947 vom 22/6. 1926. Auszug veröff. 18/8. 1926. Prior. 22/6. 1925.)

KÜHLING.

Michelin et Co., Frankreich, *Künstliche Lavasteine*. Vulkan. Gestein wird gemahlen, mit geeigneter Maschenweite gesiebt, mit etwa 15% Wasserglas gemischt, unter Druck zu Stücken geformt, an freier Luft bei gewöhnlicher Temp. oder im geschlossenen Behälter bei 40—50° getrocknet u. schließlich bei 800—900° geglüht. In einzelnen Fällen kann man auf das Glühen verzichten. (F. P. 608 109 vom 19/12. 1925, ausg. 21/7. 1926.)

KÜHLING.

C. E. Kraus, New York, *Bindemittel*. 12 oder mehr % Al_2O_3 enthaltende Stoffe, wie Ton, Alunit, Bentonit, Bauxit, Schlacke u. dgl. werden erhitzt, aber nur soweit, daß nicht das gesamte chem. gebundene W. entweicht, mit Stoffen, wie Kalkstein, Hochofenschlacke, CaO , Portlandzement usw. gemischt, welche alkal. Erden enthalten u. die Mischung mit H_2SO_4 digeriert. Die Erzeugnisse werden mit weiteren Mengen alkal. Erden versetzt u. gebrannt. (E. P. 253 929 vom 17/6. 1926, Auszug veröff. 18/8. 1926. Prior. 18/6. 1925.)

KÜHLING.

H. Scheidemandel und J. Scheidemandel, München, *Herstellung von Wärmeisolatoren*. Lsgg. von CaO u. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ werden gemischt. Die Temp. der Mischung wird den gewünschten Eigenschaften des Prod. angepaßt. Füllmittel, wie Kieselgur u. Versteifungsmittel, wie Gips, Wasserglas oder kieselfluorwasserstoffsäure Salze können zugesetzt werden. An Stelle von CaO kann BaO , an Stelle von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kann FeSO_4 oder MgSO_4 angewendet werden. (E. P. 253 919 vom 17/6. 1926, Auszug veröff. 18/8. 1926. Prior. 18/6. 1925.)

KÜHLING.

Dynamidon-Werk Engelhorn & Co. G. m. b. H., Mannheim-Waldhof, *Hochfeuerfeste Magnesitmassen*. Flußmittelfreie Magnesite werden kaust. gebrannt, gegebenenfalls hydratisiert, so fein vermahlen, daß sie nahezu vollständig durch ein 5000-Maschensieb laufen, brikettiert u. bei Temp. unterhalb 1700° gesintert. Die Erzeugnisse werden zerkleinert, gemahlen, gesiebt u. unter Zusatz von 5—10% ungesinterten Pulvers u. gegebenenfalls Ton, Stärke, Teer o. dgl. geformt, gepreßt u. zu Steinen verarbeitet. (Oe. P. 103 718 vom 29/8. 1924, ausg. 10/7. 1926. D. Prior. 14/9. 1923.)

KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

O. Nolte, *Wilhelm August Lampadius, ein vergessener Agrikulturchemiker*. Die vom Vf. gegebene Übersicht über das 1833 von LAMPADIUS veröffentlichte Werk „Die Lehre von den mineral. Düngemitteln“ zeigt, daß die Agrikulturchemiker u. Landwirte vor LIEBIG auf erheblich höherer Stufe standen, als wir auf Grund der Urteile Liebigs anzunehmen geneigt sind. Die Bedeutung des K_2O , des P_2O_5 , des N, des CaO , der SiO_2 für das Pflanzenwachstum ist danach nicht erstmalig von LIEBIG bezw. von späteren Forschern erkannt u. ausgesprochen worden. (Ernährung d. Pflanze 22. 202—06. 213—17.) TRÉNEL.

—, *Der relative Wert von Mono-, Di- und Tricalciumphosphat als Düngemittel*. Verhandlungen über Wirtschaftlichkeit des Superphosphats für die Landwirtschaft Südafrikas gegenüber natürlich vorkommenden Rohphosphaten mit Beiträgen von **S. L. Kling**, **H. O. K. Webber**, **T. D. Hall**, **S. Ingham** (vgl. AVATTANEO, Mitt. Internat. Bodenkundlichen Ges. 1. 170; C. 1926. I. 769). (Journ. South African Chem. Inst. 9. 3—28.) TRÉNEL.

A. Biederbeck, *Läßt sich Chilesalpeter durch andere stickstoffhaltige Düngemittel ersetzen?* Die Verss. STOKLASAS hierüber geben (C. 1926. I. 472) keinerlei Veranlassung, den Chilesalpeter als das beste N-haltige Düngemittel, das für die Zuckerrübe unersetzbar sei, hinzustellen. Der Beweis hierfür ist nicht im entferntesten erbracht. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslowak. Rep. 50. 177—81.) RÜHLE.

W. J. Colebatch und **R. C. Scott**, *Einfluß der Phosphate auf Fruchtarten und Weiden*. Düngungsverss. mit Superphosphat u. bas. Schlacken zu Weizen u. Weiden ergaben, daß saure Phosphate in trocknen, bas. in nassen Jahren wirksamer sind. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 55. 348—49.) TRÉNEL.

H. Niklas und **A. Hock**, *Beeinflussung der Bodenreaktion durch Kalkstickstoff*. Vf. studieren an vier sauren Böden den Einfluß von Kalkstickstoffgaben auf die Bodenrk. Die neutralisierende Wrkg. der Gaben steht nicht im linearen Verhältnis zu ihren Mengen. „Die Affinität des Kalkstickstoffs steigt mit der Größe der Austauschsaure.“ Seine absolute Wrkg. bei den untersuchten Böden „steht ungefähr im gleichen Verhältnis wie die Ursprungsazidität der Böden“. Durch Lagern wurde die Acidität verringert. (Fortschr. d. Landwirtschaft 1. 557—62.) TRÉNEL.

V. Agafonoff, *Podsolprozeß in Sandböden der „Landes“*. Beschreibung von typ. podsolierten Sandböden bei Bordeaux mit analyt. Daten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 425—27.) TRÉNEL.

Karl Schmorl, *Pflanzliche Getreideschädlinge und ihre derzeitige Bekämpfung*. Vf. bespricht das Mutterkorn, die Getreideroste, Mehлтаupilze u. die Brandpilze an Hand einiger Abbildungen. (Ztschr. f. ges. Mühlenwesen 3. 77—81. Mühldorf.) RÜ.

Philip Mond, *Kupfersulfat als Pilz- und Insektenvertilgungsmittel*. Allgemein gehaltene Empfehlung von $CuSO_4$ für Verwendung in der Landwirtschaft nebst Angabe einiger engl. Schriften. (Chemistry and Ind. 45. 544.) RAECKE.

G. Flusin und **H. Giran**, *Bestimmung des Calciumcarbids im Calciumcyanamid*. (Chimie et Industrie 16. 179—80. — C. 1926. II. 1456.) JUNG.

Antonin Němec, *Über eine chemische Methode zur Bestimmung des Phosphorsäurebedarfs des Ackerbodens*. Die colorimetr. Methode beruht auf der Red. von *Phosphormolybdänsäure* durch *Hydrochinon* in saurer Lsg. u. auf der Blaufärbung nach Behandlung mit einer *Na-Sulfatlsg.* bei alkal. Rk. 0,005 g P bewirken in 100 ccm deutliche Blaufärbung. Eine Tabelle zeigt die Anwendung der Methode zur Best. der Erntevermehrung bei Gabe von 50 kg P_2O_5 auf 1 ha Ackerland. Zu den Proben wurden 30 ccm einer Lsg. verwandt, die durch Ausziehen von 30 g lufttrockener Bodensubstanz mit 100 ccm dest. W. erhalten wurde. 50 Unterss. in verschiedenen Gegenden zeigen, daß P-Dünger bei einem Gehalt des Bodens von 35 mg P_2O_5 pro kg den Zuckerrüben-

ertrag nicht mehr zu steigern vermag. Für Gerste sinkt der Schwellenwert auf 22, für Kartoffeln auf 19, für Hafer auf 15 mg P₂O₅. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 314—16.) GESENIUS.

Antonin Němec, *Chemische Methoden zur Bestimmung des Nährstoffbedarfs eines Bodens für Stickstoff und Kali*. Vi. unterwirft 30 g Boden 14 Tage der Nitrifikation u. bestimmt nach 1-std. Extraktion mit 100 cem dest. W. im Filtrat den Nitrat-N nach der Methode von CLARKE. Bei folgenden Grenzzahlen (auf 1 kg lufttrockenen Boden berechnet) hält Vi. den Boden für ausreichend mit N versorgt: 25—30 mg für Zuckerrüben, 22—28 mg für Gerste, 20 mg für Hafer. — Das Kali wird im wss. Auszug colorimetr. nach CAMERON u. FAILYER bestimmt. Die Grenzzahlen sind: 37 mg für Zuckerrüben, 10—20 mg für Gerste, 13—19 mg für Hafer u. 25 mg für Kartoffel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 483—85.) TRÉNEL.

E. L. Pease, Darlington, und **D. Tyrer**, Stockton-on-Tees, *Herstellung von Ammoniumsulfat und einem Düngemittel*. Calciumphosphat wird mit H₂SO₄ behandelt, die Hauptmenge der entstandenen H₃PO₄ entfernt u. der Rückstand mit NH₃ u. CO₂ bzw. (NH₄)₂CO₃ umgesetzt. Die erhaltene Lsg. von (NH₄)₂SO₄ wird durch Filtern abgetrennt u. der aus CaSO₄ u. CaHPO₄ bestehende Rückstand mit gemahlenem Torf o. dgl. gemischt. (E. P. 253 572 vom 19/2. 1925, ausg. 15/7. 1926.) KÜHLING.

E. L. Pease, Darlington, *Düngemittel*. Gemische von mineral. oder Knochenphosphat u. einem porigen Stoff, wie Torf- oder Kohlepulver, gepulverten Abwasser-schlammrückständen, Kornähren u. dgl. werden mit gegebenenfalls verd. H₂SO₄ oder, in Ggw. oxydierender Mittel, mit schwefligsauren Gasen u. die entstandene, CaSO₄ u. freie H₃PO₄ enthaltende Mischung mit NH₃ behandelt. (E. P. 253 580 vom 16/3. 1925, ausg. 15/7. 1926.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Steindorff** und **Heinrich Meyer**, Höchst a. M.), *Schädlingsbekämpfungsmittel*, bestehend aus naphthensaurem NH₄, gegebenenfalls in Mischung mit KW-stoffen u. deren Halogensubstitutionsprodd., bas. Stoffen, aromat. Nitroverb. — Das naphthensaure NH₄ schädigt die Pflanzenteile viel weniger als freie Naphthensäure oder deren Alkali- u. Erdalkalisalze. Seine insekticide Wrkg. kann durch Zusatz von KW-stoffen, deren Halogenderiv., Anilin oder Nitrobenzol gesteigert werden. Gleichzeitig ist das Salz ein ausgezeichnetes Emulgierungsmittel. Z. B. wird durch Lsg. eines Gemisches von naphthensaurem NH₄ u. Solventnaphtha in W. eine Emulsion erhalten, die zum Bespritzen von durch Blattläuse, wie *Aphis papaveris*, *Aphis mali*, *Myzus cerasi*, *Myzus ribi*, durch Kohl- u. Baumweißlingsraupen oder Goldflatterraupen befallenen Pflanzenteilen Verwendung finden kann. (D. R. P. 433 653 Kl. 451 vom 9/12. 1922, ausg. 8/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Julius Lebell, Karlsruhe i. B., *Schädlingsbekämpfungsmittel*. (D. R. P. 433 690 Kl. 451 vom 5/9. 1924, ausg. 8/9. 1926. — C. 1926. II. 1457 [Can. P. 254673 u. F. P. 592569].) SCHOTTLÄNDER.

California Cyanide Company, Inc., Delaware, übert. von: **Frederick W. Braun**, Los Angeles, California, V. St. A., *Verfahren zur Ungeziefervertilgung an Citronenbäumen*. Man behandelt die unter einem Zelt eingedeckten Bäume mit einem Gemisch von HCN u. Wasserdampf. — Durch den Zusatz des Wasserdampfs wird eine vorzeitige Kondensation der HCN verhindert u. diese gleichzeitig stabilisiert. (A. P. 1 597 759 vom 8/6. 1922, ausg. 31/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

W. M. Corse, *Die Metallurgie vor 50 Jahren und heute*. Überblick über die Entw. der Metallurgie in den letzten 50 Jahren mit besonderer Berücksichtigung der Elemente:

Cu, Zn, Sn, Pb, Ni, Mg, Cd, Sb, Cr, Mo, Ur, W, Ta, Ti, Zr, V, Mn, Si. (Ind. and Engin. Chem. 18. 892—95.) KANGRO.

W. Heine, *Über einige Sonderfragen der elektrischen Schürfmethode*. (Metall u. Erz 23. 495—500. Starnberg.) ENSZLIN.

John A. Mathews, *Das Zeitalter des Stahles 1876 bis 1926*. Die Stahlerzeugung von 1876 u. ihre Entw. bis 1926 wird kurz besprochen. (Ind. and Engin. Chem. 18. 913—14.) KANGRO.

Léon Guillet, *Über die Zementation der Stähle durch das Silicium*. Die ersten Verss. ergaben, daß die Zementation zu schnell vor sich geht bei Verwendung eines zu hochprozentigen Ferrosiliciums u. bei zu hoher Temp. Man wählte daher als Zementationsmittel ein pulverförmiges Ferrosilicium mit 80 u. 75% Si, mit oder ohne Zusatz von Ammoniumchlorid oder von Kieselsäure; der Stahl besaß 0,2% C u. das Ganze wurde mit Holzkohle überdeckt, um jede Oxydation zu vermeiden. Die Ergebnisse sind folgende:

Fe-Si mit % Si	Zusatz von		Arbeits-		Eindringungs- tiefe in mm
	Ammonium-Chlorid %	Kieselsäure %	Temp. °	Dauer Stunden	
80	5	0	1200	6 ³ / ₄	bis zum Kern
80	5	0	1150	3	2,5
80	5	50	1200	3	0,5
75	0	0	1100	4	0
75	2	0	1100	4	0,6
75	0	50	1100	4	0
75	2	50	1100	4	1,1

In all diesen Verss. ist die zementierte Schicht sehr spröde, welche Eigenschaft durch verlängertes Glühen möglicherweise beseitigt werden könnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1588—89.) KALPERS.

W. N. Ellis, *Die Vereinigten Bleischmelzereien*. Diese Werke, welche hochgradige MissouriKonzentrate als Rohmaterial verarbeiten, produzieren mehr als sonst ein Werk der Welt. Beschreibung der Arbeitsmethoden. (Engin. Mining Journ. 122. 364—67. American Smelt. and Refin. Co., Alton [Ill.].) ENSZLIN.

Junius David Edwards, *Der Fortschritt der Aluminiumindustrie in den letzten 50 Jahren*. Überblick über die Darst. u. Verwendung des Al u. seiner Legierungen. (Ind. and Engin. Chem. 18. 922—24.) KANGRO.

A. Travers und **Houot**, *Über das Härten der Druckereilegierungen*. Mit Hilfe der dilatometr. Analyse nach CHEVENARD wurde gefunden, daß eine Pb-Sb-Sn-Legierung durch das Glühen eine ziemlich starke Schwindung erfährt, die hauptsächlich auf den Einfluß des Sn zurückzuführen zu sein scheint. Mit steigendem Sn-Gehalt nimmt sie zu u. aus ihrem Umfang läßt sich ein annäherndes Maß für die Festsetzung des Sn-Gehaltes ableiten, ein Umstand, der mit den Erfahrungen GUILLETS bzgl. der Zunahme der Härte dieser Legierungen übereinstimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1627—28.) KALPERS.

Richard Baumann, *Zugfestigkeit und Härte bei Leichtmetallen und Messing*. Nach Verss. von Schwarz. Es werden Zugverss. (Zerreißverss.) u. Kugeldruck- u. Schlaghärteverss. an Al-, Duraluminium- u. Messingtafeln von verschiedener Vorbehandlung (Walzgrad, Wärmebehandlung) angestellt. Die Resultate werden in Tabellen u. Kurven wiedergegeben, die die Abhängigkeit der Zugfestigkeit u. Streckgrenze vom Walzgrad, der Bruchdehnung von der Abnahme der Blechdicke (beim Kaltwalzen) zeigen. Der Zusammenhang zwischen Härte u. Zugfestigkeit läßt sich für Al u. Duraluminium durch eine lineare Beziehung darstellen, für Messing nicht. Für dieses Metall schlägt

der Vf. ein Näherungsverf. zur Umrechnung vor. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 70. 1225 bis 1229.) KANGRO.

Meysahn, *Das Schwärzen und Brünieren von Eisenteilen in der Technik*. Vorschriften. (Chem.-Ztg. 50. 693.) JUNG.

W. Mathesius und **H. Mathesius**, Berlin-Charlottenburg, *Reinigen von Gichtgasen*. Die Gase werden erst elektr. u. dann mit W. vom Staub befreit. (E. P. 255 344 vom 1/2. 1926, ausg. 12/8. 1926.) KAUSCH.

W. H. Fisher, Los Angeles, und **P. Chambers**, Redondo Beach, V. St. A., *Behandeln von Eisen und Eisenlegierungen mit Kohlenwasserstoffen*. Das zu behandelnde Fe o. dgl. befindet sich innerhalb einer Kammer auf einer Art Tisch. Die Kammer ist in einen Ofen so eingebaut, daß zwischen ihr u. der Innenwand des Ofens ein Zwischenraum bleibt, in den Heizgase eingeführt werden. Die Temp. wird mittels eines in die Kammer ragenden Thermoelementes geregelt. Die KW-stoffe werden in fl. Form durch eine am oberen Ende der Kammer befindliche Düse eingeführt. (E. P. 253 641 vom 30/3. 1925, ausg. 15/7. 1926.) KÜHLING.

Gebrüder Böhler & Co., A.-G., Deutschland, *Schweißen von Gußeisen*. Die autogene oder Lichtbogenschweißung des Gußeisens wird unter Benutzung von Lötstäben bewirkt, welche 0,1—15% Al u. 3—15% Si enthalten. (F. P. 607 402 vom 3/12. 1925, ausg. 2/7. 1926. D. Prior. 10/12. 1924.) KÜHLING.

