

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II.

Nr. 21.

24. November.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

—, *Christian Wilhelm Blomstrand*. Eine Erinnerungsschrift an den Stifter des Chem. Vereines in Lund, CHRISTIAN WILHELM BLOMSTRAND, Professor der Chemie in Lund, geboren den 20. Oktober 1826 in Växjö (Schweden), gestorben am 5. November 1897 in Lund. (Svensk Kem. Tidskr. 38. 235—38.) W. WOLFF.

Frans Elander, *Christian Wilhelm Blomstrand*. Einige Erinnerungen. (Svensk Kem. Tidskr. 38. 238—47.) W. WOLFF.

Karl A. Grönwall, *C. W. Blomstrand als Mineraloge und Geologe*. (Svensk Kem. Tidskr. 38. 272—76.) W. WOLFF.

Ludwig Ramberg, *Blomstrands theoretische Anschauung*. (Svensk Kem. Tidskr. 38. 277—99.) W. WOLFF.

Lennart Smith, *Blomstrand und die Diazofrage*. (Svensk Kem. Tidskr. 38. 300—314.) W. WOLFF.

A. v. Antropoff, *Zusammenhänge zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Siliciums und seiner Stellung im periodischen System*. Eine neue Form des period. Systems wird beschrieben (vgl. S. 522). An Hand dieses Systems werden die Beziehungen des Si zu den Elementen seiner beiden Untergruppen sowie zu den Nachbar-elementen in bezug auf chem. Verhalten, Elektronenaufbau, Ionenradien u. Ionisationspotentiale erläutert. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 423—28. Bonn, Univ.) R. SCHMIDT.

Friedrich Richter, *Das Verhältnis der klassischen Stereochemie zu den neueren Arbeiten K. Weissenbergs*. (Vgl. WEISSENBERG, S. 331. 1813; REIS, S. 1815. 1816). Vf. untersucht die Frage, wo die Ursachen für das Versagen der herrschenden stereochem. Lehre zu finden sind u. stellt fest, daß die van't Hoff'sche Grundhypothese auf Voraussetzungen beruht, die heute als zu schemat. abgelehnt werden müssen. — Die tatsächlich gefundenen Isomeren fordern in keiner Weise die spezielle Hypothese eines regulären Tetraeders (vgl. LE BEL Bull. Soc. Chim. Paris [3]7. 613 [1892]); immerhin muß der van't Hoff'schen Theorie doch ein erheblicher Wahrheitsgehalt innewohnen. — Ein asymm. C-Atom ist wohl eine hinreichende, aber keine notwendige Bedingung für das Auftreten von opt. Aktivität. — Will man alle im Original erörterten Schwierigkeiten vermeiden u. zu einer allgemeineren u. strengeren Fassung der stereochem. Theorie gelangen, muß man die in der Krystallographie seit SCHÖNFLIESS u. v. FEDOROW zu einem hohen Grade der Vollendung gebrachte *Symmetrielehre* auf das chem. Mol. übertragen. Der physikal. Sinn davon zeigt sich darin, daß die symm. Anordnungen von Atomen Extremwerten der potentiellen Energie entsprechen. — Den formalen Rahmen der Theorie bildet das Tabellenwerk von WEISSENBERG (l. c.). — Es wird die Ermittlung des Symmetriecharakters einer Molekel im Krystall mittels der röntgenograph. Methode besprochen. — Unbestritten gilt bis heute der Satz von PASTEUR, daß die opt. Aktivität ihre Ursache in der molekularen Dissymmetrie hat; diesem Theorem gegenüber spielt das asymm. C-Atom nur die Rolle eines Spezialfalls. Das Verdienst von LE BEL besteht weiter darin, auf den Zusammenhang zwischen Krystalstruktur u. Molekularstruktur u. seine Bedeutung für die Stereochemie hingewiesen zu haben. (Naturwissenschaften 14. 889—95. Berlin.) BUSCH.

N. Schlesinger, *Gleichgewichtsverschiebungen durch Stoffe, die gleichzeitig (katalytisch) reaktionsbeschleunigend wirken*. Es wird die Frage nach der Möglichkeit einer

Gleichgewichtsverschiebung durch Salzzusatz untersucht u. der Einfluß von Li-, Na-, Ca- u. z. T. auch von K-Salzen (Chloriden) auf das Gleichgewicht zwischen *Essigsäureäthylester* u. seinen Verseifungsprodd. in wss. Lsg. bei 100° behandelt. Als Katalysator diente verdünnte (ca. 0,2-n.) HCl. — Da die Gleichgewichtskonstante $K = 10^4 \cdot (S \cdot A / E \cdot W)$, in der *S*, *A*, *E*, *W* die in Millimolen ausgedrückten Mengen Essigsäure, A., Ester u. W. bedeuten, von Versuchsfehlern stark beeinflußt wird, so wurde, um die Genauigkeit zu steigern, von Volummessungen der zu verwendenden u. zu analysierenden Lsgg. grundsätzlich abgesehen u. nur mit durch Wägung erhaltenen Größen gerechnet. Auch wurde darauf geachtet, daß die für die Titration verwendete NaOH die nötige Temp. (15°) hatte. Einzelheiten der Unters.-Methode vgl. im Original. Aus der bekannten Zus. der Lsg. u. der bestimmten Säuremenge am Schlusse des Vers. konnte die Gleichgewichtskonstante leicht berechnet werden. Ein Steigen des Säuregehaltes bei der Rk. bei der Verseifung u. auch im Fall der Veresterung erklärt sich durch eine neben der Hauptrk. (Esterbildung) sich abspielende Nebenrk. (Ä.-B. aus A.); da durch letztere die aktive M. des A. vermindert wird, muß, dem Massenwirkungsgesetz zufolge, eine Neubildung von Essigsäure aus früher gebildetem Ester einsetzen. Aus der Geschwindigkeit des Zuwachses an Acidität kann aber berechnet werden, daß die Verminderung des A.-Gehaltes bei nicht zu langem Erhitzen nur von untergeordnetem Einfluß auf die Gleichgewichtskonstante sein kann. — Die Ergebnisse der Unters. werden in Tabellen zusammengefaßt. Aus ihnen ergibt sich folgendes: Die Werte der Gleichgewichtskonstante, aus dem Veresterungs- u. Verseifungsvers. bestimmt, stimmen meistens gut überein. Der Unterschied wird bedingt z. T. durch nicht vollständiges Erreichen des Gleichgewichtes, zum Teil durch nicht vollständig gleichen Salz- u. HCl-Gehalt der beiden Lsgg. Versuchsfehler sind diesen Einflüssen gegenüber wohl zu vernachlässigen. — Die Gleichgewichtskonstante sinkt mit zunehmendem Salzgehalt. — Der Wert derselben wird beim NaCl, LiCl u. CaCl₂ durch die lineare Interpolationsformel $K = 3045 - 21,217 c$ (*c* = Salzgehalt in Millimolen, für CaCl₂ in Milliäquivalenten, Salz auf ein Mol. W.) ausgedrückt. Nur für sehr konz. LiCl-Lsgg. scheint eine außerhalb der Fehlergrenze liegende Abweichung der beobachteten von den ber. Werten zu liegen. — KCl erniedrigt die Gleichgewichtskonstante schwächer. — Die Erniedrigung derselben ist somit beim NaCl, LiCl u. CaCl₂ dem Salzgehalt proportional (dasselbe gilt auch für KCl) u. erreicht für die höchsten bisher untersuchten Konz. 52,95% des ursprünglichen Wertes, d. h. die Gleichgewichtskonstante wird unter den halben normalen Wert herabgedrückt. — Aus der nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Werten der Tabellen I., II., III. berechneten Formel $K = 3045 - 21,217 c$ folgt für das Gleichgewicht in Abwesenheit von Salzen für die Konstante der Wert 3045; die Richtigkeit wird durch entsprechende in einer Tabelle wiedergegebene Verss. bestätigt. — Als allgemeines Ergebnis findet man eine Bestätigung der Ansicht, daß Katalysatoren nicht nur die Erreichung des Gleichgewichtes fördern, sondern in gewissen Fällen auch seine Lage sehr beträchtlich verschieben können. In physiolog. Hinsicht ist es besonders interessant, daß vorliegender Fall einer Gleichgewichtsverschiebung in homogener wss. Lsg. durch anorgan. Salze, also der denkbar einfachste Fall, gerade diejenige Rk. (Esterverseifung) betrifft, für die auch eine Gleichgewichtsverschiebung durch Enzyme beobachtet worden ist (vgl. DIETZ, Ztschr. f. physik. Ch. 52. 279; C. 1907. II. 1048). — Der Umstand, daß man bei der Berechnung der Verss. mit CaCl₂ nicht mit Mol-, sondern mit Äquivalentgewichten zu rechnen hat, um Anschluß an die Formel zu erhalten, weist unzweideutig auf die große Bedeutung der Ionenladungen hin, u. so kommt man auf eine Erklärung der Gleichgewichtsverschiebung durch Salzzusatz im Sinne der modernen physikal. Auffassung, wie von DEBYE u. MC AULAY (Physikal. Ztschr. 26. 22; C. 1925. I. 1554) für die Neutralsalzwirkg. entwickelt worden ist.