General Motors Research Corp., übert. von: **Harry M. Williams** und **Alfred L. Boegehold**, Dayton, V. St. A., *Herstellung von Schmiedeeisen*. Mehr als 1,3, zweckmäßig 2—4,5% Si, 1,7—3,5% C, bis 0,1% P, bis 0,2% Schwefel u. 0,7—1,0% Mn enthaltendes Fe wird in Formen gegossen, rasch abgekühlt u. dann bei 825—925° geblüht, wobei die Glühdauer weniger als 15 Stdn. betragen kann. (A. P. 1 591 598 vom 21/5. 1924, ausg. 6/7. 1926.) KÜHLING.

Franz A. Gruessner und **Gustav Gruessner**, Magdeburg, *Gewinnung von Metallen* unter Anwendung von Kohle als Reduktionsmittel unter vorheriger Verkokung der Ofenfüllung, dad. gek., daß das Gut entweder mit backfähiger Kohle gemischt oder in abwechselnden Schichten von solcher Kohle u. Gut in eine Muffel oder Retorte dicht eingetragen u. in ihr zwecks Abscheidung von Teer u. anderen KW-stoffen u. B. eines einzigen Kokskörpers erhitzt, der gebildete Kokskörper ausgestoßen, in einen den Abmessungen u. der Gestalt des Kokskörpers angepaßten Gefäßosen gebracht u. in diesem zwecks Gewinnung der Metalle weitererhitzt wird. — Das Verf. dient z. B. zur Gewinnung von Zn aus gerösteter Blende, ZnO oder aus Messingspänen, zur Gewinnung von Sn aus Zinnerzen usw. (D. R. P. 432 394 Kl. 40a vom 21/1. 1925, ausg. 8/9. 1926.) KÜHLING.

Elmo G. Hickey, Los Angeles, V. St. A., *Zinnengewinnung*. Abfallzinn wird mit Lsgg. behandelt, welche neben Ätzalkali u. Alkalinitrat 0,3—3% 28%ig. Ammoniakwassers enthalten. Der Zusatz von NH₃ wirkt sehr beschleunigend auf den an sich bekannten Lösungsvorgang des Sn durch die Ätzalkali-Alkalinitratlg. (A. P. 1 592 935 vom 28/4. 1925, ausg. 20/7. 1926.) KÜHLING.

Hampus Gustaf Emrik Cornelius, Schweden, *Wenig zur Rostbildung neigende Eisenlegierungen*. Die Legierungen enthalten höchstens 0,05% C, 0,25—8,99% Cr, höchstens die üblichen zweckmäßig aber geringere Mengen von Mn, Si, P u. Schwefel u. gegebenenfalls Ni, Cu oder andere der Neigung zur Rostbildung entgegenwirkende Stoffe. (F. P. 607 108 vom 27/11. 1925, ausg. 26/6. 1926. Schw. Prior. 29/11. 1924.) KÜHLING.

International Nickel Co., New York, übert. von: **W. A. Mudge**, Huntington, V. St. A., *Legierungen*. Bis 85% Al enthaltende, z. B. aus 60—70% Al, 20—25% Ni u. 10—15% Cu bestehende Legierungen werden einer vorher geschmolzenen Legierung von Cu u. Ni beigefügt. Die Al enthaltende Ausgangslegierung enthält zweckmäßig

auch geringe Mengen Mg, auch können desoxydierende Elemente, wie Ca, Zn, W u. dgl. vorhanden sein. (E. P. 253 879 vom 21/5. 1926, Auszug veröff. 18/8. 1926. Prior. 16/6. 1925.) KÜHLING.

Soc. an. Caplain Saint-André, Frankreich, *Legierungen*, welche in manchen Fällen als Platinersatz dienen können, aber billiger sind als Pt, werden aus Au, Pd u. Pt, z. B. 61,5% Au, 28,5% Pd u. 10% Pt durch Zusammenschmelzen der Einzelmetalle im Graphittiegel unter Rühren hergestellt. Das Schmelzen erfolgt in einem Gebläse-, gegebenenfalls auch in einem sehr wirksamen elektr. Ofen. (F. P. 607 428 vom 3/12. 1925, ausg. 2/7. 1926.) KÜHLING.

H. Yoshikawa, Tokyo, *Legierungen*, bestehend aus bis zu 10%, vorzugsweise 0,025—0,25% Bi u. Pb. (E. P. 253 920 vom 17/6. 1926, Auszug veröff. 18/8. 1926. Prior. 21/6. 1925.) KÜHLING.

Raphaël Sernissy, Frankreich, *Legierungen*, bestehend aus Pb, Bi u. Sn in beliebigen zweckentsprechenden Verhältnissen, z. B. 65% Pb, 30% Bi u. 5% Sn. Die Legierungen zeichnen sich durch Beständigkeit gegen chem. Einw. aus. (F. P. 607 661 vom 20/3. 1925, ausg. 7/7. 1926.) KÜHLING.

Albert Strasser, Schweiz, *Überziehen eiserner Flächen mit einem die Wärme besser als Eisen leitenden Metall*. Um die zu überziehenden Flächen kohlenstofffrei zu machen, werden sie mit Fluoriden, zweckmäßig einer Mischung von Kaliumnatriumfluorid, MnF₂ u. Bariumcalciumfluorid behandelt. Die entkohlte Fläche wird mit Al oder einer Aluminiumlegierung überzogen, z. B. durch Eintauchen in das geschmolzene Metall u. gegebenenfalls mit einem zweiten Metall von hoher Wärmeleitfähigkeit bedeckt. (F. P. 607 381 vom 20/11. 1925, ausg. 1/7. 1926. D. Prior. 17/7. 1925.) KÜHLING.

Comp. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Rost- und säurefeste Überzüge auf Metallen, besonders Eisen*. Die Metalle werden auf elektrolyt. Wege zunächst mit einem rostschützenden Belag, z. B. von Zn oder Cd (aus cyanalkal. Lsg.), u. dann mit einem säurefesten Belag, z. B. von Sn (ebenfalls aus cyanalkal. Lsg.) versehen. Unmittelbares Überziehen von Fe mit Sn führt nicht zum Ziel, solehe die Erzeugnisse werden von Elektrolyten leicht angegriffen. (F. P. 607 754 vom 9/11. 1925, ausg. 8/7. 1926. A. Prior. 10/11. 1924.) KÜHLING.

Langbein-Pfanhauser-Werke A.-G., Deutschland, *Brünieren von Eisen und Stahl*. Die zu brünierenden Gegenstände werden zunächst einer anod. Behandlung unterworfen, dann elektrolyt. mit einem Überzug von Fe versehen u. dieser oxydierend behandelt. Die Überzüge haften fest u. rosten nicht. (F. P. 607 828 vom 10/12. 1925, ausg. 9/7. 1926. D. Prior. 8/1. 1925.) KÜHLING.

Frohwald Walter Würker, Deutschland, *Elektrolytische Erzeugung von Chrombelägen*. Den als Elektrolyt verwendeten Lsgg. von CrO₃ üblicher Konz., 300—400 g CrO₃ je l, fügt man kleine Mengen eines oder mehrerer Erdalkali- oder Schwermetallsalze oder wasserunl. Hydroxyde o. dgl. dieser Metalle zu, welche sich in dem Elektrolyten lösen. Die Elektrolyse gelingt schon mit Stromstärken von 1,5 Amp. je qcm Elektrodenfläche, doch sind auch Stromstärken von 15—20 Amp. je qcm zulässig. Man kann bei gewöhnlicher Temp. elektrolysieren, arbeitet aber besser bei 60°. Hohlgefäße überziehen sich ohne Anwendung von Hilfsanoden mit Chrom von glänzendem Aussehen. Die Farbe der Beläge wird günstig beeinflusst. (F. P. 607 829 vom 10/12. 1925, ausg. 9/7. 1926.) KÜHLING.

Eisenwerk A.-G. Rothau-Neudeck, Tschechoslowakei, *Behandlung von Blechen, Metallfäden o. dgl. im Gasstrom*. Die zu behandelnden Gegenstände befinden sich in einem geschlossenen elektr. oder anderen Ofen, der von einem im Kreise geführten Gasstrom durchflossen wird. Nach Erreichung der gewünschten Erhitzungtemp. (Rotglut) wird der Gasstrom durch eine außerhalb des Ofens angeordnete Kühl- (Wärmeaustausch-)vorr. gekühlt u. zum Abkühlen des metall. Gutes benutzt. (F. P. 608 114 vom 19/12. 1925, ausg. 21/7. 1926.) KÜHLING.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

O. Eckart, *Beiträge zur Kenntnis der Vorgänge bei der Aufnahme von Farbstoff durch Farberden.* (Vgl. S. 1198.) Bei der Aufnahme von Farbstoffen durch Erden finden neben Absorptionsvorgängen auch chem. Rkk. statt. Dabei scheint der vom Ton absorbierte O den Farbstoff zu verändern. Auch Säuren wie Huminsäuren, scheinen bei der Bindung desselben mitzuwirken. (Farbe u. Lack 1926. 462.) BRAUNS.

C. P. van Hoek, *Die Teilchengröße von Körperfarben und deren Einfluß auf Anstrichfarben und Farbschichten.* (Vgl. Farben-Ztg. 31. 1237; C. 1926. I. 3278.) Es wird der Einfluß der Teilchengröße auf den Ölgehalt, die Streichbarkeit sowie die Ergiebigkeit von Anstrichfarben, auf das Deckvermögen der Farbschichten usw. näher beleuchtet. Am Schluß werden die Handelsbedingungen in Beziehung zur Teilchengröße von Körperfarben besprochen. (Farben-Ztg. 31. 1455—57. 1513—16. Hilversum, Holland.) PFLÜCKE.

W. Kielbasinski, *Mitteilungen aus der Praxis des Griesheimer Rots Naphthol AS im Druck und Färben.* Diskussion zum gleichnamigen Vortrag (vgl. S. 1198.) (Melliands Textilber. 7. 784.) BRAUNS.

Gustav Friedländer, *Über Indigosol O in der Praxis.* Vf. gibt eine Übersicht über die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten des Indigosols O u. Vorschriften dafür unter Berücksichtigung derjenigen Punkte, die nach den bisher gemachten Erfahrungen mit besonderer Sorgfalt beachtet werden müssen. (Melliands Textilber. 7. 697—98. 781—83.) BRAUNS.

Willy Arndt, *Leuchtmassen und Leuchtfarben.* Vf. bespricht die verschiedenen Arten von Leuchtmassen u. -farben, ihre Verarbeitung u. ihre Wrkg. (Kunststoffe 16. 173—74.) BRAUNS.

A. V. Blom, *Verbleiung durch Anstrich.* (Farbe u. Lack 1926. 415—16. — C. 1926. II. 105.) BRAUNS.

Subox Aktien-Gesellschaft Paul Hopf & Söhne, *Verbleiung durch Anstrich.* Kritik an den Ausführungen BLOMS (S. 105). BLOM hat die Berichtigung SEUFERTS (Farben-Ztg. 31. 1356 [1926]) nicht beachtet. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1124—25. Farbe u. Lack 1926. 453. Jeßnitz [Anhalt].) JUNG.

E. O. Rasser, *Zinkweiß, Zinkoxyd-Ölfarben.* Vf. bespricht die Herst. des Zinkweißes, die Handelsmarken, besonders die bleihaltigen der Zinkfarben A.-G., die unter dem Namen *Segoldin* u. *Segoldin extra* auf den Markt kommen, die besonders für Außenanstriche geschätzt sind. (Kunststoffe 16. 170—72.) BRAUNS.

Ed. Heckhausen, *Neomerpin-N.* Vf. bespricht ein neues Netz- u. Egalisierungsmittel, *Neomerpin-N*, dessen Vorteile u. Anwendung. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 515.) BRAUNS.

M. Schulz, *Kurzprüfung von Anstrichfarben.* Vf. prüft in Gemeinschaft mit **B. v. Reibnitz** u. **F. Krämer** die Wetterbeständigkeit von untereinander möglichst gleichmäßigen Ölanstrichen mit reiner Lithopone, mit $\frac{1}{2}$ Lithopone $\frac{1}{2}$ Zinkweiß, $\frac{1}{3}$ Lithopone $\frac{2}{3}$ Zinkweiß, $\frac{1}{5}$ Lithopone $\frac{4}{5}$ Zinkweiß u. reinem Zinkweiß auf Eisenblech nach einem eigenen Kurzprüfverf. in der Weise, daß die gestrichenen Eisenplatten nach 3-tägigem Trocknen 24 Stdn. bei 80° aufbewahrt, dann 4 Stdn. in dest. W. von 20° eingehängt, die Filme je 2 Stdn. feucht u. trocken mit ultraviolettem Licht bestrahlt, wieder 2 Stdn. in dest. W. eingehängt, dann der Einw. eines feuchten CO₂-Luftgemisches ausgesetzt, wieder je 1 Stde. feucht u. trocken bei 50° mit ultraviolettem Licht bestrahlt u. dann 1 Stde. bei 20° der Einw. eines 1% SO₂ enthaltenden Luftgemisches ausgesetzt werden. Die Filme wurden dann 20 Stdn. in mit Wasserdampf gesätt. Kästen bei 35—40° aufbewahrt u. nach 12, 14 u. 16 Stdn. Dampfbehandlung nach vorherigem kurzen Eintauchen in dest. W. auf —5° 10—15 Min. lang abgekühlt u. nachdem wieder je 2 Stdn. feucht u. trocken mit ultraviolettem

Licht bestrahlt. Diese ganze Behandlung wurde 5-mal wiederholt. Die so erhaltenen Filme zeigen die gleiche Steigerung der Verrottung, wenn auch nicht im gleichen Grade, mit zunehmendem Lithoponegehalt, wie solche mit den gleichen Farben erhaltenen Filme, die 2 Jahre im Freien geblieben haben. Vf. beschreibt zum Schluß noch an Bildern die bei diesen Unterss. verwandten App. (Farben-Ztg. 31. 2879—82. Kirchmöser a. d. Havel.)

BRAUNS.

W. Kind und J. Auerbach, *Prüfung von Netzmitteln*. II. (I. vgl. S. 1465.) In gleicher Weise wie früher prüfen Vf. Netzmittel in Carbonisierschwefelsäure von 4 Bé u. Mercerisierlauge von 30 Bé, weiter bestimmen sie die Tropfenzahl der Netzmittel in Kondens- u. Leitungswasser (vgl. Tabellen im Original) bei 17° u. höherer Temp., in Griesheimer Bleichlauge u. Carbonisiersäure mit dem Stalagmometer nach **TRAUBE**, wobei sich zeigt, daß Soda keine nennenswerte Wrkg. auf die Oberflächenspannung des W., dagegen Seifen u. ähnliche Stoffe einen erheblichen Einfluß ausüben. Schließlich wird noch an Abb. die Netzwrkg. durch Netzen von Kreuzspulen beschrieben. (Melliands Textilber. 7. 775—80.)

BRAUNS.

Peter Pavlowitsch Sazanoff, Rußland, *Drucken mit basischen Farbstoffen*. Man führt die Salze der bas. Farbstoffe in die freien Basen oder ihre Leukoverbb. über u. vermischt mit dem Beizmittel, wie Schweflungsprodd. der Phenole oder Amine, hierdurch wird eine vorzeitige Lackbildung in der Druckfarbe vermieden. Man vermischt z. B. die Lsg. eines bas. Farbstoffs mit einem neutralen Verdickungsmittel, gibt die erforderliche Menge NaOH zu u. vermischt schließlich mit der Beize, Katanol; der Mischung kann man erforderlichenfalls etwas Hydrosulfit u. Seife zusetzen. Nach dem Bedrucken wird der Stoff getrocknet, 12—24 Stdn. liegen gelassen u. nötigenfalls gedämpft. Man geht dann durch ein Bichromatbad u. Essigsäure, wäscht u. seift. Das Verf. eignet sich zum Bedrucken von weißer oder naphtholierter Ware, zur Erzeugung von Buntreserven unter Anilinschwarz u. von Buntätzen mit Rongalit. (F. P. 603 121 vom 12/9. 1925, ausg. 9/4. 1926.)

FRANZ.

Morton Sundour Fabrics, Limited, Carlisle, Cumberland, **James Ivor Morgan Jones**, Lancaster, **Birkett Wylam**, Lancaster, und **James Morton**, Longlands, Lancaster, *Herstellung zum Färben und Drucken geeigneter Derivate von Küpenfarbstoffen*. Man behandelt die Leukoverb. von Küpenfarbstoffen mit POCl_3 oder Alkylphosphorsäurehaliden in Ggw. eines indifferenten Lösungsm. unter Zusatz von bas. Stoffen. Man suspendiert die trockene Leukoverb. des Flavanthrons in CS_2 u. Pyridin u. gibt unter Rühren POCl_3 zu; das erhaltene Gemisch wird mit W. ausgeschüttelt u. filtriert; das Prod. ist in W. l., zum Färben taucht man Baumwolle in die wss. Lsg., die erhaltene rötlich-violette Färbung wird durch Luft langsam, durch Oxydationsmittel, saure FeCl_3 -Lsg. rasch in die gelbe Färbung des Flavanthrons verwandelt. Ähnlich verhält sich die Leukoverb. des Indanthrons, Anthraquinon-1, 2, 2', 1'-dihydroazin; mit Methylphosphorsäuredichlorid, aus POCl_3 u. CH_3OH , liefert letzteres eine Verb., die sich in Alkalien leicht mit rötlichblauer Farbe löst; ähnliche Verbb. erhält man aus den Leukoverbb. der Indigo- u. Thioindigofarbstoffe. Zur Erzeugung von Drucken werden die Derivv. der Leukoverbb. mit Verdickungsmitteln, Glycerin u. NaOH vermischt, nach dem Bedrucken wird gedämpft u. mit einer sauren Lsg. von FeCl_3 entwickelt. (E. P. 248 802 vom 25/7. 1924, ausg. 8/4. 1926.)

FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Erzeugung von echten Färbungen auf der Faser*. Man tränkt die Faser mit einer Lsg., die ein Nitrit u. eine Kupplungskomponente enthält, u. behandelt die abgepreßte noch feuchte Faser mit der Lsg. eines Salzes einer diazotierbaren Base, die auch einen Überschuß an Säure enthalten kann. Zum Bedrucken verwendet man ein verdicktes Gemisch von Nitrit, Base u. Kupplungskomponente u. entwickelt nach dem Trocknen mit verdünnter Säure. Gewebe aus Celluloseacetatseide tränkt man mit einer Mischung aus einer diazotier-

baren Base, einer Kupplungskomponente u. Nitrit u. behandelt nach dem Abpressen mit verd. Säuren. Man tränkt z. B. Baumwolle mit einer Lsg. von 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäureanilid in NaOH, Türkischrotöl, CH₂O u. NaNO₂, das abgepreßte Gut hängt man dann in eine Lsg. des Chlorhydrates des 2,5-Dichloranilins u. Al₂(SO₄)₃, man erhält rotstichigorange Färbungen; tränkt man die Baumwolle mit einer Lsg. von Diacetoacetylolidid, NaOH, Türkischrotöl, Na₂SO₄ u. NaNO₂ u. entwickelt mit der Lsg. des Chlorhydrats des 2-Chloranilins u. NaCl, so erhält man ein klares Gelb; setzt man der Lsg. des Diacetoacetylolidid Indigosol 0 zu, so erhält man nach dem Entwickeln ein gelbstichiges Grün. Celluloseacetatseide wird mit einer Lsg. von Aminoazobenzol, Na-Salz des 2-Naphthols, Seife u. NaNO₂ getränkt u. dann mit verd. Essigsäure behandelt; man erhält gelbstichig-rote Färbungen; 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure u. 4-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol liefern bordeauxrote, Dichlorbenzidin u. 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäuren blaustichig-rote, o-Tolidin u. 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure violette, Dianisidin u. 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure blaue, 1-Naphthylamin u. 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäuren schwarze Färbungen auf Celluloseacetatseide. Zum Drucken vermischt man Diacetoacetylolidid, NaOH, Türkischrotöl, 2-Chloranilin, NaNO₂ mit Stärke-Traganthverdickung, nach dem Drucken trocknet man u. entwickelt mit einer sd. Lsg. von Al₂(SO₄)₃ oder Na₂SO₄, hierauf wird gespült, geseift u. gespült, man erhält gelbe Drucke, mit 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-p-anisidid u. 1-Methyl-2-amino-5-nitrobenzol erhält man bordeauxfarbene, mit 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-β-naphthalid erhält man graue Drucke. (F. P. 603 710 vom 26/9. 1925, ausg. 22/4. 1926. D. Priorr. 27/9., 12/12. u. 26/6. 1925.)

FRANZ.

Durand & Huguenin S.-A., Basel, Schweiz (Erfinder: Marcel Bader, Mülhausen i. Elsaß, Theodor Lombard †, Basel, Wilhelm Schlegel, Wiesdorf-Leverkusen, Charles Vaucher, Basel), *Erzeugung von echten Färbungen und Drucken auf der tierischen Faser*. (D. R. P. 431 501 Kl. 8m vom 3/7. 1923, ausg. 10/7. 1926. Zus. zu D. R. P. 418 487; C. 1926. I. 1052. — C. 1924. II. 2421.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: Fritz Günther und Fritz Lange, Ludwigshafen a. Rh.), *Erzeugung von Färbungen auf der Baumwollfaser*. (D. R. P. 433 148 Kl. 8m vom 1/7. 1924, ausg. 21/8. 1926. — C. 1926. I. 2847.)

FRA.

British Dyestuffs Corporation, Ltd., Manchester, James Baddiley, Arnold Shepherdson, Herbert Swann, James Hill und Leslie Gordon Lawrie, Blackley, Manchester, England, *Färben von Celluloseacetat*. Man setzt einer 10%ig. Farbstoffpaste als dispergierend wirkendes Mittel weniger als 1% des durch Kondensation von Naphthalin u. CH₂O in H₂SO₄ oder von Naphthalinsulfosäure u. CH₂O erhältlichen Kondensationsprod. zu, das zweckmäßig mit NH₃ neutralisiert wird; man vermischt 10 Teile eines unl. Farbstoff oder gefärbten Körpers, wie 1-Aminoanthrachinon mit 1/4 Teil des Dispersionsmittels u. 89³/₄ Teilen W. (E. P. 246 984 vom 7/1. 1925, ausg. 4/3. 1926. Zus. zu E. P. 224 077; C. 1925. I. 1017.)

FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Färben von Celluloseestern*. Man färbt Celluloseester, insbesondere Celluloseacetatseide mit unsulfonierten Azofarbstoffen, die mindestens eine Monoäthanolaminogruppe (—NH·CH₂·CH₂·OH) enthalten. Der Azofarbstoff aus diazotiertem p-Nitranilin u. Monoäthanolanilin färbt Celluloseacetatseide in echten orange Tönen. Der Azofarbstoff aus diazotiertem p-Nitranilin u. Monoäthanol-m-toluidin, erhältlich aus Äthylenchlorhydrin u. m-Toluidin, färbt Celluloseacetatseide lebhaft scharlachrot. Orange Töne erhält man mit dem Azofarbstoff aus diazotiertem 3-Nitro-4-toluidin u. Monoäthanolanilin. (E. P. 251 155 vom 14/6. 1925, ausg. 20/5. 1926.)

FRANZ.

British Alizarine Co., Ltd., Manchester, und Charles Mordaunt Barnard, Clayton, Lancaster, *Färben von Kunstseide aus Celluloseestern*. Man färbt mit nicht sulfonierten Verb., die in einem Arylkern eine durch O oder S mit dem Kern verbundene —C·COOH-Gruppe enthalten, Azofarbstoffe, die eine OH-Gruppe enthalten,

werden mit Monochloressigsäure u. Natriumacetat verschmolzen oder in konz. wss. Lsg. gekocht. *1-Amino-2-mercaptoanthrachinon* wird in alkal. Lsg. in Ggw. von Glucose mit Monochloressigsäure erwärmt, der erhaltene Farbstoff färbt Acetylcellulose orange-gelb. Man kocht *1-Amino-2,4-dibromanthrachinon* mit Na₂S u. kondensiert das Prod. mit Monochloressigsäure, der Farbstoff färbt Acetylcellulose in lebhaften blauroten Tönen. *1- und 2-Anthrachinonthioglycolsäuren* liefern auf Acetylcellulose gelbe Färbungen. (E. P. 252 646 vom 15/11. 1924, ausg. 24/6. 1926.) FRANZ.

Vittorio Casaburi, Neapel, Italien, *Färben von Leder*. Man beizt Leder mit metallorgan. Komplexsalzen von aromat., im Kern NH₂- u. OH-Gruppen enthaltenden Sulfo-säuren u. färbt dann mit Farbstoffen; das Färben u. Beizen kann auch gleichzeitig erfolgen. Zur Herst. der Beize vermischt man Chromhydroxyd oder die Hydroxyde von Fe, Al, Cu usw. mit den sauren Alkaliverbb. von Stoffen, die die genannten Hydroxyde lösen können, u. fügt dann noch Na₂CO₃, Na-Acetat usw. zu; man vermischt z. B. 10 Teile *1-Amino-3-naphthol-3,6-disulfosäure* mit 2,26 Teilen *Chromhydroxyd*, 3 Teilen wasserfreiem Na₂CO₃, 4 Teilen Na-Acetat u. 6 Teilen KHSO₄. Chromleder, das mit einer Lsg. dieser Beize behandelt worden ist, kann mit bas. u. substantiven Farbstoffen gefärbt werden; vegetabil. gegerbte Leder u. Handschuhleder können nach dem Beizen ebenfalls mit substantiven Farbstoffen gefärbt werden; beim Färben mit den substantiven Farbstoffen kann man die Farbstoffe auch der Beizlsg. zusetzen. (Schwz. P. 114 271 vom 11/10. 1924, ausg. 16/3. 1926.) FRANZ.

Julius Huebner, Cheadle Hulme, Chester, England, *Verzieren von Geweben*. Man behandelt die tier. Faser oder Gemische von tier. Faser mit Baumwolle, Leinen usw. mit einer Kupferoxydammoniakcelluloselsg., fällt die Cellulose u. entfernt das Cu. Man bedruckt z. B. ein Gewebe mit einer 2%ig. Lsg. von Cellulose in ammoniak. Kupferoxydlsg., die 30 g Cu auf 1 l enthält, das Gewebe wird erforderlichenfalls getrocknet, mit verd. HCl behandelt, gewaschen u. gefärbt. (E. P. 250 283 vom 10/10. 1924, ausg. 6/5. 1926.) FRANZ.

Robert Clay Limited, Harold Martin Scott und Leonard Thompson Cheadle, Chester, England, *Erzeugung von Mustern auf Cellulose enthaltenden Geweben*. Man bedruckt ein Baumwollgewebe mit einer Reserve, kalandert mit h. Walzen u. behandelt mit pergamentierend wirkenden Stoffen; die nicht resistentierte Baumwolle erhält ein leinenähnliches Aussehen. Ein gebleichtes Baumwollgewebe wird nach dem Trocknen mit einer 10%ig. Gelatinelsg. bedruckt, getrocknet mit etwa 190° warmen Walzen kalandert, nach dem Abkühlen behandelt man das Gewebe etwa 5 Sek. mit H₂SO₄ von 125° Tw., wäscht, seift, spült u. kalandert; die Baumwolle kann auch vorher mercerisiert werden. (E. P. 251 102 vom 1/5. 1925, ausg. 20/5. 1926.) FRANZ.

Glorient, Inc., übert. von: **Joseph Merritt Matthews**, New York, V. St. A., *Färbemittel*. Man vermischt einen sauren Farbstoff mit reiner Fumarsäure u. saurem weinsaurem K; man erhält eine haltbare, wasserlösliche trockene Mischung, deren wss. Lsg. zum Färben von Seide verwendet werden kann. (A. P. 1 588 483 vom 8/11. 1924, ausg. 15/6. 1926.) FRANZ.

Durand & Huguenin, S. A., Basel, Schweiz, *Erzeugung von Färbungen und Drucken mit Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 431 250 Kl. 8m vom 10/3. 1923, ausg. 1/7. 1926. Zus. zu D. R. P. 418487; C. 1926. I. 1052. — C. 1926. I. 241.) FRANZ.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, *Erzeugung von echten Färbungen mit Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 432 726 Kl. 8m vom 21/3. 1924, ausg. 11/8. 1926. Zus. zu D. R. P. 418487; C. 1926. I. 1052. — C. 1925. II. 860.) FRANZ.

Durand & Huguenin, S. A., Basel, Schweiz, *Herstellung von echten Färbungen und Drucken mit Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 433 146 Kl. 8m vom 26/8. 1923, ausg. 20/8. 1926. Zus. zu D. R. P. 418487; C. 1926. I. 1052. — C. 1925. I. 1017.) FRANZ.

Alexander Lauterbach, Traun, und **Gebrüder Enderlin Druckfabrik und mechanische Weberei Aktiengesellschaft**, Wien, *Herstellung von Buntreserven mit*

Küpenfarbstoffen unter Küpenfarbstoffen. Auf die gegebenenfalls vorbereitete Ware trägt man einen oder mehrere Küpenfarbstoffe mit reservierenden, neutralen Metallverb. auf, färbt gegebenenfalls nach dem Dämpfen in einem Farbbade eines Küpenfarbstoffes aus, hierbei tritt gleichzeitig die Reservierung des Farbstoffes vom Farbbade aus ein; der zu reservierende Farbstoff kann auch durch Überdrucken oder Überflatschen aufgebracht u. dann mit alkal., erforderlichenfalls ein Reduktionsmittel enthaltender Lsg. nachbehandelt werden; der Reserve können alkal. reagierende Stoffe oder Reduktionsmittel oder beide zugesetzt werden; man bedruckt ein Gewebe mit einer Buntreserve aus Bleiacetat, K_2CO_3 , Senegalgummi, Kaolin u. Indanthren gelb G, trocknet u. färbt hierauf ohne zu dämpfen, auf einer Hydrosulfitküpe mit Indanthrenblau RS aus, dann wird gewaschen, gesäuert, gewaschen u. sd. geseift, man erhält ein Gelb unter Blau. (Oe. P. 103 911 vom 10/6. 1925, ausg. 10/8. 1926.) FRANZ.

Toleris de Grenoble, Frankreich, *Malfarbe*, bestehend aus einem Gemisch von Kolophonium, Leinöl, Trichloräthylen, Tetrachloräthylen u. Farbstoffpulver (Titanweiß u. dgl.) (F. P. 608 629 vom 4/4. 1924, ausg. 30/7. 1926.) KAUSCH.

Charles Monnet, Frankreich, *Herstellung von Poliermitteln und Farbstoffen aus Eisenoxyden.* Man fällt $Fe(OH)_2$ bzw. $FeCO_3$ aus $FeSO_4$ - oder $FeCl_2$ -Lsg. mittels Alkali oder Erdalkali bzw. deren Carbonaten, trocknet u. glüht die Ndd. (F. P. 30 527 vom 12/6. 1922, ausg. 19/7. 1926. Zus. zu F. P. 593 478; C. 1926. I. 3948.) KA.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Deutschland, *Lithopon.* Die zur Herst. des Lithopon dienenden, gereinigten Lsgg. von $ZnSO_4$ werden vor der Fällung mittels BaS mit einem Alkaliphosphat, -silicat oder einem Erdalkalisalz versetzt. Das erhaltliche Lithopon ist lichtecht. (F. P. 607 055 vom 13/11. 1925, ausg. 25/6. 1926.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Josef Haller**, Wiesdorf, *Darstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen.* (D. R. P. 433 211 Kl. 22a vom 23/5. 1923, ausg. 24/8. 1926. Zus. zu D. R. P. 390 740; C. 1924. I. 2307. — C. 1926. I. 2927.) FRANZ.)

Theodore Haebler, übert. von: **Adolphe H. Ney**, New York, V. St. A., *Blaue Monoazofarbstoffe für Wolle und Seide.* Man vereinigt die Diazoverbb. von *1-Amino-diphenylamin-3-sulfonsäure* oder *1-Amino-2'-methyl-diphenylamin-3-sulfonsäure* in alkal. Lsg. mit *1-Acetylamino-6-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure*; die Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade in licht-, wasch-, carbonisier-, walk- u. alkaliechten blauen Tönen an. (A. P. 1 586 693 vom 13/11. 1924, ausg. 1/6. 1926.) FRANZ.

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: **Henry Wenker**, Hamburg, New York, *Azofarbstoffe für Baumwolle.* Man läßt auf ein Gemisch von p-Aminobenzolazo-3,6-disulfo-1-amino-8-naphtholazobenzol, erhalten durch Kuppeln von 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol auf 1 Mol. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure in saurer Lsg., hierauf Vereinigen des so erhaltenen Monoazofarbstoffes mit 1 Mol. Diazobenzol in alkal. Lsg. u. Red. des erhaltenen Disazofarbstoffes mit Schwefelnatrium, u. p-Aminobenzolazosalicylsäure in Ggw. von säurebindenden Mitteln Phosgen einwirken, der Farbstoff färbt Baumwolle in licht- u. waschechten grünen Tönen, die sich leicht weiß ätzen lassen; behandelt man ein Gemisch von 2 Moll. p-Aminobenzolazosalicylsäure u. 1 Mol. p-Aminobenzolazo-3,6-disulfo-1-amino-8-naphtholazo-p-aminobenzol, erhalten durch Vereinigen von 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol mit 1 Mol. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure in saurer Lsg. u. darauffolgende Einw. eines zweiten Mol. p-Nitrodiazobenzol in alkal. Lsg. u. Red. des so erhaltenen Disazofarbstoffes mit Schwefelnatrium, mit Phosgen in Ggw. eines säurebildenden Mittels, so erhält man einen Baumwolle grün färbenden Farbstoff. (A. P. 1 594 805 vom 6/11. 1925, ausg. 3/8. 1926.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Azofarbstoffen.* Man behandelt Azofarbstoffe aus p-Nitroarylaminsulfonsäure u. Salicyl-

säure oder ihren Homologen mit alkal. Reduktionsmitteln, hierbei werden zwei NO₂-Gruppen zu einer Azo- oder Azoxy- reduziert; die Farbstoffe kann man auch erhalten, wenn man die Azofarbstoffe aus unsulfonylierten p-Nitroarylaminen u. Salicylsäure sulfoniert u. dann alkal. reduziert, oder diese Farbstoffe erst reduziert u. dann sulfoniert. Man reduziert den Monoazofarbstoff aus diazotierter p-Nitranilin-*o*-sulfonsäure u. Salicylsäure mit einer Lsg. von Na₂S, der erhaltene Farbstoff liefert beim Kochen mit einer Chromsalzlg. eine wasserlösliche Chromverb., die Baumwolle in echten kupferfarbenen Tönen anfärbt. Der Farbstoff aus diazotiertem p-Nitranilin u. Salicylsäure liefert nach dem Reduzieren u. Sulfonieren einen Farbstoff, der Wolle u. Baumwolle in braunroten Tönen anfärbt. Der Monoazofarbstoff aus diazotiertem p-Nitranilin u. Salicylsäure liefert nach dem Sulfonieren u. Reduzieren mit Traubenzucker in alkal. Lsg. einen Farbstoff, der die pflanzliche u. tierische Faser in orangefarbenen Tönen anfärbt. (E. P. 250 075 vom 13/7. 1925, ausg. 29/4. 1926.) FRANZ.