Versuche. Das aus A. mit 0,4% W. (D.¹⁵ 0,7947) u. Kahlbaumscher reinsten

Essigsäure mit CaCl_2 getrocknete u. wiederholt fraktionierte *Äthylacetat* hatte $K_{p,753}$ 76,6—77,1° u. $D_{16,2}^{20} = 0,9022$. Bei allen Verss. wurden die relativen Mengen an W., A., HCl u. Essigsäure ungefähr in folgendem molaren Verhältnis genommen: 4000 W., 430 A., 20 HCl, 50 Essigsäure. Die einzelnen Verss. unterscheiden sich sonst wesentlich nur im Salzgehalt. — Die experimentellen Daten der mit NaCl, LiCl, CaCl_2 , KCl u. salzfreien Lsgg. ausgeführten Verss. sind aus dem Original zu erschen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1965—75. Saratow, Univ.)

BUSCH.

Gerhard Schmid, *Über die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten*. Es wird ein Verf. zur Berechnung von *Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten* angegeben, das weniger Rechenarbeit erfordert, aber dieselbe Genauigkeit erreicht wie die Auswertung der Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 8—18.)

CASSEL.

Walter Frankenburger, *Über die chemische Bindung des Stickstoffs an Lithium und den Mechanismus dieser Reaktion*. Vf. studiert den Reaktionsmechanismus der Umsetzung $6\text{Li}_{\text{fest}} + 3\text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{N}$. Es wird die Methode zur Darst. von reinem metall. Li beschrieben, die mittels Sublimierung des vorgereinigten Metalls aus einem Eisengefäß im Hochvakuum an Glasringe erfolgt, die sodann durch einen Bewegungsmechanismus von den Sublimationsrückständen getrennt werden. Die Rk. zwischen Li u. N_2 wird mittels manometr. Messungen im Temp.-Gebiet von -50 bis $+25^\circ$ verfolgt. Im Gebiet höherer Temp. (etwa -16° u. höher) zeigt es sich, daß die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit durch den Diffusionsvorgang bestimmt ist, der das Hinzutreten des N_2 zur Oberfläche des Metalls durch die sich bildende, aus kleinen Einzelteilchen bestehende Nitridkruste hindurch regelt. Letztere wandelt sich aus einer gasundurchlässigen Schicht infolge von Keimwachstum in eine gasdurchlässige Kruste um, was einen anfänglichen, scheinbar autokatalyt. Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeitskurve bedingt; die absol. Werte der Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Gebiet lassen sich auf Grund der, auf verschiedene Weise ermittelten Struktur- u. Größenverhältnisse der Krustenteilchen in befriedigender Übereinstimmung mit den beobachteten Werten mittels der Gleichungen für Diffusion eines Gases durch enge Poren berechnen. Im Gebiet tieferer Temp. (-50 bis etwa -16°) steigt die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell mit der Temp. an: Die Diskussion der hieraus sich ergebenden Aktivierungswärme, welche zur Bindung eines N_2 -Moleküls an metall. Li nötig ist, sowie des Absolutwertes der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit führt zu dem Bilde, daß die Bindung des N_2 nach Art einer Kettenrk. erfolgt, bei der die, durch einen ersten Zusammenstoß eines N_2 -Moleküls mit der Li-Fläche beizubringende Aktivierungswärme eines Elementarprozesses so lange durch die entstehende Reaktionswärme „gedeckt“ wird, bis das gebildete Li_3N -Teilchen sich vom Metall ablöst. Es wird eine versuchsweise quantenmäßige Deutung des Wertes der Aktivierungswärme gegeben u. gezeigt, daß auch für dieses Temp.-Gebiet die Reaktionsgeschwindigkeiten sich berechnen lassen. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 481—91. I. G. Farbenindustrie, Werk Oppau.)