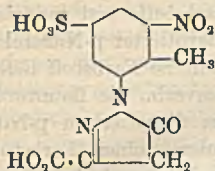
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von gelben Azofarbstoffen*. Man nitriert die Monoazofarbstoffe aus diazotierten Naphthylamin-sulfosäuren u. Diphenylamin, die Farbstoffe können vor der Nitrierung in die N-Nitrosoderivv. übergeführt werden. Die Farbstoffe färben Wolle, Seide, Leder u. Papier in echten gelben Tönen. (E. P. 252 617 vom 5/11. 1925, ausg. 24/6. 1926. F. P. 605 007 vom 24/10. 1925, ausg. 18/5. 1926. D. Prior. 15/12. 1924.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: August Dorrer, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung gelber Azofarbstoffe*. (D. R. P. 431 772 Kl. 22a vom 16/12. 1924, ausg. 16/7. 1926. — C. 1926. II. s. vorst. Ref.) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corporation, New York, V. St. A., übert. von: Hermann Wagner, Soden, und Albert Funke, Höchst a. M., *Gelbrote Azofarbstoffe*. Man vereinigt die Diazoverbb. von 3-Nitro-4-amino-1-phenolalkyläther, wie -methyl- oder -äthyläther, mit Acelessigsäurearylidin, insbesondere dem *o*-Toluidid, p-Anisidid, *o*-Nitro-p-anisidid; die Farbstoffe liefern lichtechte gelbrote Farblacke. (A. P. 1595 269 vom 8/10. 1925, ausg. 10/8. 1926.) FRANZ.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz und Melchior Böniger, Basel, Schweiz, *Diazotierbare Azofarbstoffe*. Man vereinigt 1 Mol. der Tetrazoverb. eines p-Diamins mit 1 Mol. einer *o*-Oxycarbonsäure u. 1 Mol. 1-(2'-Methyl-3'-amino-5'-sulfo)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon oder -5-pyrazolon-3-carbonsäure, man kann die Tetrazoverb. auch zuerst mit einem Mol. des Pyrazolonderivv. u. dann mit einer Kupplungskomponente vereinigen, an Stelle der 1-(2'-Methyl-3'-amino-5'-sulfo)-phenylpyrazolonderivv. kann man auch die entsprechenden Nitroverb. verwenden u. dann reduzieren. Die Farbstoffe können auf der Faser diazotiert u. mit Aminen, Phenolen, Pyrazolonen, Naphthol entwickelt werden. Man vereinigt z. B. die Tetrazoverbb. des Benzidins mit 1 Mol. *o*-Kresotinsäure u. 1 Mol. 1-(2'-Methyl-3'-amino-5'-sulfo)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, der erhaltene Disazofarbstoff färbt Baumwolle in lebhaften gelborangen Tönen, auf der Faser diazotiert u. mit *m*-Toluyldiamin erhält man etwas braunere Töne, mit β -Naphthol lebhaft orange waschechte Färbungen; das Zwischenprod. aus tetrazotiertem Dianisidid u. Salicylsäure liefert mit 1-(2'-Methyl-3'-amino-5'-sulfo)-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure einen Disazofarbstoff, der Baumwolle rot färbt, nach dem Diazotieren u. Entwickeln mit β -Naphthol erhält man blaurote, säure-, wasch- u. lichtechte Färbungen. Man vereinigt die Tetrazoverb. des Tolidins mit 1 Mol. 1-(2'-Methyl-3'-nitro-5'-sulfo)-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure u. hierauf mit 1 Mol. 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure in alkal. Lsg.; der erhaltene Disazofarbstoff wird dann mit Na₂S reduziert, der Farbstoff färbt Baumwolle in violettbraunen Tönen, die nach dem Entwickeln waschecht werden. Der Farbstoff aus tetrazotiertem Benzidin u. 1 Mol. 1-(2'-Methyl-3'-amino-5'-sulfo)-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure u. 1 Mol. der Monoazofarbstoffe aus diazotierter p-Phenylendiamin-

sulfosaure u. m-Toluyldiamin färbt Baumwolle in rotbraunen Tönen, die nach dem Entwickeln mit β -Naphthol waschecht werden. Die 1-(2'-Methyl-3'-nitro-5'-sulfo)-phenyl-5-pyrazolone erhält man durch Kondensation von 6-Nitro-2-tolyhydrazin mit Acetessigester oder Oxal-essigester u. Verseifen der Prodd. 6-Nitro-2-tolyhydrazin-4-sulfosaure, erhältlich durch Reduktion der Diazoverb. der 6-Nitro-2-toluidin-4-sulfonsäure mit schwefliger Säure, gibt mit Oxalessigester 1-(2'-Methyl-3'-nitro-5'-sulfo)-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure. Durch Red. mit Fe u. Säuren erhält man hieraus die Aminoverb. Mit Acetessigester liefert die 6-Nitro-2-tolyhydrazin-4-sulfonsäure das 1-(2'-Methyl-3'-nitro-5'-sulfo)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, das bei der Red. in die entsprechende Aminoverb. übergeht. (E. P. 252 957 vom 28/9. 1925, ausg. 1/7. 1926.) FR.



Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*. Man vereinigt Diazo-, Tetrazo- oder Diazoazoverbb., die keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, mit den Diaryliden der 2-Naphthol-3,6-dicarbonsäure. Das in der üblichen Weise gewonnene Dianilid der 2-Naphthol-3,6-dicarbonsäure liefert Nadeln aus Pyridin, F. 282° (unkorr.); Di-o-toluidid der 2-Naphthol-3,6-dicarbonsäure, kleine Blättchen aus Pyridin + W., F. 255° (unkorr.); Di-m-chloranilid der 2-Naphthol-3,6-dicarbonsäure, rechteckige Blättchen aus Pyridin + W., F. 243—244° (unkorr.); Di-o-anisidid der 2-Naphthol-3,6-dicarbonsäure, Krystalle aus Xylol, F. 150—152° (unkorr.); Di- α -naphthalid der 2-Naphthol-3,6-dicarbonsäure, Krystalle aus Nitrobenzol + Xylol, F. 218—220° (unkorr.). Der Azofarbstoff aus diazotiertem 4-Nitro-1,2-toluidin u. dem Dianilid der 2-Naphthol-3,6-dicarbonsäure blautstichig rote Lacke. Beim Entwickeln der mit dem Dianilid der 2-Naphthol-3,6-dicarbonsäure getränkten Baumwolle mit diazotiertem 4-Nitro-1,2-anisidin erhält man echte blautstichig rote Färbungen. (F. P. 601 687 vom 5/8. 1925, ausg. 5/3. 1926. D. Prior. 16/8. 1924.) FRANZ.

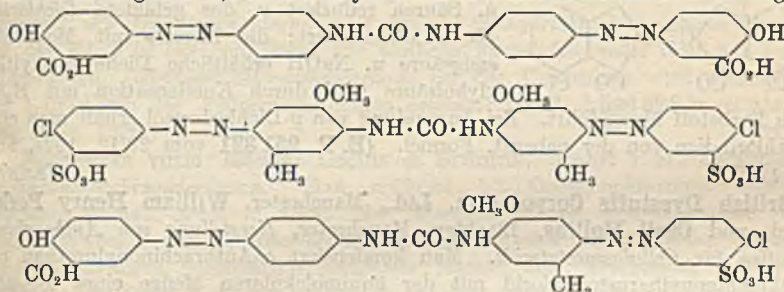
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt sulfonierte oder nicht sulfonierte Diazoverbb., Tetrazo-verb. oder Diazoazoverbb. mit den Aryliden der 2-Naphthol-6-carbonsäure. Die Farbstoffe können auf der Faser erzeugt werden; die in Substanz erzeugten Farbstoffe können zum Färben von Wolle, zur Herstellung von Farblacken usw. dienen. Der Farbstoff aus der Diazoverb. des 4-Chlor-2-nitramilins u. dem Anilid der 2-Naphthol-6-carbonsäure liefert einen lichtechten orangeroten Farblack. Beim Entwickeln der mit Bis-2,6-oxynaphthoyl-1,6-naphthylendiamin getränkten Baumwolle mit diazotiertem 2,5-Dichloranilin erhält man echte braune Färbungen. Der Azofarbstoff aus diazotierter Anilin-2,4-disulfonsäure u. Bis-2,6-oxynaphthoyldianisidin färbt Wolle in echten orangefarbenen Tönen. (F. P. 601 709 vom 6/8. 1925, ausg. 6/3. 1926. D. Prior. 16/8. 1924.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*. Man vereinigt die Diazoverbb. der Farbstoffe, die man durch Kuppeln von Diazoverbb. nicht sulfonierter Amine mit Sulfaminsäuren aromatischer Amine erhalten kann, in Substanz oder auf der Faser mit Kupplungskomponenten, die keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, wie β -Naphthol, Arylide der 2,3-Oxynaphthoesäure oder Acetessigsäure, Pyrazolone usw. Man vereinigt die Diazoverb. von o-Anisidin in alkal. Lsg. mit 1-Naphthylsulfaminsäure, diazotiert abermals u. bringt in die klare Diazolsg. ein mit 2,3-Oxynaphthoesäure- β -naphthylamid getränktes Gewebe, man erhält schwarze Färbungen, mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon erhält man ein Scharlach, mit 1-Naphthol-4-carbonsäure ein Schwarz. (F. P. 604 443 vom 12/10. 1925, ausg. 4/5. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Schneider**, Köln a. Rh., und **Wilhelm Neelmeier**, Leverkusen), *Darstellung von beizenziehenden Disazofarbstoffen.* (D. R. P. 431 264 Kl. 22a vom 5/4. 1924, ausg. 1/7. 1926. — C. 1925. II. 1898.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ernst Fellmer**, Leverkusen), *Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe.* (D. R. P. 431 265 Kl. 22o vom 21/10. 1924, ausg. 1/7. 1926. — C. 1926. I. 2974.) FRANZ.

National Aniline & Chemical Co. Inc., New York, übert. von: **Leon W. Geller**, Hamburg, New York, V. St. A., *Herstellung von Disazofarbstoffen.* Man läßt auf ein Gemisch von ungefähr 1,3 Mol. 4-Oxy-4'-aminoazobenzol-5-carbonsäure u. ungefähr



1 Mol. 4'-Chlor-2-methyl-5-methoxy-4-aminoazobenzol-5'-sulfonsäure in Ggw. von Soda Phosgen einwirken; man erhält wahrscheinlich ein Gemisch von 3 Disazofarbstoffen; das Prod. färbt Baumwolle in wasch- u. lichtechten citronengelben Tönen an, Wolle u. Seide werden ebenfalls gelb gefärbt. (A. P. 1 594 828 vom 28/4. 1924, ausg. 3/8. 1926.) FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Offenbach u. Frankfurt a. M., *Herstellung von basischen Farbstoffen der Malachitgrünreihe.* Man kondensiert 2,3,5-Trichlorbenzaldehyd oder 2,3,4,5-Tetrachlorbenzaldehyd mit 2 Moll. eines N-Mono- oder N-Dialkylderiv. eines Arylamins oder eines Gemisches dieser Derivv. u. oxydiert die erhaltene Leukobase. 2,3,5-Trichlorbenzaldehyd, aus 2,3,5-Trichlortoluol in der üblichen Weise, F. 75—76°, gibt mit Monoäthyl-o-toluidin eine Leukobase, die nach der Oxydation mit PbO₂ in einen Farbstoff übergeht, der gebeizte Baumwolle, Seide u. Kunstseide in reinen blauen Tönen färbt. 2,3,4,5-Tetrachlorbenzaldehyd, F. 106 bis 106,5°, kann man erhalten, indem man ein Gemisch von Cl₂ u. Luft in eine Lsg. von 4-Chloracet-o-toluidin in einem von Cl₂ nicht angreifbaren Lösungsm. einleitet, das Hauptprod. der Rk., 3,4,5-Trichloracet-o-toluidin, verseift u. die NH₂ nach SANDMEYER durch Cl ersetzt; das erhaltene 2,3,4,5-Tetrachlortoluol wird dann in der Seitenkette chloriert u. das 2,3,4,5-Tetrachlorbenzalchlorid verseift. Der 2,3,4,5-Tetrachlorbenzaldehyd kann aus dem Gemisch mit 2,3,5,6-Tetrachlorbenzaldehyd mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeit der Bisulfitverb. getrennt werden. Gemische dieser Aldehyde kann man durch Chlorieren von Acet-o-toluidin oder eines Gemisches von 4- u. 6-Chloracetyl-o-toluidin, erhältlich aus o-Nitrotoluol durch Chlorieren, Reduzieren, Acidyliren, darstellen. 2,3,4,5-Tetrachlorbenzaldehyd liefert mit Diäthylanilin u. Oxydieren der Leukobase einen Farbstoff, grün glänzende Krystalle, der gebeizte Baumwolle, Seide oder Kunstseide in sehr reinen blaugrünen Tönen färbt. (E. P. 251 511 vom 23/9. 1925, ausg. 27/5. 1926. F. P. 603 650 vom 24/9. 1925, ausg. 20/4. 1926. D. Prior. 27/9. 1924.) FRANZ.

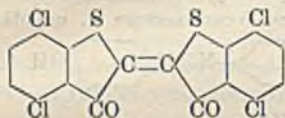
I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Reyher**, Offenbach a. M.), *Basische Farbstoffe der Malachitgrünreihe.* (D. R. P. 432 427 Kl. 22b vom 28/9. 1924, ausg. 6/8. 1926. — C. 1926. II. s. vorst. Ref.) FRANZ.

Sailendra N. Gupta, San Francisco, California, *Indigo*. Man oxydiert Anilin in Ggw. von Mineralsäuren mit Chromoxyden, Alkalibichromaten, Superoxyden, BaO₂, Kaliumchlorat, Calciumhypochlorit usw. u. behandelt die erhaltene Verb. (I.) mit einer organ. Säure, wie Essigsäure, Citronensäure usw. (A. P. 1 588 960 vom 10/5. 1924,

ausg. 15/6. 1926.)

FRANZ.

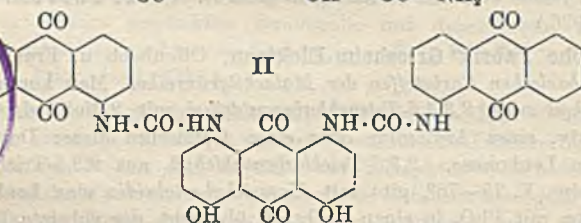
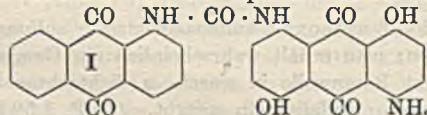
United Alkali Company Limited, Herbert Dodd und William Colin Sprent, Liverpool, Lancaster, England, *Tetrachlorthioindigo*. Man behandelt Dichlorbenzol mit Chlorsulfonsäure u. scheidet das Dichlorbenzolsulfonsäurechlorid durch Zusatz von W. ab; das Prod. wird dann mit Zn oder Fe u. Säuren reduziert u. das gebildete *Dichlorthiophenol* abdestilliert; die hieraus mit Monochlressigsäure u. NaOH erhaltliche *Dichlorphenylthioglykolsäure* wird durch Kondensation mit H₂SO₄



in den Farbstoff übergeführt. Bei Anwendung von p-Dichlorbenzol erhält man einen Tetrachlorindigo von der nebenst. Formel. (E. P. 251 321 vom 29/12. 1924, ausg. 27/5. 1926.)

FRANZ.

British Dyestuffs Corporation, Ltd., Manchester, William Henry Perkin, Oxford, und Cecil Hollins, Blackley, Manchester, Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen für Celluloseacetatseide. Man kondensiert α -Anthrachinonylurethan oder α -Anthrachinonylharnstoffchlorid mit der äquimolekularen Menge eines α -Amino-



anthrachinons oder seiner Deriv., wie 1,4-, 1,5- oder 1,8-Diaminoanthrachinon, Diaminoanthrarufin oder Diaminochryszin oder man kondensiert α -Anthrachinonylurethan oder α -Anthrachinonylharnstoffchlorid mit einem halben Mol. Diaminoanthrarufin oder Diaminochryszin. Der Farbstoff I aus *Diaminoanthrarufin* u. α -Anthrachinonylurethan färbt Celluloseacetatseide braun, der Farbstoff (II) aus *Diaminochryszin* u. α -Anthrachinonylurethan färbt stahlgrau. (E. P. 248 858 vom 16/12. 1924, ausg. 8/4. 1926.)

FRANZ.

Newport Company, Carrollville, übert. von: Ivan Gubelmann, South Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., Anthrachinonfarbstoffe. Man kondensiert Halogensubstitutionsprodd. des durch Erhitzen von 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl erhaltlichen Pyranthrons mit Carbazol, zweckmäßig in Ggw. von hochsiedenden Verdünnungsmitteln, Na-Acetat u. bas. Kupferacetat; der Farbstoff aus *Dibrom- oder Dichlorpyranthron* u. *Carbazol* färbt Baumwolle aus der Küpe in braunen Tönen an, bei der Farbstoffbildung wird vermutlich nur 1 Halogenatom durch das Carbazol ersetzt. (A. P. 1 596 530 vom 9/5. 1925, ausg. 17/8. 1926.)

FRANZ.

Newport Company, Carrollville, übert. von: Ivan Gubelmann, South Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., Anthrachinonfarbstoffe. Man kondensiert die Halogensubstitutionsprodd. des durch Erhitzen von 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl

entstehenden *Pyranthrons* mit *Aminodibenzanthron*; die Kondensation verläuft am besten in Ggw. von hochsiedenden Verdünnungsmitteln, Na-Acetat u. bas. Kupferacetat; der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in braunen Tönen. (A. P. 1 596 531 vom 9/5. 1925, ausg. 17/8. 1926.) FRANZ.

Newport Company, Milwaukee, übert. von: **Ivan Gubelmann**, South Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen*. Man kondensiert die Halogensubstitutionsprodd. des durch Erhitzen von 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl erhältlichen Pyranthrons mit 1-Aminoanthrachinonen oder ihren Substitutionsprodd., zweckmäßig in Ggw. eines hochsd. Verdünnungsmittels, eines säurebindenden Stoffes, Na-Acetat, u. eines Katalysators, Cu-Acetat. Der Farbstoff aus *Dibrompyranthron* u. *1-Amino-2-methylantrachinon* färbt Baumwolle aus der Küpe in braunen Tönen an; ähnliche Farbstoffe erhält man mit *1-Aminoanthrachinon*, *1-Amino-6-chloranthrachinon*; bei der Umsetzung wird wahrscheinlich nur 1 Br durch das Aminoanthrachinon ersetzt. (A. P. 1 596 528 vom 4/4. 1925, ausg. 17/8. 1926.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Herstellung von Arylidanthrachinonderivaten*. Man erwärmt 5,8-Dihalogenchinizarin mit einem primären arom. Amin in Ggw. oder Abwesenheit von säurebindenden Mitteln. Beim Erwärmen von *5,8-Dichlorchinizarin* mit *Anilin* u. Na-Acetat erhält man *Dianilidochinizarin*, tiefgefärbte glänzende Nadeln aus Chlorbenzol, F. 258—260°, die Sulfosäure färbt Wolle aus saurem Bade grün; der *Di-p-toluidochinizarin*, erhalten aus *5,8-Dichlorchinizarin* u. *p-Toluidin*, tiefblaue glänzende Nadeln, F. oberhalb 270°, die Sulfosäure färbt Wolle in gelbstichig grünen Tönen an. (F. P. 606 804 vom 23/11. 1925, ausg. 21/6. 1926. D. Prior. 12/12. 1924.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Ballauf**, **Friedrich Muth** und **Albert Schmelzer**, Elberfeld, *Darstellung von Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 431 221 Kl. 22d vom 5/10. 1924, ausg. 5/7. 1926. Zus. zu D. R. P. 422 168; C. 1926. I. 1890. — C. 1926. I. 247.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von indigoiden Farbstoffen und deren Zwischenprodukten*. (D. R. P. 431 674 Kl. 22c vom 9/11. 1924, ausg. 15/7. 1926. Schw. Prior. 30/11. 1923. Zus. zu D. R. P. 425 352; C. 1926. I. 2850. — C. 1926. I. 2849.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein**, **Heinrich Greune**, **Heinrich Vollmann**, Höchst a. M.), *Darstellung von Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 433 192 Kl. 22c vom 17/2. 1924, ausg. 24/8. 1926. — C. 1926. I. 1053.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Thiess** und **Carl J. Müller**, Höchst a. M.), *Darstellung von blauen Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 433 290 Kl. 22c vom 28/1. 1923, ausg. 27/8. 1926. Zus. zu D. R. P. 411 652; C. 1925. I. 2728. — C. 1924. II. 2426.) FRANZ.