FRANKENBURGER.

W. Herz, *Binnendruck und Ausdehnungskoeffizient*. (Vgl. S. 326.) Zwischen den Ausdehnungskoeffizienten u. den Binnendrucken einer Fl. besteht ein naher Zusammenhang, indem mit wachsender Temp. die Binnendrucke nahezu ebenso abnehmen, wie die Ausdehnungskoeffizienten steigen. Die Produkte aus beiden Eigenschaftswerten neigen zur Konstanz. (Tabelle für n-Pentan u. Bzl.) Bei niedriger Temp. werden die Ausdehnungskoeffizienten um ein geringes weniger groß, als sich die Binnendrucke vermindern, bei hohen Temp. kehrt sich das Verhältnis um. In großer Nähe der krit. Temp. wachsen die Prodd. stärker an. (Ztschr. anorg. u. allg. Ch. 155. 323—26.) DERS.

W. Herz, *Verdampfungswärme und Oberflächenspannung*. Zwischen den Veränderungen der Verdampfungswärme u. der Oberflächenspannung eines Stoffes bei wechselnder Temp. besteht ein Zusammenhang, da beide Eigenschaften mit steigender

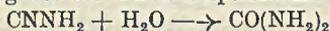
Temp. abnehmen u. beim krit. Punkt Null werden. Die Beziehung ist keine einfache Proportionalität u. wird über ein großes Temperaturintervall durch die logarithm. Gleichung: $\log L = a + b \log \gamma$ gut erfüllt. ($L =$ Verdampfungswärme, $\gamma =$ Oberflächenspannung.) Vf. zeigt an Tabellen für Bzl., H_2O u. C_2H_5OH den Grad der Übereinstimmung zwischen den gefundenen u. berechneten Werten, sowie die Brauchbarkeit der benutzten Formel. Ebenso bearbeitet wurden vom Vf. Methylalkohol, Methylformiat, Äthylacetat, Chlorbenzol u. CCl_4 . Am schlechtesten sind die Ergebnisse für Essigsäure, weil hier der Gang der Verdampfungswärme abnorm ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 348—50. Breslau, Univ.)

DERSIN.

G. Szivessy, Antwort auf die Bemerkung des Herrn Kast zu meiner Arbeit „Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten“. Vf. wendet sich gegen die Einwände von KAST (vgl. S. 1819) gegen die vom Vf. (Ztschr. f. Physik **34**. 474; C. **1926**. I. 1756) aus seinen Verss. gezogenen Schlüsse. Die Verss. des Vfs. sprechen gegen die Dipoltheorie u. für die Ornsteinsche Theorie. (Ztschr. f. Physik **38**. 159—60. Munster i. W., Univ.)

JOSEPHY.

G. Grube und **G. Schmid**, Das Gesetz der Neutralsalzwirkung in konzentrierten Lösungen. I. Die Neutralsalzwirkung bei der sauren Hydrolyse des Cyanamids. Es wird die Neutralsalzwirkung bei der durch Salpetersäure katalysierten Rk.:



untersucht u. gefunden, daß bei konstanter Säurekonz. mit wachsender Salzkonz. die Rk.-Geschwindigkeit stärker zunimmt als die Salzkonz. In salzfreier Lsg. nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stärker zu als der Proportionalität mit dem Salpetersäuregehalt entspricht. Die Versuchsergebnisse lassen sich durch die Aussage beschreiben, daß die relative Erhöhung der Rk.-Geschwindigkeit durch gleiche Zusätze von Neutralsalz konstant ist. Die Gültigkeit dieses Gesetzes wird an Beispielen aus der Literatur bestätigt, sofern die Neutralsalzkonz. 1-n. überschritten wird. Mit derselben Einschränkung bewährt sich dieser Satz bei der Erhöhung der Aktivität von H^+ u. Cu^{++} -Ionen durch Neutralsalzzusätze. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 19—45. Stuttgart, Techn. Hochsch.)

CASSEL.

Horace B. Dunncliff, **Indar Sain Sikka** und **Andrattan Chand Hoon**, Das System: Natriumsulfat, Schwefelsäure-Äthylalkohol. (Vgl. DUNNCLIFF u. SINGH, S. 1647.) Vff. untersuchen die Gleichgewichte zwischen Na_2SO_4 , H_2SO_4 u. A. bei 18° in einem weiten Konzentrationsbereich. Durch Einw. von A. auf $NaHSO_4$ ließ sich in der fl. Phase höchstens eine Säurekonz. von $17,8\%$ erreichen; für die Unterss. bei höheren H_2SO_4 -Konz. wurde $NaHSO_4$ mit alkoh. H_2SO_4 behandelt. Bei über 70% ig. alkohol. H_2SO_4 wird die fl. Phase trübe u. gelatinös, bei über 80% ig. geht das $NaHSO_4$ — wahrscheinlich kolloidal — in Lsg. Die Lsgg. gestehen manchmal zu festen Gallerten, manchmal setzen sich harte kristalline Ndd. an den Gefäßwänden ab. Als feste Phasen treten auf: $3Na_2SO_4 \cdot H_2SO_4$, $2Na_2SO_4 \cdot H_2SO_4$, $NaHSO_4$ u. vielleicht $Na_2SO_4 \cdot 2H_2SO_4$. Bei mehr als 65% ig. alkoh. H_2SO_4 entzieht $NaHSO_4$ der Fl. H_2SO_4 u. bildet eine neue feste Phase nicht einheitlicher Zus. Bei niedrigen Konz. von Äthylschwefelsäure hat diese nur geringen Einfluß auf das Gleichgewicht; je höher die Esterkonz. ist, desto größer ist die Konz. der freien H_2SO_4 , die mit einer gegebenen festen Phase im Gleichgewicht sein kann. (Journ. Physical Chem. **30**. 1211—18. Lahore [Indien], Punjab Univ.)

KRÜGER.

A. v. Antropoff und **W. Sommer**, Das räumliche Diagramm des Dreistoffsystems $NaOH-NaCl-H_2O$. Forts. der Unterss. der Vff. mit MARCAU (Ztschr. f. Elektrochem. **30**. 457; C. **1925**. I. 478). Binäre Systeme: 1. $NaCl-NaOH$. Die Messungen von SCARPA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **24**. I. 957; C. **1916**. I. 1052) werden im allgemeinen bestätigt. Für $NaOH$ wird F. 322° gefunden. — 2. $NaOH-H_2O$. Ausdehnung der Unterss. von PICKERING (Journ. Chem. Soc. London **63**. 890 [1893]) mit einer neu ausgearbeiteten Methode, die gestattet, in einem einzigen Vers. sowohl

den Kp. als auch die Erstarrungskurve eines binären oder ternären Gemischs zu bestimmen, wenn das Sieden ohne Bodenkörper erfolgt. Apparatur u. Versuchsgang werden beschrieben. Das Eutektikum NaOH, NaOH 1 aq. liegt bei 58° . Die Kpp. wurden von $150\text{--}400^\circ$ bestimmt. Zers. von NaOH trat nicht ein. — 3. $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, nicht neu untersucht. — Ternäres System $\text{NaCl-NaOH-H}_2\text{O}$. Es wird ein Überblick über das Verh. von ternären Systemen mit Mischkrystallen beim Auftreten von Umwandlungspunkten bei den Komponenten vom theoret. Standpunkte gegeben. Die Messungen, bei denen Gemische von NaCl u. NaOH durch Überleiten von Wasserdampf (1 at) an diesem gesätt. u. dann die Abkühlungskurve aufgenommen wurde, sind in zahlreichen Tabellen u. Diagrammen dargestellt. — Isobaren: In den binären Systemen $\text{NaOH-H}_2\text{O}$ u. $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ werden die Siedekurven, die GERLACH (Ztschr. f. anal. Ch. **26**. 418 [1887]) gegeben hat, korrigiert. Der zweite Kp. des Systems $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ liegt bei 780° u. $0,2\%$ H_2O . Für das ternäre System wird in einer Tabelle die 1 at-Isobare zwischen 270 u. 800° dargestellt u. interpoliert bis 170° abwärts, wo die Messungen von MARCAU endigten. (Ztschr. f. physik. Ch. **123**. 161—98. Karlsruhe, T. H. u. Bonn, Univ.)