Newport Company, Milwaukee, übert. von: **Ivan Gubelmann**, South Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe*. Man kondensiert Halogensubstitutionsprodd. von Pyranthron mit 2-Aminoanthrachinonen, ihren Homologen u. Derivv., am besten in Ggw. eines hochsd. Verdünnungsmittels, eines säurebindenden Stoffes, wie Na-Acetat, u. eines Katalysators, wie bas. Kupferacetat; der Farbstoff aus *Dibrompyranthron* u. *2-Aminoanthrachinon* färbt Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe in braunen Tönen, bei dem Verf. wird wahrscheinlich ein Br durch das Aminoanthrachinon ersetzt. (A. P. 1 596 529 vom 4/4. 1925, ausg. 17/8. 1926.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe*. Man führt in Aminoanthrachinone, oder ihre Derivv., die eine oder mehrere Aminogruppen enthalten, einen oder mehrere Reste in m-Stellung

substituierter Benzoesäuren ein, insbesondere m-Oxybenzoesäuren, deren Hydroxylgruppe veräthert ist. Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch gute Lichtechtheit aus. Der Farbstoff aus 1,4-Diaminoanthrachinon u. m-Methoxybenzoylchlorid in Nitrobenzol färbt Baumwolle in bläulich roten Tönen an, mit 1,5-Diaminoanthrachinon erhält man einen gelb färbenden Küpenfarbstoff, mit 1,5-Diamino-4-oxyanthrachinon einen rot, mit 1,5-Diamino-4-methoxyanthrachinon einen orange, mit Diaminoanthrarufin einen violettblau, mit 1-Methoxy-4-aminoanthrachinon einen scharlach färbenden Küpenfarbstoff; der Farbstoff aus 1,4-Diaminoanthrachinon u. m-Toluylsäurechlorid färbt bläulich rot, der aus 1-Aminoanthrachinon u. Isophthalsäure grünstichig gelb, die aus 1,5-Diaminoanthrachinon u. m-Toluylsäure, m-Benzoylaminobenzoesäure u. 3-Methylthiobenzol-1-carbonsäure gelb, die aus Isophthalsäure u. 3-Brom-1-aminoanthrachinon citronengelb, u. 1-Benzoylamino-4-aminoanthrachinon rot, u. 1-Benzoylamino-5-aminoanthrachinon gelb, der aus 5-Methoxyisophthalsäure u. 1-Aminoanthrachinon citronengelb, der aus m,m'-Diphenyldicarbonsäure u. 1-Aminoanthrachinon citronengelb, u. 1-Benzoylamino-5-aminoanthrachinon gelb, u. 1-Benzoylamino-4-aminoanthrachinon rot, u. 3-Brom-1-aminoanthrachinon citronengelb. (F. P. 604 347 vom 7/10. 1925, ausg. 3/5. 1926. D. Priorr. 16/2. 1925 u. 27/8. 1925.) FR.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Herstellung von Küpenfarbstoffen*. Man erhitzt 2-Methylanthrachinon mit anderen als p-Diaminen u. Schwefel. Beim Erhitzen von 2-Methylanthrachinon mit 1,5-Naphthylendiamin u. Schwefel auf 240—250° erhält man einen Farbstoff, der nach dem Extrahieren mit Na₂S u. Reinigen mit NaOCl Baumwolle aus der Küpe in rötlich gelben Tönen färbt; beim Erhitzen von 2-Methylanthrachinon mit Diaminobenzanthron u. Schwefel erhält man einen Küpenfarbstoff, der Baumwolle in orangebraunen Tönen färbt. (F. P. 604 450 vom 12/10. 1925, ausg. 4/5. 1926.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Farbstoffpasten*. Man setzt den wss. Pasten von organ. Küpenfarbstoffen geringe Mengen eines löslichen Permanganats, KMnO₄, zu; hierdurch wird das Absitzen des Farbstoffes u. das Dickwerden der Farbstoffpasten verhindert. (E. P. 247 052 vom 29/5. 1925, ausg. 4/3. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: Ernst Theobald, Ludwigshafen a. Rh.), *Verhinderung des Zusammenbackens von Küpenfarbstoffpasten*. (D. R. P. 433 413 Kl. 8m vom 18/9. 1924, ausg. 28/8. 1926. — s. vorst. Ref.) FRANZ.

British Dyestuffs Corporation Ltd., Manchester, **James Baddiley** und **Arnold Shepherdson**, Blackley, Manchester, *Herstellung von rötlichgelben Küpenfarbstoffen*. Man löst rohes Flavanthron in H₂SO₄ u. fällt fraktioniert, oder man behandelt den Farbstoff in einer H₂SO₄ von solcher Stärke, daß nur die Verunreinigungen gel. werden, aber nicht das reine Flavanthron. Das reine Flavanthron färbt Baumwolle rötlicher u. lebhafter als der nicht gereinigte Farbstoff. (E. P. 249 993 vom 5/3. 1925, ausg. 29/4. 1926.) FRANZ.

Morton Sundour Fabrics, Ltd., Carlisle, Cumberland, **James Morton**, **James Ivor Morgan Jones** und **Birkett Wylam Lancaster**, **John Edmund Guy Harris**, Carlisle, Cumberland, *Herstellung von wasserlöslichen beständigen Derivaten von Küpenfarbstoffen*. Man suspendiert einen Küpenfarbstoff in Ggw. eines Metalles in einer tertiären Base u. behandelt dann mit Chlorsulfonsäure oder ihren Salzen, rauchende H₂SO₄, SO₃ oder Salzen der Pyroschwefelsäure. Als Küpenfarbstoffe kann man Anthrachinon- oder indigoide Farbstoffe verwenden, wie Caledongelb G (Flavanthron), Caledonrot BN (Anthrachinon-1,2-naphthaeridon), Caledonblau R (N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin), Caledonjadegrün (Dimethoxydibenzanthron); als Metalle benutzt man Zn, Cu. Die erhaltenen Verbb. dienen zum Färben u. Bedrucken von Geweben; der Farbstoff wird entwickelt durch Behandeln mit sauren Oxydationsmitteln, wie

saure FeCl₃-Lsg., alkal. Hypochloritlsg. (E. P. 251 491 vom 1/11. 1924, ausg. 27/5. 1926.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Herstellung von Schwefelfarbstoffen*. Man verschmilzt Leukindophenole, in denen der H der NH₂-Gruppe durch eine Methylen-, Benzyliden-, Benzoyl- oder Acylgruppe substituiert ist, mit Schwefel oder schwefelabgebenden Verbb. Man vermischt 4-Amino-4'-oxydiphenylamin mit Benzaldehyd u. erhitzt die entstandene Benzylidenverb. mit Schwefel auf 200°, der Farbstoff färbt Baumwolle aus schwefelalkal. Bade in seifen-, koch-u. säureechten rötlich braunen Tönen an. Ersetzt man den Benzaldehyd durch Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid, so erhält man einen Schwefelfarbstoff von ähnlichen Eigenschaften. (E. P. 247 378 vom 10/2. 1925, ausg. 11/3. 1926.) FRANZ.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Herstellung von chlorechten Schwefelfarbstoffen*. Man verschmilzt arom. Dioxyverb. u. Aminocarbazole mit Polysulfiden unter Druck; an Stelle der Dioxyverb. kann man die entsprechenden Chinone, an Stelle der Aminocarbazole Carbazolderivv. verwenden, die in der Alkalipolysulfidschmelze in Aminocarbazole übergehen, wie Nitro-, Nitroso-, Nitronitrosocarbazole. Die Farbstoffe färben Baumwolle in blauen bis grünen bis schwarzen chlorechten Tönen an. Beim Erhitzen von *Hydrochinon* u. *3-Nitrocarbazol* mit Alkalipolysulfiden erhält man einen blauschwarz färbenden Schwefelfarbstoff; *Benzochinon* u. *3-Nitrocarbazol* liefert beim Erhitzen mit Alkalipolysulfiden einen schwarzen, *Hydrochinon* u. *2-Aminocarbazol* einen violetten, *Hydrochinon* u. *3,6-Dinitrocarbazol* einen schwarzen Schwefelfarbstoff; die Farbstoffe können auch aus der Hydrosulfitküpe gefärbt werden. (E. P. 248 424 vom 1/11. 1924, ausg. 14/4. 1926.) FRANZ.

Wilhelm Eberlein, Kochel, *Fällung basischer Farbstoffe*. (Reff. nach D. R. PP. 415203, 416462 u. 416463 vgl. C. 1925. II. 1392 u. 2100.) Nachzutragen ist, daß die erhältlichen Silicatfarblacke einer Behandlung mit sauren Farbstoffen, Beizen- oder Schwefelfarbstoffen oder mit Gerbsäure o. dgl. unterworfen werden können. (Oe. P. 103 701 vom 6/8. 1923, ausg. 10/7. 1926. D. Prior. 6/8. 1922.) KÜHLING.

A. Nehring & Sons Co., übert. von: **Adolph Nehring**, Chicago, *Entfernungsmittel für Anstriche und Lacke*, bestehend aus 43 Teilen eines stärkehaltigen Stoffes (Mehl), $\frac{1}{6}$ Teil calcinierter Soda u. $\frac{1}{12}$ Teil gemahlener Bimssteins o. dgl. (A. P. 1 596 990 vom 19/2. 1923, ausg. 24/8. 1926.) KAUSCH.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

H. Röhrig, *Aluminiumapparate in der Zuckerindustrie*. Es wurden ausgewogene Rein-Al-Blechtefeln in die verschiedenen Säfte eingehängt u. nach Ablauf der Versuchsdauer (36 Stdn., 6 Wochen, 2 Monate, 56 Tage) gereinigt u. zurückgewogen. Es zeigte sich, daß ein Teil der Gewichtsverluste durch rein mechan. Abnutzung herbeigeführt worden war, indem die lose aufgehängten Bleche in den einzelnen Kochern stark herumgewirbelt worden waren. Die durch rein chem. Einw. bedingten Gewichtsverluste sind erheblich in allen Fällen, wo die Blechproben mit gekalkten Säften in Berührung kamen. Die neutralen Säfte haben in einer beachtenswerten Anzahl von Fällen prakt. keine Veränderung des Al bewirkt. (Dtsch. Zuckerind. 51. 925—26. Grevenbroich.) RÜHLE.

Jaroslav Souček, *Die erste tschechoslovakische Vegetationsstation zur Untersuchung der Rübenböden auf den Gehalt an pflanzlichen Nährstoffen nach der Methode von Mitscherlich und die im ersten Jahre erzielten Ergebnisse*. In der Station sind im Jahre 1925 eine Anzahl von Zuckerrübenböden auf Nährstoffe, die von den Wurzeln l. gemacht werden können, nach dem Verf. von MITSCHERLICH untersucht worden, wobei sich ergab, daß alle untersuchten Böden einen gewissen, mehr oder weniger großen Überschuß an K₂O oder P₂O₅ enthalten, u. sich wesentlich im Gehalte an von den Pflanzen aufnehmbarem N voneinander unterschieden. Bei allen Böden, die Mangel an N zeigten,

konnte die Ernte durch Vermehrung des N-Gehaltes gehoben werden. Einige theoret. Unterss. haben die Richtigkeit der Theorie MITSCHERLICH'S ergeben; sein Verf. ist bisher das einzige Verf., das für die Praxis anwendbare Ergebnisse über das Düngerbedürfnis der Böden liefert. Danach ausgeführte Analysen lassen, besonders beim Rübenbau, sehr bedeutende Ersparnisse an Düngerkapital erzielen. (Listy Cukrovarnické 44. 185; Ztschr. f. Zuckerind. d. öchoslovak. Rep. 50. 515—18. 523 bis 528.)

RÜHLE.

Jaroslav Souček, *Über die Wirkung gesteigerter Chilesalpetergaben zur Zuckerrübe*. Es werden 65 Verss., die im Jahre 1924 mit Gaben von 0, 100, 200, 300 u. 450 kg Chilisalpeter auf den ha angestellt wurden, nach Ausführung u. Ergebnissen eingehend besprochen. Im Gegensatz zu früheren Verss. (1923) hat der Salpeter 1924 eine größere Zunahme des Erntegewichtes an Wurzeln u. Blättern als Folge der günstigen Witterung bewirkt u. weder eine Senkung des Zuckergehaltes noch eine Verminderung der Reinheit des Saftes verursacht. Die Rüben aus 1924 waren reifer als die aus 1923. Der N-Gehalt war bei vermehrten Salpetergaben ein wenig erhöht. Ferner zeigte sich die Einw. der Bodenbeschaffenheit u. Bodenzus. auf die Ernte bei Salpetergabe. (Listy Cukrovarnické 44. 129; Ztschr. f. Zuckerind. d. öchoslovak. Rep. 50. 419—22. 499 bis 502. 507—14.)

RÜHLE.

G. E. van Nes, *Über Dicksaftentzuckerung durch Einziehen einer Sirupreihe von abnehmender Reinheit*. Während nach PASMA der Dicksaft in einer Dicksaftkochung teilweise entzuckert wird u. die folgenden Kochungen ausschließlich dazu dienen, den aus der 1. Kochung erhaltenen Sirup mit Dicksaft systemat. zu Melasse zu entzuckern, wird nach vorliegend beschriebener Arbeitsweise bei jeder Kochung der Dicksaft entzuckert. Bei jeder niedrigeren Kochung wird aber die Entzuckerung des Dicksaftes durch allmähliche Verdünnung mit Sirupen aus der höheren Kochung einen Schritt weitergetrieben, bis man bei der Melassekochung die völlige Entzuckerung des Dicksaftes zu Melasse durch eine zweckmäßig fortgesetzte Verdünnung mit Sirupen von sinkenden Reinheiten aus den Hauptkochungen erzielt. Dieses Kochschema verläuft rund 20% schneller als das von PASMA, bedarf aber einer scharfen Kontrolle. Durch Einführung der neuen Arbeitsweise konnten etwa 50% Melassezucker als Einwurf zurückgeführt werden, was früher nicht möglich war. (Archief Suikerind. Nederland Indie 1926. 257—65. Pasoerocan.)

GROSZFELD.

VI. Staněk und J. Vondrák, *Studie über die Farbe des Saftes. I. Über das Färbungsvermögen der Säfte bei der Verdampfung*. Zweck der Arbeit war die Ausarbeitung einer Methodik u. eines App., wonach das Studium der B. von Farbstoffen beim Verarbeiten verschiedenartig gereinigten, aus verschiedenem Rübenmaterial herrührenden Saftes, sowie die Erfassung der Einw. einiger Nichtzuckerstoffe u. der Beschaffenheit verschiedenen Rübenmaterials usw. möglich ist. Die mittels der gewählten Methodik u. des App. (Abbildung im Original) angestellten Unterss. werden eingehend beschrieben u. ihre Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt. (Listy Cukrovarnické 44. 271; Ztschr. f. Zuckerind. d. öchoslovak. Rep. 51. 1—8.)

RÜHLE.

C. F. Bardorf, *Erscheinungen des Überreißens aus Vakuumpfannen beim Konzentrieren von Zuckerlösungen*. Das Überreißens fester Stoffe mit den Dämpfen sd. Fl. erfolgt nach Menge u. Art dieser Stoffe je nach dem Grade der Verdampfung, dem Dampfdrucke im App., der Verteilung der Heizfläche u. der Zus., D. u. Viscosität der sd. Fl. Deshalb können Ergebnisse von Unterss. hierüber Wert nur für App. u. Fl. gleicher oder ähnlicher Art haben. Die Verss. des Vf. haben deshalb nur Wert für die von ihm verwendete Art von Pfannen (coil type, vgl. Abbildung im Original) u. von Sicherungsvorr. zur Aufnahme von verspritzten u. mitgerissenen Stoffen. Doch ist auch die allgemein belangreiche Tatsache festgestellt worden, daß die übergerissenen Stoffe keineswegs in dem Verhältnisse zueinander stehen, wie in der ursprünglichen Fl. So übertrifft der Aschengehalt der übergerissenen Stoffe bei weitem die der ein-

geengten Fl. u. Sirupe (Tabelle). (Canadian Chemistry Metallurgy 10. 175—77. Montreal.) RÜHLE.

Hans Hadert, *Kalisalzgewinnung aus Schlempe*. Besprechung des bei Aufarbeitung der *Schlempekohle* eingeschlagenen Verf. Diese Kohle besteht aus (%): Kohle u. Unl. 16,4, H₂O 3,0, K₂CO₃ 61,5, KCl 6,4, K₂SO₄ 2,0, Na₂CO₃ 10,7. (Zentralblatt f. Zuckerind. 34. 921. Leipzig.) RÜHLE.

Richard F. Jackson, Clara Gillis Silsbee und Max J. Proffitt, *Die Herstellung der Lävulose*. Der Bericht wird durch Betrachtung der Krystallisation der Lävulose beendet. (Vgl. S. 1597.) Lävulose krystallisiert rhombisch in Form kleiner Würfel u. ähnelt in M. dem Aussehen nach dem gewöhnlichen Rohrzucker des Handels; sie ist in feuchter Umgebung etwas hygroskop., ist aber wahrscheinlich in einem paraffiniertem Kasten ausreichend vor Feuchtigkeit geschützt. (Sugar 28. 380—81.) RÜH.

J. Kucharenko und M. Nachmanowitsch, *Zur Krystallisation der Saccharose*. (Vgl. Zentralblatt f. Zuckerind. 33. 1609; C. 1926. I. 2410.) Angabe der Ergebnisse von 7 Verss. über die Schnelligkeit der Krystallisation der *Saccharose* aus deren reinen Lsgg. bei 30° u. der Übersättigungszahlen. (Zapiski 2. 253. 1925; Zentralblatt f. Zuckerind. 34. 919.) RÜHLE.

Harald Lundén, *Der Geschmack der verschiedenen Zuckerprodukte und Sirupe*. Es handelt sich hier nicht um den rein süßen Geschmack reiner *Saccharose*, sondern um den Geschmack der Fremdstoffe, der Verunreinigungen im Rohmateriale u. in den Zwischenprodd. Zweck der Raffination ist die Entfernung dieser den süßen Geschmack störenden Stoffe. Vf. unterscheidet 1. Geschmacksempfindungen, die mit Zuckergeschmack vereinbar sind: Caramel u. aromat. Geschmack, u. 2. Empfindungen, die mit Zuckergeschmack nicht vereinbar sind: Salzgeschmack u. widerlicher Geschmack. Hinzutreten noch Stoffe, die beim Erwärmen Farb- u. Geschmacksstoffe bilden. Vf. erörtert den Zusammenhang zwischen dem V. u. der Wanderung der Geschmacksstoffe u. den anderen Verunreinigungen während des Betriebes. (Zentralblatt f. Zuckerind. 34. 919—20. Göteborg [Schweden].) RÜHLE.

Egon Kraus, *Apparat zur kontinuierlichen und automatischen Alkalitätsbestimmung von Zuckersäften im Fabriksbetriebe*. Er besteht aus einer weiß emaillierten Schale, in die am Rande das Saftzuführungsrohr mündet, das am Ausfluß derart gebogen ist, daß der ausströmende Saft eine kreisende Bewegung bekommt. Am Boden der Schale läuft der Saft aus; Zu- u. Abfluß werden so geregelt, daß in der Schale der Saft stets gleich hoch steht. Aus einer Flasche oberhalb der Schale tropft der Indicator in dem Maße zu, als in der Schale durch den Indicator gefärbter Saft von neuem Saft verdrängt wird. Als Indicatoren werden benutzt: α -Naphtholbenzein, Alizarin gelb, Thymolblau, Kresolrot usw., die in alkal. Säfte eine deutliche, bestimmte Verfärbung hervorrufen; bei niedrigeren Alkalitäten, als auf die diese Farbstoffe eingestellt sind, wird der Saft nur sehr schwach oder gar nicht gefärbt. App. u. Lsgg. können von der Firma KAPPUS in Prag bezogen werden. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 50. 528—30. Beroun.) RÜHLE.

Louis E. Dawson, *Die Bestimmung der p_H mit einer Chinhydronelektrode*. Angabe des Schrifttums zu der früheren (S. 1552) Arbeit. (Sugar 28. 369—70.) RÜHLE.

James S. Mann, *Die Bestimmung reduzierender Zucker mit Fehlingscher Lösung unter Verwendung von Methylenblau als Indicator*. Vf. befürwortet die Methode von EYNON u. LANE (vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T 32; C. 1923. II. 1091), reduzierende Zucker titrimetr. zu bestimmen, schlägt aber vor, *Dianolgrün* (B. D. H.), bei dem keine Rückoxydation eintritt, an Stelle von *Methylenblau* zu verwenden. (Chemistry and Ind. 45. 187.) RAECKE.

Eynon und Lane, *Die Bestimmung reduzierender Zucker*. Vf. nehmen gegen den Vorschlag von MANN (vorst. Ref.), *Dianolgrün* als Indicator bei der Titration

reduzierender Zucker mit Fehlingscher Lsg. anzuwenden, Stellung u. empfehlen auch weiterhin die Verwendung von *Methylenblau*. (Chemistry and Ind. 45. 545.) RAECKE.

W. Reischauer, *Die Oberflächenspannung im praktischen Betriebe*. Veranlaßt durch die Arbeit von TÖDT (S. 664) berichtet Vf. über seine mit dem neuen Stalagmometer TRAUBES ausgeführten Bestst. der *Oberflächenspannung* im Betriebslaboratorium an Rohsaft, Dünnsaft u. Dicksaft mehrerer Zuckerfabriken, wozu er durch die Arbeit von LINDFORS (Ind. and Engin. Chem. 17. 1155; C. 1926. I. 1311) angeregt wurde. Die Unterss. des Vf. geben einen Hinweis darauf, daß Zusammenhänge zwischen der Oberflächenspannung u. dem Betriebe, wie z. B. der Schlammpressenarbeit bestehen. (Dtsch. Zuckerind. 51. 923—24. Osterwieck [H.]) RÜHLE.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Maurice François und Laure Seguin, *Untersuchung über Johannisbeersaft und die Reaktionen des Orseillefarbstoffes*. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 241—47. — C. 1926. II. 121.) SPIEGEL.

Ralph S. Herman, *Unterschiede in den Eigenschaften dreier Arten von Weizen, die unter denselben Bedingungen gewachsen sind*. Die drei Arten Weizen unterscheiden sich nur wenig in ihrer Mahlfähigkeit, dagegen war ihre Backfähigkeit sehr verschieden; die erbackenen Brote waren dagegen prakt. gleich. Unterschiede in der Zus. u. den Eigenschaften waren ausgesprochen vorhanden in bezug auf den Asche- u. Proteingehalt, auf p_H u. die Viscosität. (Cereal Chemistry 3. 244—52. Kansas City [Mo.]) RÜ.

—, *Tabak aus Palästina, Nigeria und Mauritius*. Es wurde eine Reihe von Proben auf äußerliche Beschaffenheit, Eignung zum Rauchen u. chem. Zus. untersucht, zum Zwecke, festzustellen, ob sich die Kultur des *Tabaks* dort lohnt u. worauf sich etwa Verss. zur Verbesserung der Zuchterfolge u. der Verarbeitung zu erstrecken haben. (Bull. Imperial Inst. Lond. 24. 187—205.) RÜHLE.

Charles F. Rogers, *Vergleich des vorgeschriebenen Verfahrens zum Veraschen von Pflanzenstoffen mit dem Verfahren nach Hertwig und Bailey*. Der Unterschied in der Genauigkeit ist zwischen den beiden Verff. nicht groß. Dagegen ist die Zeitersparnis mit dem Verf. nach HERTWIG u. BAILEY (Cereal Chemistry 1. 82; C. 1925. II. 1637) so bedeutend, daß dieses Verf. ernste Beachtung verdient. (Cereal Chemistry 3. 226—32. Ft. Collins [Colo.]) RÜHLE.

G. L. Brendel, *Sauerstoffacetatverfahren zur Bestimmung der Asche von Mehl*. 3 g der Probe werden in einem Pt- oder Porzellantiegel (niedrige Form, 10 ccm Inhalt) in der Muffel zunächst verkohlt. Zu der Kohle gibt man dann 2 ccm einer 4,2-n. Lsg. von Ca-Acetat, solange die Kohle noch w. ist, dann trocknet man, erhitzt in der Muffel auf 815° während 3—4 Minuten u. leitet während 10—15 Minuten O₂ ein. Das völlige Veraschen ist in 15—20 Minuten geschehen, die ganze Probe beansprucht etwa 45 Min. Ein Druck des O₂ von einem Pfund genügt. Das Verf. ist schnell u. einfach ausführbar u. genau. (Cereal Chemistry 3. 222—26. St. Joseph [Mo.]) RÜHLE.

M. J. Blish, *Die Frage der Vereinheitlichung der Backprobe*. Ausgehend von der Annahme, daß die *Backprobe* die einzige Probe ist, mit Hilfe deren allein eine genügende Feststellung der Backfähigkeit eines Mehles möglich ist, bespricht Vf. die Anforderungen, die an die Backprobe zu stellen sind u. deren sich daraus ergebende Ausführungsform. (Cereal Chemistry 3. 216—22. Lincoln [Neb.]) RÜHLE.

Frederick L. Dunlap, *Die Frage der Backproben, mit einer Erörterung gewisser chemischen und physikalischen Entwicklungsmöglichkeiten dieser*. Zusammenfassende Betrachtung des ganzen Gebietes, wobei sich zeigt, daß die richtig angestellte *Backprobe* trotz aller durch Analyse, Unters. oder App. erreichter Prüfungsmöglichkeiten der einzige Weg zur Best. der tatsächlichen Güte eines Mehles bleibt. Die *Backprobe* muß unter Rücksichtnahme auf die Art des Mehles u. derart angestellt werden, daß das beste Brot, das damit erreichbar ist, hergestellt wird. *Backproben*, die aus Mehlen

nach irgendeinem Teigbearbeitungs- oder -gärungsverf. hergestellt worden sind, liefern nicht so wohlgeratene Brote wie dicselben Mehle mit geringerer anfänglicher p_H u. kürzeren Gärzeiten. Liefert ein Mehl seine besten Backproben, so ist das Gluten weich, schmiegsam u. gleichmäßig durch die M. verteilt. (Cereal Chemistry 3. 201—15. Chicago.) RÜHLE.

L. A. Fitz, Bericht des Ausschusses über die Vereinheitlichung von Backversuchen im Laboratorium. (Vgl. Cereal Chemistry 2. 232; C. 1926. I. 260.) Es werden Vorschläge gemacht über die Anforderungen, die an ein solches Einheitsverf. zu stellen sind. (Cereal Chemistry 3. 252—53.) RÜHLE.

D. A. Coleman, Bericht des Ausschusses über analytische Verfahren für die amerikanische Gesellschaft der Getreidechemiker. Es werden Verf. zur Best. von Feuchtigkeit, Protein, Asche u. p_H , zur Probenahme u. zur Prüfung der erforderlichen Chemikalien, wie sie von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden sind, wiedergegeben u. besprochen. (Cereal Chemistry 3. 254—82.) RÜHLE.

W. O. Whitcomb und **John P. Lewis**, Die Proteinprobe von Weizen des Handels und einige damit zusammenhängende Fragen. Vf. erörtert kurz die Entw. der Anwendung dieser Probe (Kleberprobe) im Handel zur Bewertung von Weizen u. einige Fragen, die in den letzten Jahren in Montana darüber entstanden sind, wie Probenahme, Beziehung von Feuchtigkeit u. Schmutz zum Klebergehalte u. a. (Cereal Chemistry 3. 232—43. Bozeman [Montana.]) RÜHLE.

Arland, Ein neuer Apparat zur Bestimmung des Stärkegehaltes der Kartoffeln. Ein glasiertes Steingutgefäß wird durch einen Deckel luftdicht verschlossen, der ein graduiertes Meßrohr von 3 cm lichtigem Durchmesser trägt. In das Gefäß füllt man genau 5 kg Kartoffeln u. 6 l W. Man liest den Stand des W. im Steigrohr ab, der sofort die % Stärke angibt. Die Best. beruht auf der Änderung des Rauminhaltes der 5 kg Kartoffeln mit den % Stärke, die sie enthalten. (Ztschr. f Spiritusindustrie 49. 244 bis 245. Leipzig.) RÜHLE.

J. Ruffy, Anwendung des Gerberschen Verfahrens zur Fettbestimmung auf Kakao und Schokolade. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 8. 225—27. — C. 1926. II. 503.) R.

H. J. Atkinson, Mischbarkeitsproben zum Nachweise verfälschter Butter. Vf. erörtert die verschiedenen Möglichkeiten zur Best. des Trübungspunktes u. gelangt zu dem Schlusse, daß es möglich ist, dazu geeignete Lösungsm. u. Fällungsmittel zu finden, die rein organ. Fl. sind u. gestatten, die Verss. bei Raumtemp. (21—24,5°) anzustellen. Vf. benutzt Chf. als Lösungsm. u. Acetessigester als Fällungsmittel. (Canadian Chemistry Metallurgy 10. 181—83.) RÜHLE.

J. A. Leduc, Trübungsproben von Butterfett und dessen Ersatzmitteln. Vf. bespricht die Verf., die bisher dazu vorgeschlagen worden sind, u. schlägt ein neues Verf. vor, bei dem n-Butylalkohol als Lösungsm. u. Aceton als Fällungsmittel dienen; die Anfangstemp. beträgt 45—46°, die Endtemp. soll nicht unter 26° liegen. (Canadian Chemistry Metallurgy 10. 178—80. Oka Agric. Inst.) RÜHLE.

Josef Homolka, Wien, Herstellung und Konservierung von Oblaten. Die mit Kakaopulver versetzten Blätter werden unter Zwischenlage einer kakaopulverhaltigen Tunkmasse als Bindemittel ausschließlich durch Pressung miteinander vereinigt. — Diese Oblaten besitzen einen höheren Nährwert als die nach dem bisher üblichen Verf. erzeugten u. sind einfacher herzustellen. (Oe. P. 103 744 vom 10/7. 1925, ausg. 10/7. 1926.) OELKER.

Robert E. Woodson, St. Louis, übert. von: **Dick B. Williams**, Chicago, Trennung des Fleisches von Nüssen von deren Schalen. Die Nüsse werden in einem Strome nach u. nach kontinuierlich der Einw. von Brechvorr. ausgesetzt u. hierauf durch andere Vorr. die Schalenreste von dem Fleisch der Nüsse entfernt. (A. P. 1 594 702 vom 6/10. 1924, ausg. 3/8. 1926.) KAUSCH.

Benjamin Eli Oatley, West Tampa, Florida, *Sterilisieren von Tabakfabrikaten*. Man bringt die Fabrikate in einen geschlossenen Behälter, leitet fl. CO₂ in den unteren Teil desselben, wobei diese verdampft u. den Tabak durchdringt, führt alsdann an verschiedenen Stellen im oberen Teile des Behälters komprimierte Luft ein u. zieht diese mitsamt der CO₂ aus dem unteren Teile des Behälters wieder ab. (A. P. 1 597 616 vom 3/11. 1924, ausg. 24/8. 1926.) OELKER.

Théophile Schloesing, Frankreich, *Entnikotinisieren von Tabak*. Der Tabak wird bei gewöhnlichem Druck mit ammoniakhaltigem Wasserdampf behandelt, der mit Nicotin u. geringen Mengen der Aromastoffe des Tabaks beladene Wasserdampf kondensiert, mit einem wasserunl. Lösungsm. ausgezogen u. unter Zusatz geringer Mengen von NH₃ (zum Ersatz für Verluste) wieder verdampft u. zum Tabak zurückgeführt. Die Menge des im Wasserdampf enthaltenen NH₃ kann innerhalb weiter Grenzen von 25 g —160 g je kg Wasserdampf schwanken. Die Lsgg. des Nicotins in dem wasserunl. Lösungsm. wird von mitaufgenommenem NH₃ befreit, indem man sie durch W. oder besser eine gesätt. Salz-, z. B. Kochsalzlg. perlen läßt oder mit einem Luftstrom behandelt. Sie wird dann mit einer Säure ausgezogen. (F. PP. 594 691 vom 30/5. 1924, ausg. 17/9. 1925. 29618 [Zus.-Pat.] vom 18/8. 1924 u. 29 633 [Zus.-Pat.] vom 31/10. 1924, ausg. 3/9. 1925.) KÜHLING.

Les Établissements Byla, Frankreich (Seine), *Herstellung von Fleischsaft*. Man mazeriert das zerkleinerte Fleisch in W., dem man Papain zugesetzt hat, wobei die Temp. des W. auf etwa 46° gehalten wird. — Eine Koagulation der Proteine tritt hierbei nicht ein. (F. P. 606 962 vom 10/3. 1925, ausg. 23/6. 1926.) OELKER.

Joseph Fousek, San Francisco, Calif., *Konservieren von Eigelb*. Das Eigelb wird zunächst in Behältern zum Gefrieren gebracht; danach setzt man die gefrorene M. etwa 4 Tage einer Temp. von ca. 80° F aus, entfernt sie aus den Behältern, versetzt sie sogleich mit Zucker, Salz u. Syrup u. überläßt sie dann 3—7 Tage der Reifung. Man erhält eine kremartige M., die sich unbegrenzt lange halten soll. (A. P. 1 597 186 vom 20/4. 1925, ausg. 24/8. 1926.) OELKER.

Hillhouse Buel, New York, *Herstellung von Yoghurt*. Milch wird entrahmt mit Yoghurtbakterien versetzt u. nach genügender Säuerung wieder mit soviel des Rahmes vermischt, daß der Fettgehalt der Mischung 1,5% beträgt. Man kann evtl. den Rahm, bevor man ihn der gesäuerten Milch wieder zusetzt, mit Bakterienkulturen impfen, welche den Geschmack günstig beeinflussen. (A. P. 1 593 899 vom 30/4. 1920, ausg. 27/7. 1926.) OELKER.

Harper F. Zoller, Detroit Michigan, V. St. A., *Herstellung von als Nahrungsmittel verwendbaren Alkalicaseinaten*. Frisch gefälltes, noch feuchtes oder reines, trockenes Casein wird in Ggw. von in wss. Lsg. befindlichen Pufferstoffen mit einer Alkalihydroxydsg. bis zur vollständigen Lsg. allmählich versetzt. — Z. B. wird frische, entrahmte Milch auf 34—35° erwärmt u. bis zur Gerinnung mit HCl (1:8) versetzt. Hierauf wird unter Rühren langsam eine weitere Menge HCl zugegeben, wobei sich der Quark breiförmig abscheidet u. gegenüber Methylrot ausgesprochen rote Färbung zeigt, was bei einer pH von ca. 4,2 in Ggw. der Molke der Fall ist. Die Molken werden von dem abgesetzten Casein bis auf einen kleinen Rest, ca. 1/20 des ganzen Vol. abgegossen. Der verbleibende Rest wirkt als Pufferstoff gegenüber dem zuzusetzenden starken Alkali u. beschleunigt die lösende Wrkg. des Alkalis auf das Casein. Das feuchte Casein wird mit soviel w. W. versetzt, daß eine leicht zerstäubbare Alkalicaseinatlg. entstehen kann, z. B. eine 20—30%ig. Na-Caseinatlg. Unter schnellem, starkem Rühren gibt man alsdann zu der wss. Suspension des Caseins in kleinen Anteilen eine 5%ig. NaOH-Lsg. bis zur vollständigen Lsg. des ersteren. Die Na-Caseinatlg. muß zum Schluß eine pH von 6,2—6,8 u. ein Tropfen auf einem weißen Untergrund mit 0,05%ig. wss. Bromkresolpurpur eine bläulich purpurne, mit einer solchen von Phenolrot eine orangegelbe Färbung zeigen. Zum Schluß der Zugabe des NaOH zur Casein-

suspension kann bis zum Kp. erhitzt werden. Die 20—30%^{ig}. Caseinatlg. wird hierauf in einer Pasteurisiervorr. auf ca. 65° während 1/2 Stde. oder länger erhitzt. Will man festes *Casein-Na* aus der Lsg. abscheiden, so unterwirft man diese, mit oder ohne Zusatz von Zucker der Zerstäubungstrocknung oder dem Eindampfen im Vakuum. — Bei Verwendung von trockenem *Casein* aus frischer, entrahmter Milch, wird es fein gemahlen u. in W. suspendiert, das mit 1—2%^o neutralem Alkalicitrat oder -phosphat versetzt ist, worauf man wie oben weiter verfährt. Das trockene gepulverte *Casein-Na* ist weiß oder schwachgrau gefärbt. Die wss. Lsg. von 20—30%^o entspricht in ihrem Gehalt an W. demjenigen frischer Kuhmilch bezw. ihrer Konzentrate, ist frei von tox. Zersetzungsprodd. u. leicht zu konservieren. (A. P. 1 598 384 vom 8/5. 1922, ausg. 31/8. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Mellemeuropæisk Patent-Financieringsselskab A./S., Kopenhagen, *Käse mit gesteigertem bezw. ergänztem Vitamingehalt.* (Oe. P. 103 902 vom 12/12. 1924, ausg. 10/8. 1926. D. Prior. 21/12. 1923. — C. 1925. I. 2420.)

OELKER.