R. K. MÜLLER.

M. Padoa, *Übergänge zwischen Verbindungen vom Salztypus und den Metalllegierungen*. Vf. nimmt an, daß Verbb. existieren — z. B. Sulfide u. Arsenide — die zugleich Salz- u. Metallcharakter haben u. bei denen ein von der Temp. abhängiges Gleichgewicht zwischen neutralen Atomen u. Ionen vorhanden ist; mit steigender Temp. müßte die elektr. Leitfähigkeit solcher Verbb. infolge zunehmender B. der metall. Komponente erst wachsen, dann infolge steigender Wärmebewegung wieder abnehmen. Verss. an As_3Sn_2 , AsSn u. As_2Sn_3 ergaben Maxima der elektr. Leitfähigkeit bei $+25^\circ$, 0° u. -20° . Langes Erhitzen der 3 Verbb. unterhalb des F. erhöhte die Leitfähigkeit etwas, aber verschob nicht die Temp. der Maxima. (Gazz. chim. ital. **55**. 975—83. 1925. Parma, Univ.)

KRÜGER.

Heinrich Rheinboldt, *Zusammensetzung und Aufbau organischer Molekülverbindungen*. (Vgl. PFEIFFER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **112**. 94; C. **1920**. III. 861.) Aus statist. Berechnungen ergibt sich die Tatsache, daß rein organ. Mol.-Verbb. zu über 90% nach den Molekularverhältnissen 1 : 1 u. 1 : 2 zusammengesetzt sind, während alle anderen Verbindungsverhältnisse zurücktreten. Will man auf Grund der beobachteten Tatsachen den Aufbau organ. Mol.-Verbb. erklären, muß man von ihrem Krystallaufbau ausgehen. Vf. teilt unter Voraussetzung der Richtigkeit der Annahme von PFEIFFER (l. c.) die rein organ. Mol.-Verbb. in 2 prinzipiell voneinander verschiedene Klassen ein: 1. Mol.-Verbb. erster Art, deren Krystall einen analogen Aufbau besitzt, wie der gewisser Verbb. erster Ordnung (das sind alle Stoffe mit Molekülgitterstruktur, wozu die Mehrzahl sämtlicher organ. Verbb. gehört), in dem die Gitterpunkte von einzelnen Moll., also Verbb. erster Ordnung, besetzt sind, u. 2. Mol.-Verbb. höherer Art, die ähnlich den anorgan. Komplexverbb. aufgebaut sind, indem die Gitterpunkte des Krystalls von bestimmten Komplexen mehrerer Moll., also von Verbb. höherer Ordnung eingenommen werden. — In welche Klasse die einfach zusammengesetzten Mol.-Verbb. einzuordnen sind, muß von Fall zu Fall durch das Experiment (Röntgen-Krystallanalyse) entschieden werden, da sehr wohl auch Mol.-Verbb. höherer Art der Molekularzus. 1 : 1, 1 : 2 usw. denkbar sind. — In einer Anmerkung wird darauf hingewiesen, daß es in dem Referat von GIUA (Gazz. chim. ital. **45**. II. 355; C. **1916**. I. 556) anstatt 3 Dinitrotoluol (2,4), 4 Diphenyl heißen muß: 3 Dinitrotoluol (2,4), 4 Diphenylamin; der Fehler wurde aus dem C. durch PFEIFFER „Organ. Mol.-Verbb.“ (Stuttgart 1922) S. 220 übernommen. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 765—67. Bonn, Univ.)

BUSCH.

Tohoru Hara, *Untersuchungen über die katalytische Wirksamkeit*. XVII. Katalytische Wirkungen verschiedener Sorten von reduziertem Kupfer auf Alkohole. (X. vgl. KOMATSU u. MASUMOTU, Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto Serie A. 9.

15; C. 1926. I. 1361.) Zu den Verss. wurden 3 verschiedene Sorten von *reduziertem Kupfer* benutzt. I.: CuSO_4 -Lsg. h. mit molekularer Menge NaOH gefällt, ausgewaschener Nd. bei ca. 100° getrocknet. II.: Ebenso mit Überschuß von NaOH . III.: Glühen von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Sämtliche Oxyde mit H bei 220 — 230° reduziert. I. enthält Spuren von bas. CuSO_4 . — Über diese Cu-Katalysatoren wurden bei 230° bzw. 330° die Dämpfe der folgenden Alkohole geleitet, die Rk.-Prodd. fraktioniert usw. Die Zahlen in den Klammern bedeuten den Gehalt des Rk.-Prod. an der betreffenden Substanz in Mol.-% bei den beiden angegebenen Temp. Der Rest zu 100 ist unveränderter Alkohol. I., II. u. III. sind die 3 Cu-Sorten. — *Äthylalkohol* liefert *Acetaldehyd* (I.: 0; II.: 33 u. 58; III.: 0 u. 25) u. *Essigsäure* (I.: 0; II.: 0 u. 7; III.: 0). — *Isoamylalkohol* liefert *Isovaleraldehyd* (I.: 0 u. 8; II.: 29 u. 59; III.: 15 u. 60) u. *Isovaleriansäure* + deren *Isoamylester* (I.: 0 u. 4; II.: 0 u. 7; III.: 0 u. 16). — *Benzylalkohol* liefert *Toluol* (I.: 0 u. 4; II.: 53 u. 64; III.: 19 u. 14), *Benzaldehyd* (I.: 0; II.: 34 u. 28; III.: 60 u. 84) u. *Benzoesäure* (I.: 0; II.: 3 u. 5; III.: 1 u. 2). — *Isopropylalkohol* liefert *Aceton* (I.: 0; II.: 88 u. 90—93; III.: 52 u. 83). — *Methylisobutylcarbinol* liefert *Hexen* (I.: 0 u. 11; II.: 0; III.: 0 u. 38) u. *Methylisobutylketon* (I.: 11 u. 7; II.: 79 u. 100; III.: 38 u. 62). — *Diisobutylcarbinol* liefert *Nonen* (I.: 0 u. 58; II.: 0 u. 8; III.: 0 u. 25) u. *Diisobutylketon* (I.: 6 u. 21; II.: 90 u. 92; III.: 15 u. 63). — Die folgenden Alkohole wurden nur bei 330° untersucht. — *Methylphenylcarbinol* liefert *Styrol* (I.: 85; II.: Spuren; III.: 35), *Äthylbenzol* (I.: 0; II.: 24, III.: 0) u. *Acetophenon* (I.: 0; II.: 76; III.: 0). — *Diphenylcarbinol* liefert *Benzophenon* (I.: 73; II.: 68), *Diphenylmethan* (I.: 15; II.: 23) u. *symm. Tetraphenyläthan* (I.: 12; II.: 9). — *Cyclohexanol* liefert *Cyclohexen* (I.: 95; II.: 8; III.: 0), *Cyclohexanon* (I.: 5; II.: 0; III.: ca. 100) u. *Phenol* (I.: 0; II.: 83; III.: 0). — *l-Menthol* liefert mit I. *Menthen*, mit II. *Thymol*, mit III. *Menthon*. — *d-Borneol* liefert mit I. *Camphen* (74), mit II. u. III. *Campher*. — Aus den Verss. folgt: I. wirkt hauptsächlich günstig auf die Dehydratisierung der Alkohole — besonders der sekundären mit Ausnahme des Diphenylcarbinols — unter B. von ungesätt. KW-stoffen. II. beschleunigt besonders die Dehydrierung der Alkohole, namentlich der sekundären, zu Aldehyden u. Ketonen. Dagegen wird bei den Alkoholen der Cyclohexanreihe meist nur der Ring dehydriert unter B. von Phenolen. III. beschleunigt sowohl die Dehydrierung wie die Dehydratisierung, hauptsächlich allerdings erstere, u. ist besonders geeignet zur Überführung der Alkohole der Cyclohexanreihe in die Ketone. Man könnte annehmen, daß I. seine dehydratisierende Wrkg. den Spuren von anwesendem bas. CuSO_4 verdankt, doch steht dem entgegen, daß III., welches diese Verunreinigung nicht enthält, ebenfalls dehydratisierend wirkt. Die Wrkg. des red. Cu hängt wesentlich von der Darstellungsweise des Oxyds u. der Rk.-Temp. ab. — Schließlich versucht Vf. den Mechanismus der katalyt. Wrkg. des Cu theoret. zu erklären. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto Serie A. 9. 405—25. Kyoto, Univ.) LINDENB.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