Albert K. Epstein, Chicago, Ill., V. St. A., *Präparat zur Herstellung von Mayonnaisen u. dgl.*, welches in der Weise erhalten wird, daß man zu Eigelb eine in W. l. organ., Hydroxylgruppen enthaltende Verb., z. B. Glycerin, eine geeignete Säure, z. B. Citronensäure sowie evtl. äth. Öle, z. B. Senföl, Farbstoffe u. gepulverten Paprika, zusetzt, u. die Mischung zwecks Keimfreimachung in den gefrorenen Zustand überführt, der bis zum Gebrauch des Präparates aufrecht erhalten wird. (A. PP. 1 595 766 u. 1 595 765 vom 5/10. 1925, ausg. 10/8. 1926.)

OELKER.

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

I. Lifschütz, *Zur rationellen Verwertung des Wollfettes.* (Vgl. Chem.-Ztg. 50. 246; C. 1926. I. 3289.) Verwertung des Wollfetts nach den vom Vf. ausgearbeiteten Patentverf. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1115—16. Hamburg.)

JUNG.

Gabriel Bertrand, *Neue Erfahrungen mit der Erstickung der Kokons der Seidenraupe durch Chlorpikrin. Technik und Kampagne 1925.* (Bull. soc. encour. industrie nationale 125. 480—89. — C. 1926. II. 132.)

RAECKE.

T. F. Heyes und **H. S. Holden**, *Die Wirkung von Mikroorganismen auf Seide.* Die meisten untersuchten Bazillen, hauptsächlich Aspergillusarten, wachsen auf Seide unter verschiedenen Bedingungen. Die Seide wird durch die Mikroorganismen nicht geschädigt, es sei denn, daß sie durch farbige Sporen verfärbt wird. Eine Schwächung tritt bei gewöhnlicher Temp. nur durch *B. mycoides* u. *B. proteus* in geringem Maße ein. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T 262—65. Nottingham, Univ.)

RAE.

Victor Estienne, *Das Papier. (Mikrochemische Analyse.)* Vf. bespricht kurz die Geschichte des Papiers, die Herst. des Rohmaterials aus Lumpen, Holz, Stroh u. Esparto u. die Herst. des Papiers, schildert dann die bekannten mkr. u. chem. Untersuchungsmethoden auf Zellstoff, Holzstoff, Füll- u. Leimmaterial, Farbstoffe, die mechan. Prüfung, wie Reißfestigkeit usw. u. gibt einen Überblick über die verschiedenen Sorten von Papier u. ihre Verwendung. (Journ. Pharm. de Belgique 8. 691—97. 707—09. Löwen, Univ.)

BRAUNS.

Atlas Powder Company, Wilmington, Delaware, übert. von: **William E. Fletscher**, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Wasserdichte Stoffe.* Leichte Gewebe werden mit einer *Nitrocelluloselsg.*, die mit Weichmachungsmitteln versetzt ist, überzogen; die Gewebe sollen zur Herst. von Fenstervorhängen dienen. (A. P. 1 586 189 vom 23/12. 1924, ausg. 25/5. 1926.)

FRANZ.

Ernest D. Walen, Melrose, Massachusetts, **Walter S. Burrill**, **Albert F. Knight**, **William T. Mayo**, Hamilton, Ontario, Canada, und **Russell Hathaway**, Braintree,

Massachusetts, V. St. A., *Imprägnieren von Baumwollgeweben*. Man trinkt das Gewebe mit einer Mischung von etwa 4 Teilen Wasserglas, 3 Teilen eines wasserlöslichen Öles, wie Ricinusölsulfonsäure, u. 18 Teilen W.; die so imprägnierten Gewebe sollen zur Herst. der bei den Papiertrockenmaschinen benutzten endlosen Bänder verwendet werden; durch die Imprägnierung sollen die Säurespuren neutralisiert werden, die Lebensdauer der Bänder soll hierdurch verlängert werden. (A. P. 1 587 094 vom 16/10. 1924, ausg. 1/6. 1926.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, **Thomas Clifford Woodman**, Teddington, und **William Alexander Dickie**, Spondon bei Derby, *Wasser- und Gasdichtmachen von Geweben*. Gewebe aus Celluloseacetat, Äthyl-, Methyl- oder Benzylcellulose, Nitrocellulose oder anderen Celluloseestern oder -äthern oder in Mischung mit Seide, Wolle, Baumwolle oder aus Cellulose bestehenden Kunstseiden werden mit oder ohne Anwendung von Erweichungs- oder Lösungsmitteln für die Cellulosederivv. erwärmt u. gepreßt, hierdurch werden die Poren des Gewebes teilweise oder ganz verschlossen. Ein Gewebe aus Celluloseacetatseide wird zwischen glatten Platten unter Druck 5 Min. auf 100° erwärmt; das Gewebe wird wasserdicht, erhält einen erhöhten Glanz u. Durchsichtigkeit; das gleiche Ergebnis erzielt man, wenn man das Gewebe aus Celluloseacetatseide durch erwärmte Kalanderverwalzen führt; das Gewebe kann vorher mit einem in W. unl., nicht flüchtigen Plastizierungs-, Lösungs- oder Erweichungsmittel, wie Monomethylxylolsulfonamid in Bzl. behandelt werden. In gleicher Weise kann man Gewebe mit Celluloseacetatseide als Kette u. Seide oder Baumwolle als Schuß behandeln. Man kann gleichzeitig Moiré- usw. -Effekte aufbringen; das Verf. eignet sich auch zur Herst. von Ballonstoffen. (E. P. 249 946 vom 10/1. 1925, ausg. 29/4. 1926.) FRANZ.

A. L. F. A. „*Applicazioni Lavorazioni Fibra Alfa E. Affini*, Italien, *Behandlung von vegetabilischen Stoffen wie Esparto, Alfa u. dgl. zwecks Herstellung von Textilfasern*. Die Blätter genannter Pflanzen werden parallel zueinander gelegt, ohne Stöße noch Schläge gestreckt u. eine zeitlang gestreckt gehalten, bis die weichen, klebrigen u. holzigen Bestandteile mehr oder weniger herausgetreten sind, worauf die Fasern davon getrennt werden. (F. P. 609 002 vom 6/1. 1926, ausg. 6/8. 1926. Ital. Prior. 12/11. 1925.) KAUSCH.

Norman Bocklehurst Maurice und **William Frost**, Macclesfield, Engl., *Künstliche Därme oder tierische Fasern u. dgl.* Man behandelt Fäden von Naturseide mit einer Lsg. von Gelatine u. (Kautschuk-)Latex, zwirnt die Fäden u. behandelt sie mit einer wasserfestmachenden Substanz (Chromalaun, CH₂O o. dgl.). (A. P. 1 597 860 vom 31/10. 1924, ausg. 31/8. 1926. E. Prior. 11/12. 1923.) KAUSCH.

Harold R. Rafsky, gen. **Harold Robert Rafton**, Lawrence, Mass., V. St. A., *Papier*, welches als Füllmittel CaCO₃ u. MgCO₃ in äußerst feiner Verteilung enthält. — Das Papier soll sich vor anderen gefüllten Papieren durch eine tadellose weiße Farbe u. eine sehr gleichmäßige Beschaffenheit auszeichnen. (A. P. 1 595 416 vom 3/4. 1922, ausg. 10/8. 1926.) OELKER.

Bertrand S. Summers, Port Huron, Michigan, *Papier*. Man setzt dem zur Erzeugung von Papier dienenden Stoffe Phosphorsäure oder I. Salze derselben zu. Die Ggw. dieser Verbb. in dem Stoffe gibt dem daraus hergestellten Papier eine gewisse Zähigkeit, erleichtert die Hydratation des Stoffes im Holländer u. fördert den Bleichvorgang. (A. P. 1 597 840 vom 9/7. 1924, ausg. 31/8. 1926.) OELKER.

Alexandre Vaugan und **Demetrio Floresco**, Frankreich (Seine), *Herstellung eines antiseptischen, geruchlosen, undurchlässigen und nicht entzündlichen Papiers für Verpackungszwecke u. dgl.* Man setzt dem auf Papier zu verarbeitenden Faserstoffbrei Mineralstoffe, wie Kaolin, Baryumsulfat, antisept. wirkende Stoffe, wie Formol u. dgl., zu. Der Zusatz kann auch während des Kalanderns des Papiers erfolgen. (F. P. 607 639 vom 18/3. 1925, ausg. 6/7. 1926.) OELKER.

Sjune Svensson, Hissmofors, Krokomb, Schweden, *Beschicken von Cellulosekochern*. Die Beschickung erfolgt mit Hilfe von Dampfstrahlen, welche das zu kochende Material aus einem Behälter in den Kocher drücken. (A. P. 1 593 147 vom 8/2. 1926, ausg. 20/7. 1926. Schwed. Prior. 11/12. 1925.) OELKER.

Bertrand S. Summers, Port Huron, Michigan, *Herstellung von Papierstoff*. Man kocht das vegetabil. Ausgangsmaterial in einer Lauge, welche ein kaust. Alkali, ein Alkalimetallsulfat u. Phosphorsäure oder ein Salz derselben enthält. Die Entstehung übel riechender Dämpfe beim Kochprozeß wird vermieden u. es wird ein Stoff erhalten, welcher ein starkes, geschmeidiges Papier liefert. (A. P. 1 597 841 vom 9/7. 1924, ausg. 31/8. 1926.) OELKER.

Erik Hagglund, Abo, Finnland, *Verwertung von Schwarzlaugen*. Diese Lauge werden einer Druck- u. Hitzebehandlung unterworfen, die resultierenden Fll. mit frischer Na₂CO₃-Lsg. für die Behandlung von faserigem Material versetzt. (Can. P. 260 376 vom 20/7. 1925, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

Taylor Laboratories Inc., übert. von: **Edwin Taylor**, Brooklyn, V. St. A., *Herstellung von Fäden, Röhren, Bändchen usw. aus Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak- oder Chlorzinklösungen*. Man preßt eine Lsg. von Cellulose in Kupferoxydammoniaklsg. durch eine Düse in eine verd. Säurelsg. u. unterwirft diese der Einw. des elektr. Stromes, hierbei werden die fremden Bestandteile aus dem Cellulosegebilde entfernt. (A. P. 1 590 594 vom 11/3. 1920, ausg. 29/6. 1926.) FRANZ.

British Celanese Limited, London, **William Alexander Dickie** und **James Henry Rooney**, Spondon b. Derby, *Erzeugung von Moirémustern*. Man druckt ein Linienmuster auf Schichten, Bänder usw. aus durchscheinenden plast. Massen, so daß opt. Interferenzerscheinungen erzeugt werden. Man bedruckt z. B. *Celluloid* oder celluloidartige Massen aus Celluloseacetat, Alkyl- oder Benzylcellulose usw. mit parallel verlaufenden feinen Drähten, graviert in Metallplatten usw. (E. P. 250 658 vom 14/1. 1925, ausg. 16/6. 1926.) FRANZ.

Benno Borzykowski, Paris, *Garnwaschverfahren*. Das Garn, besonders *Kunstseidegarn*, wird auf gelochte Bobbinen aufgespult u. die Waschl. durch das Garn u. die Öffnungen durch Vakuum gesaugt. (Can. P. 260 089 vom 20/7. 1925, ausg. 27/4. 1926.) KAUSCH.

Atlas Powder Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Charles C. Jessen**, Wilmington, *Kunstseide*. Man windet die gesponnene u. gedrehte Seide direkt nach Verlassen des Zentrifugentopfes auf einen freibeweglichen Zylinder, während dieser sich in einem die Seide chem. reinigenden Bade dreht. Dann wird der Zylinder in einen Waschapp. u. schließlich in eine Trockenvorr. gebracht. (A. P. 1 597 684 vom 10/11. 1924, ausg. 31/8. 1926.) KAUSCH.

Henry Dreyfus, Timbersbrook, Congleton, England, *Kunstseide*. Man behandelt Stoffe, die ganz oder teilweise aus Celluloseacetat bestehen, mit h. oder sd. wss. Fll., denen eine genügende Menge einer oder mehrerer, den Glanz, die Durchsichtigkeit u. das Ansehen des Acetats erhaltender Schutzmittel (Salze) zugesetzt sind. (Can. P. 260 319 vom 25/7. 1925, ausg. 27/4. 1926.) KAUSCH.

Taylor Laboratories Inc., übert. von: **Edwin Taylor** und **Edward F. Chandler**, Brooklyn, New York, V. St. A., *Gewinnung von Filmen aus Kupferoxydammoniak-celluloselösungen oder aus Lösungen von Cellulose in Zinkchloridlösungen*. Man führt ein endloses Metallband aus Cu durch eine Kupferoxydammoniakcelluloselsg. u. leitet einen elektr. Strom durch die Fl.; hierbei wird die Cellulose auf dem endlosen Metallband, das Cu an Cu-Elektroden niedergeschlagen, der gebildete Film wird dann durch eine Reihe von Waschgefäßen zur Entfernung von Verunreinigungen geführt u. schließlich getrocknet; der Film wird dann durch Amylacetat u. noch feucht durch geheizte Kalander geleitet. (A. P. 1 590 593 vom 2/12. 1919, ausg. 29/6. 1926.) FR.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

A. C. Fieldner, *Die Tieftemperaturverkokung der Kohle. Beschreibung von Verkokungsprozessen.* (Vgl. S. 957 u. 1603.) Bespricht Verf., Ergebnisse u. Aussichten der verschiedenen Tieftemp.-Verkokungsprozesse. (Amer. Gas Journ. 125. 119 bis 121.) BÖRNSTEIN.

Louis Goldberg, *Kältetorf.* Das vom Vf. ausgearbeitete Verf. zur Torfgewinnung mit Hilfe der Kältebehandlung ermöglicht einen Dauerbetrieb. Das Verf. u. seine wirtschaftlichen Vorteile werden erörtert. (Apparatebau 38. 207—10.) JUNG.

H. Schering und **R. Vieweg**, *Über die Beurteilung der Lagerschmierung nach elektrischen Messungen.* Vortrag. Die Leitfähigkeit bietet keine geeignete Basis für die Best. der Schmierfilmdicke, da die Leitfähigkeit des Öls durch Verunreinigungen, Feuchtigkeit, Säuregehalt u. Temp.-Änderung stark beeinflußt wird. Man kann das Lager im Zustand der Vollschröpfung als einen Kondensator betrachten; Zapfen u. Lagerschalen sind die beiden Belegungen, zwischen denen sich als Dielektrikum Öl befindet. Aus der Kapazität des Kondensators wird auf die Dicke der Ölschicht geschlossen. Die Dielektrizitätszahl E des Schmiermittels erweist sich als prakt. konstant. Die Auswertung der Messungen wird im Original abgeleitet u. die Meßanordnung an der Hand von Skizzen beschrieben. Bei Kugellagern kommt die Strommessung mit Gleichspannung u. die Kapazitätmessung in Betracht. (Ztschr. f. angew. Ch. 89. 1119—23.) JUNG.

Victor Schön und **Vykypičel**, *Abgeänderte Brunckmethode zur Bestimmung von Schwefel in festen Brennstoffen.* Vf. beschreiben ein Verf. zur raschen u. genauen Best. des S unter Verwendung des Brunckschen (vgl. HOLLIGER, Ztschr. f. angew. Ch. 18. 1560 [1905]) Co-Katalysators u. der Eschkamischung mit Zugabe von 10% Na_2O_2 . (Chem.-Ztg. 50. 673—74. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch.) JUNG.

Jacques Beaudouin, Paris, *Herstellung von Brennstoffbriketten.* Man formt aus bituminöser Kohle oder aus Lignit u. Torf u. dgl., welche letztere man vorher erhitzt, um W. u. leichter flüchtige KW-stoffe zu entfernen, Briketts u. preßt sie in Form einer Säule durch ein Rohr, in dessen vorderem Teile sie unter Druck erhitzt werden, so daß die in der Kohle enthaltenen KW-stoffe fl. oder viscos werden u. die intramolekularen Zwischenräume ausfüllen. Die Briketts erhalten hierdurch die Eigenschaften des Anthracits. (A. P. 1597570 vom 6/6. 1923, ausg. 24/8. 1926. F. Prior. 7/6. 1922 u. A. P. 1597571 vom 29/11. 1924, ausg. 24/8. 1926. Belg. Prior. 3/12. 1923.) OELKER.

Samuel A. Firin und **William H. Willson**, Los Angeles, Calif., *Leicht brennbare Masse*, welche als Anzünder dienen kann u. aus Nitronaphthalin u. Wachs (Paraffin) besteht. Die M. wird durch Zusammenschmelzen der beiden Stoffe erhalten, wobei ihr evtl. noch andere Stoffe, wie Baumwolle, beigemischt werden können. (A. P. 1597442 vom 8/2. 1926, ausg. 24/8. 1926.) OELKER.

Coal Carbonization Co., Delaware, übert. von: **Charles Hayes**, Paris, *Verkohlen von Kohle* in rotierenden Retorten, die von außen beheizt werden, wobei die Retorten abwechselnd sich nach der einen u. der anderen Richtung drehen. (A. P. 1595934 vom 10/12. 1925, ausg. 10/8. 1926.) KAUSCH.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Deutschland, *Verfahren zur Verhütung des Zusammenbackens zu verkokender Stoffe in kontinuierlich arbeitenden Öfen, z. B. Drehöfen.* Das Material wird vor der Beschickung des Ofens einer Pressung unterworfen. (F. P. 607096 vom 27/11. 1925, ausg. 25/6. 1926. D. Prior. 13/1. 1925.) OELKER.

Compagnie des Mines de Vicoigne, Noeux et Drocourt, Frankreich (Seine), *Behandlung von leichten Teerölen, Naphtha oder Öldestillaten, welche Cumaron, Indon*

und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten. Man unterwirft die Öle einer Polymerisation unter Verwendung von in den Ölen l. Metallchloriden, wie z. B. Titanchlorid, wobei künstliche Harze u. gereinigte Öle erhalten werden, die durch Dest. voneinander getrennt werden können. (F. P. 607 672 vom 21/3. 1925, ausg. 7/7. 1926.) OELKER.

Hydrotorf Ges. m. b. H., Berlin, *Entwässerung von Torf*. Die stark mit W. verd., z. B. nach dem Abspritzverf. gewonnene Torfmasse, wird fein zerrieben u. mit schwachen Lsgg. von CaCl_2 , CaSO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ o. dgl. bezw. kolloidalen Lsgg. von Al_2O_3 , Fe_2O_3 (Aluminiumoxyd- bzw. Eisenoxydhydrosol) oder kolloidalen Lsgg. von Metallen durchgearbeitet u. dann getrocknet. (Oe. P. 103 892 vom 14/10. 1922, ausg. 10/8. 1926. D. Prior. 18/10. 1921.) OELKER.

Julius Fabian, Berlin-Wilmersdorf, *Gewinnung von Urteer aus bituminösen Schiefeln* durch Innenbeheizung mittels h. Verbrennungsgase, die aus dem fixen C des Schwelrückstandes gewonnen werden, dad. gek., daß der fixe C durch in den ausgebrannten Rückständen in bekannter Weise vorzuwärmende Luft prakt. vollkommen verbrannt (nicht vergast) wird u. nur die so erzeugten Verbrennungsgase der Schwelzone zugeführt werden. Die Vorteile dieses Verf. bestehen darin, daß ohne Verbrauch von Dampf u. eigentlichem Brennstoff aus dem Schiefer ein brauchbarer Tieftemperaturteer bei hoher Ausbeute u. gleichzeitig ein für Bauzwecke geeigneter Rückstand gewonnen wird. (Oe. P. 103 714 vom 10/3. 1923, ausg. 10/7. 1926.) OELKER.

Morduch Berko Trepel, Frankreich, *Aufarbeitung der Schwefelsäureschlämme von der Kohlenwasserstoffreinigung*. Man neutralisiert die Schlämme mit Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , BaCO_3 oder CaS , indem man erstere allmählich in das Neutralisationsmittel einführt. Das neutralisierte Prod. wird zwecks Gewinnung der ungesätt. KW-stoffe dest. (F. P. 606 935 vom 6/3. 1925, ausg. 23/7. 1926.) KAUSCH.

Canada Carbide Co., Ltd., Montreal, übert. von: **Stuart A. Wisdom**, Shawinigan Falls, Quebec, Canada, *Zersetzen von Kohlenstoff enthaltenden Gasen*. Man bringt einen Strom gemischter, kohlenstoffhaltiger Gase, von denen eines endotherm ist, zur Dissoziation u. benutzt die Dissoziationswärme des endotherm. Gases, um wenigstens einen Teil der anderen Bestandteile des Gemisches zu zersetzen, wobei das ganze Verf. ohne Verbrennung durchgeführt wird. (Can. P. 260 227 vom 13/8. 1923, ausg. 27/4. 1926.) KAUSCH.

Gasoline Recovery Corporation, Del., übert. von: **George G. Oberfell**, New-York, *Gewinnung von Gasolin aus natürlichen Gasen*. Man bringt das natürliche Gas mit einer aktiven Kohle in Berührung, welche das Gasolin aus dem Gase absorbiert, unterwirft die Kohle dann einem Destillationsprozeß u. kondensiert die dadurch aus der Kohle entwickelten Gasolingease. (A. P. 1 595 681 vom 6/12. 1919, ausg. 10/8. 1926.) OELKER.

Standard Development Co., Del., übert. von: **Edward A. Rüdiger**, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Herstellung eines Brennöls*. Man vermischt den bei der Säureraffination von KW-stoffölen erhaltenen viscosen Schlamm mit einem Öl von geringerer Viscosität, indem man Dampf in das Gemenge einleitet. (A. P. 1 597 292 vom 21/11. 1924, ausg. 24/8. 1926.) OELKER.

Standard Oil Co., San Francisco, übert. von: **Ralph A. Halloran**, Berkeley, Calif., *Entwässern von Ölemulsionen*. Man versetzt die Emulsion mit 1% oder weniger des bei der Schwefelsäureraffination von Mineralölen erhaltenen Schlammes u. erhitzt die Mischung auf 150—200° F. (A. P. 1 597 461 vom 11/6. 1925, ausg. 24/8. 1926.) OE.

Braunkohlen-Produkte-A.-G., Deutschland, *Kohlepulver*. Man erhitzt Öle (z. B. Dieselöle) schnell in auf 300—500° erhitzten Rohren, so daß sich an den Wänden der Rohre Kohle abscheidet, die durch Ventile entnommen wird; Öl in großem Maßstabe kann im Innern des Reaktionsrohres nicht zur Verdampfung kommen. (F. P. 608 421 vom 28/12. 1925, ausg. 27/7. 1926.) KAUSCH.

Franklin Railway Oil Company, Franklin, übert. von: **Louis A. Walker**, Franklin, Pa., V. St. A., *Festes Schmiermittel*, welches aus 52% Paraffin, 46,5% Natriumstearat, 0,5% freiem Alkali u. 1% W. besteht. (A. P. 1 598 225 vom 21/11. 1925, ausg. 31/8. 1926.) OELKER.

Charles Frederic Sherwood, Mill Valley, Calif., V. St. A., *Schmierer von Metalllagerflächen*. Man bringt auf bezw. zwischen die Flächen eine dünne Schicht von Hg oder eines Amalgams. (A. P. 1 598 321 vom 17/3. 1921, ausg. 31/8. 1926.) OEL.

Arthur D. Little, Inc., Cambridge, übert. von: **Earl P. Stevenson**, Cambridge, Mass., V. St. A., *Gewinnung von Terpentin, Kienöl und Harz aus Koniferenholz*. Man behandelt das Holz mit einem Kohleerdestillat, z. B. Toluol, wobei Terpentin, Kienöl u. Harz in Lsg. gehen, fällt aus dieser Lsg. durch Zusatz eines Chlor-KW-stoffs die dunkel gefärbten Bestandteile, scheidet den Nd. ab u. trennt das Lösungsm. (Toluol) durch Dest. von dem Terpentin usw. (A. P. 1 597 215 vom 11/5. 1920, ausg. 24/8. 1926.) OELKER.

General Motors Corporation, Detroit, Michigan, Delaware, übert. von: **Thomas Midgley, jr.**, Dayton, Ohio, V. St. A., *Mittel zur Behandlung von Motortreibmitteln*, welches aus einer Tablette besteht, die Tetraäthylblei u. p-Toluidin in einer Hülle von Paraffin enthält. Das Mittel wird den Motortreibmitteln zugesetzt, um das Klopfen des Motors zu verhindern. (A. P. 1 592 953 vom 4/10. 1922, ausg. 20/7. 1926.) OELKER.

Edward F. Chandler, Brooklyn, N. Y., *Motortreibmittel*, welches aus 75 Teilen Gasolin, 5 Teilen Petroleum, 10 Teilen Dimethylketon, 9 Teilen W. u. 1 Teil Tetranitromethan zusammengesetzt ist. (A. P. 1 597 343 vom 21/11. 1924, ausg. 24/8. 1926.) OELKER.

Standard Oil Company, San Francisco, V. St. A., *Spalten von schweren Kohlenwasserstoffen*. Das Ausgangsöl wird zunächst einer schonenden Dest. bei Unterdruck unterworfen, worauf das so gewonnene Gesamtdestillat in an sich bekannter Weise einer zersetzenden Druckdest. ausgesetzt wird. Es werden niedrig sd., z. B. als *Motortreibmittel* verwendbare KW-stoffe gewonnen. (Oe. P. 103 791 vom 17/3. 1922, ausg. 26/7. 1926.) OELKER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Michel-Durand, *Über die Lösungsmittel der Gerbstoffe*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1171; C. 1926. I. 2930.) Die Gerbstoffe, die in A. u. Aceton l. sind, sind auch in W. l. Umgekehrt sind die in W. l. Gerbstoffe nicht alle in Aceton l. Jedenfalls aber erhält man durch Extraktion in sd. W. die beste Ausbeute. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 937—39.) OPPENHEIMER.

O. Gerngroß, N. Bán und G. Sándor, *Über die Anwendung filtrierten ultravioletten Lichtes für die Erkennung und Unterscheidung von künstlichen und natürlichen Gerbstoffen*. (Vgl. GERNGROSS, BÁN u. SÁNDOR, Collegium 1925. 565; C. 1926. I. 1347; GERNGROSS u. SÁNDOR, Collegium 1926. I; C. 1926. I. 3642.) Zusammenfassung u. weitere Ausbildung der Fluoreszenzrkk. Außer den schon beschriebenen zeigen noch folgende künstliche wss. Gerbstofflsgg. Fluorescenz: Leukanol u. Sorbanol (ident. mit Gerbstoff F u. Ordoval G); Carbatan A u. R. Diatan CC u. Diatan 00, Embasol, die Sulfitablaugenpräparate Qucol D, Bleichdeka, Queol, Dekaextrakt. Zu den nicht fluorescierenden gehören noch Prytan, Carbatan N u. F, Gerbstoff W. Das Auftreten einer Fluorescenz an Watte beim Eintauchen in natürliche wss. Gerbstofflsgs. ist eine zuverlässige Rk. bei Quebracho u. Tizera (stark gelb), bei Mimosa (weniger stark leuchtend aber stets absolut unverkennbar) bei Fichte, Maletto u. Lärche stark violett. 2 Hemlockrindenextrakte zeigten schwache, doch deutlich lila Fluorescenz. Unsicher ist der Ausfall bei Eiche, Mangrove u. besonders bei Kastanie, jedoch fluorescieren Extrakte mit A. u. Aceton von allen untersuchten Eichen u. Kastanienextrakten

(15 Stück) deutlich lila. Der lila fluorescente Stoff sitzt bei Fichte, Maletto u. Lärche vor allem in der sekundären Rinde, die besonders bei frisch geschälten Stämmen unter der Analysenquarzlampe prachtvoll blauviolett leuchtet. Er ist in W., A., Aceton II., I. in Essigester, wenig I. in Ä. u. I. in C₆H₆, CCl₄, CHCl₃, resistent gegen Säure, wird durch starke Alkalien allmählich u. vor allem durch Chlorkalk rasch zerstört. Aus alkal. (im Gegensatz zu neutraler u. saurer Lsg.) wird er nicht irreversibel adsorbiert. Ein sich ganz ähnlich verhaltender Stoff ist auch im Fichtenholz enthalten, aber erst durch Druckerhitzung bei 120° „mit W. in Lsg. zu bringen“. Es wird ein Zusammenhang zwischen dem beschriebenen fluorescenten Stoff u. der sich ähnlich verhaltenden Fluorescenz ungebleichten Sulfitzellstoffes (KIRMREUTHER, SCHLUMBERGER u. NIPPE, Papierfabr. 1926. 106; C. 1926. I. 2754) vermutet. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1028—32. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) GERNGROSS.

A. Jamet, Bericht der 2. wissenschaftlichen Kommission für die qualitative Gerbstoffanalyse. (Vgl. vorst. Ref.) Beschreibung der Fluoreszenzrkk. für künstliche u. natürliche Gerbstoffe. Um Protocatechugerbstoffe als Beimengung in Pyrogallolgerbstoffen zu entdecken, wird ferner folgende Methode angegeben. 10 cem 1,6% Gerbstoff enthaltende Lsg. wird mit 16 cem 40%ig. CH₃COOH u. 30 cem 10%ig. Pb-Acetat versetzt; man filtriert den Pyrogallolgerbstoff enthaltenden Nd. ab, fällt das Pb-Salz durch Zusatz von 10 cem 40%ig. Na₂SO₄ u. macht Ausfärbungen auf Garanzinestreifen, welche für Mangrove u. unsulfitierte Quebrachos u. Mimosen charakterist. ausfallen. Sind letztere sulfitiert, so entscheidet die auf dem nicht gebeizten Gewebe auftretende Fluorescenz. (Le Cuir Technique 18. 352—53.) GERNGROSS.

Louis Meunier und **Paul Chambard**, Herstellung von isoelektrischem Kollagen. Anwendungen. (Rev. gén. des Colloïdes 4. 161—65. — C. 1926. I. 554.) GERNGROSS.

Otto Röhm, Darmstadt, Herstellung gerbfertiger Blößen unter Anwendung von Ammoniak. Zu dem Ref. nach D. R. P. 416 407; C. 1925. II. 1327, ist folgendes nachzutragen: Das NH₃ kann auch gasförmig verwendet werden oder unter Zusatz anderer alkal. Verbb. Z. B. werden gesalzene Kalbfelle mit W. u. NaCl gewalkt u. nach 24 Stdn. HCl zugesetzt. Nach weiteren 24 Stdn. nimmt man die Felle aus der Lsg. u. walkt mit einer Mischung aus W., NH₃ u. Na₂CO₃; bereits nach 1 Stde. kann enthaart werden. — Die Mitverwendung von Enzymen der Bauchspeicheldrüse ist besonders bei ungesalzenen, trockenen Fellen notwendig. — Zwecks Gewinnung eines reinen u. zähen Narbens ist es vorteilhaft, die enthaarten Felle mit einem alkal. Schwellmittel, wie Na₂CO₃ oder NaOH zu schwellen u. dann mit Beizmitteln, wie Enzymen der Bauchspeicheldrüse, zu beizen. — Die Enthaarung mit gasförmigen NH₃ erfolgt z. B. derart, daß man gesalzene Rindshäute mit W. u. NaCl 1 Tag behandelt, alsdann HCl zusetzt u. nach 24 Stdn. die Felle in einen geschlossenen Raum bringt, in den NH₃ eingeleitet wird. Nach wenigen Stdn. kann enthaart werden. — In gewissen Fällen verwendet man vorteilhaft das NH₃ im status nascens. Z. B. werden Kalbfelle mit W., NaCl u. NH₄Cl behandelt u. nach 1 Tag HCl zugesetzt. Nach 24 Stdn. nimmt man die Felle aus der Lsg. u. walkt sie mit wss. NaOH. — Das Verf. kann sowohl mit Hilfe eines einzigen Bades als auch in 4 Stufen durchgeführt werden, u. zwar derart, daß man am ersten Tage eine Äscherlsg. verwendet, die bereits 3-mal gebraucht wurde, am zweiten eine solche, die 2-mal, am dritten eine nur einmal benutzte u. am vierten Tage eine völlig frische Lsg. zur Einw. bringt. Auf diese Weise gelangen die Häute u. Felle in Lsgg., deren Gehalt an chem. wirksamen Stoffen progressiv wächst, so daß die Absorption der letzteren gleichmäßiger erfolgt u. eine Zerstörung des Narbens vermieden wird. Außerdem erzielt man nach dieser dem Gegenstromprinzip vergleichbaren Arbeitsweise eine vollständigere Ausnutzung der angewandten Mittel. Diese können auch in fester Form auf die zu behandelnden Häute gebracht werden. (F. P.

595 057 vom 13/3. 1925, ausg. 25/9. 1925. D. Priorr. 1/4. u. 31/5. 1924. Oe. P. 103 896 vom 4/6. 1924, ausg. 10/8. 1926. D. Prior. 1/4. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

David Baird Macdonald, England, *Schützen der Schuhe während ihrer Herstellung*. Man überzieht die Schuhe mit einer gelatinösen Haut, die unl. in Fett, Öl oder den anderen das Leder beschmutzenden Fl. ist (Lsg. von Leim, Gelatine, Eiweiß, Gummi, Tragantgummi, Leinöl, Celluloid usw.) (F. P. 608 286 vom 21/12. 1925, ausg. 23/7. 1926, E. Prior. 3/1. 1925.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Gerbmitteln*. (D. R. P. 433 292 Kl. 28 a vom 20/2. 1919, ausg. 26/8. 1926. — C. 1921. IV. 1028 [F. P. 523 266] 1922. II. 970 [E. P. 146 427].) SCHOTTLÄNDER.

XXIV. Photographie.

C. E. K. Mees, 50 Jahre *Photographie*. Kurze Übersicht über die Entw. der Photographie vom „nassen Kollodiumverf.“ bis zum heutigen Stande. (Ind. and Engin. Chem. 18. 915—16.) KANGRO.

Rodolphe Berthon, *Über die Projektion und Reproduktion von Aufnahmen mit netzartiger Struktur*. Vf. empfiehlt ein Verf., durch das die bekannten, durch die Netzstruktur der Platten bedingten Mängel bei der Reproduktion von Dreifarbenaufnahmen beseitigt werden können, wenn es sich um ein symm. gebautes Netz handelt. Die zu reproduzierenden Aufnahmen werden in der Weise projiziert, daß durch Ablenkung von Teilen des Lichtes eine netzfreie Projektion entsteht, u. von dieser werden die Reproduktionen hergestellt. (C. r. d. l'Acad. des Sciences 183. 280—82.) LESZYNSKI.

L. Vanino und A. Menzel, *Die Verwendung des Gaslichtpapiers in der Luminographie*. Gaslichtpapiere eignen sich sowohl zum photograph. Positivprozeß mit der Leuchtplatte als auch zum Lichtpausverf. u. Pleyerschen Rückbelichtungsverf. (Chem.-Ztg. 50. 651—52.) JUNG.

Mimosa A.-G., Dresden, *Auftragen photographischer Baryt- und Emulsions-schichten*, dad. gek., daß das schichtbildende Material mit Hilfe des Tiefdruckes auf den Schichtträger aufgebracht wird. — Es können auch nur einzelne Teile des Schichtträgers überzogen werden. (D. R. P. 433 387 Kl. 57 b vom 29/1. 1926, ausg. 28/6. 1926.) KÜHLING.

Kalmus, Comstock and Wescott, Inc., Boston, übert. von: **Edward J. Wall**, Wollaston und **Danil F. Comstock**, Boston, V. St. A., *Behandeln photographischer Emulsionen* mit kolloiden, mit einem Schutzkolloid versetzten Lsgg. sensibilisierend wirkender Farbstoffe. (Can. P. 258 825 vom 28/5. 1924, ausg. 9/3. 1926.) KÜHLING.

Eastman Kodak Co., Ltd., übert. von: **Samuel E. Sheppard**, Rochester, V. St. A., *Photographisches Verfahren*. Photograph. Halogensilberemulsionen werden mit einer Selen- oder Tellurverb., vorzugsweise *Allylselen-* oder *-tellurharnstoff*, versetzt, welche in doppelter Bindung mit dem Telluratome ein anderes Atom enthält, welches seinerseits wenigstens eine (andere) Atomgruppe bindet. (Can. PP. 259 184 u. 259 185 vom 24/9. 1925, ausg. 23/3. 1926.) KÜHLING.

Franz Mühling, Deutschland, *Photographisches Verfahren*. Die auf den Träger aufgebrauchte lichtempfindliche Schicht besitzt nur eine Dicke von höchstens 0,005 mm u. enthält nur die zur Erzeugung des Bildes eben erforderliche Menge Ag. Die Entw. der erzeugten Bilder erfolgt in sehr kurzer Zeit, 1½ Min. (F. P. 607 915 vom 12/12. 1925, ausg. 12/7. 1926.) KÜHLING.

Eastman Kodak Co., Rochester, V. St. A., *Herstellung eines organischen oder biochemischen lichtempfindlich machenden Stoffes*. (D. R. P. 433 043 Kl. 57 b vom 4/6. 1925, ausg. 24/8. 1926. A. Prior. 6/6. 1924. — C. 1926. I. 1352.) KÜHLING.