G. Breit, *Elektromagnetische Masse und Moment eines spinnenden Elektrons*. Vf. entwickelt in seinen mathemat.-physikal. Betrachtungen, denen er ein bestimmtes Modell eines Elektrons zugrunde legt, daß, wenn die Gesamtmasse eines Elektrons elektromagnet. ist, der Radius des Elektrons von der Größenordnung 10^{-12} cm sein muß. Wenn man das Winkelmoment des Elektrons als Winkelmoment des Feldes auffaßt, dann ist es um einen Faktor von ca. 20 kleiner als $h/4\pi$. Die periphere Geschwindigkeit des Elektrons ist im Maximum auch 20-mal größer als die Lichtgeschwindigkeit. Bei den Berechnungen ist das magnet. Moment wie bei UHLENBECK u. GOUDSMIT angenommen worden. Die Bedingung dafür, daß die periphere Geschwindigkeit von der Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit c ist, schließt eine Beziehung zwischen der Planckschen Konstanten h u. den Größen e , c , m in sich. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 451—61. Washington, Carnegie-Inst.) JOSEPHY.

L. C. Jackson, *Kaufmanns Experiment und das spinnende Elektron*. Wenn die von WENTZEL (S. 1241) eingeführte Kraft wirklich existiert, dann entscheidet nach den Ausführungen des Vf.s das Experiment von KAUFMANN gegen das spinnende Elektron. Bei diesem Vers. werden Elektronen in Bewegung der Wrkg. paralleler elektr. u. magnet. Felder unterworfen u. die Abweichung der Elektronen beobachtet. (Nature 118. 263.) JOSEPHY.

F. M. Penning, *Zerstreuung von Elektronen in ionisierten Gasen*. Vf. hat ähnliche Unters. über die Zerstreuung von Elektronen in Hg-Dampf ausgeführt wie LANGMUIR (vgl. Physical Review [2] 26. 585; C. 1926. I. 1504), aber wenn bei der Zerstreuung der Elektronen solche abnorm hoher Geschwindigkeit auftraten, so fanden bei den Verss. des Vf. immer Oscillationen statt, während LANGMUIR bei den Entladungen keine Oscillationen nachweisen konnte. Unter günstigen Bedingungen ließen sich die Oscillationen auf ein Lechersystem bringen; die Wellenlängen betragen 50—100 cm. Bei den Verss. mit Ar traten sowohl die hohen Geschwindigkeiten als auch die Oscillationen immer erst nach einigen Minuten auf. Je weiter die Auffangplatte von der Kathode entfernt war, desto weniger abnorm war die Elektronengeschwindigkeit. Dieser Befund steht mit der Langmuirschen Deutung der Verss. nicht im Einklang. (Nature 118. 301. Eindhoven, N. V. PHILIPS Gloeilampenfabrieken.) JOSEPHY.

F. M. Penning, *Anormale Elektronengeschwindigkeiten und Schwingungen sehr hoher Frequenz in Entladungsröhren*. Ausführliche Angaben besonders über die Versuchsanordnung des vorst. Referierten. (Physica 6. 241—48.) JOSEPHY.

Arthur F. Dittmer, *Versuche über die Streuung von Elektronen durch ionisierten Quecksilberdampf*. Vf. untersucht die zuerst von LANGMUIR (Physical Review [2] 26. 585; C. 1926. I. 1504) beobachtete Erscheinung, daß *Hitzdrahtelektronen* mit gleichförmiger Geschwindigkeit in *ionisiertem Hg-Dampf* die Gleichförmigkeit der Geschwindigkeit verlieren, indem ein Teil beschleunigt, ein Teil verzögert wird. Der Gasdruck wurde in den Verss. so niedrig gehalten, daß durch Zusammenstöße nur eine geringfügige Streuung eintreten kann. Vf. zeigt, daß die Streuung in einem begrenzten Gebiet rings um den Hitzdraht vor sich geht, dessen Größe der ursprünglichen Geschwindigkeit direkt proportional ist. Abweichend von LANGMUIR erklärt Vf. die Erscheinung durch Schwankungen in der Potentialverteilung. (Physical Review [2] 28. 507—20. Princeton [N. J.], Palmer Physic. Lab.) LESZYNSKI.

A. Keith Brewer, *Ionisierung in reagierenden Gasen*. Vf. weist darauf hin, daß sowohl die Emission von Thermionen aus festen Körpern, als auch die chem. Reaktionsgeschwindigkeit dieselben Temp.-Funktionen $A \cdot T^{1/2} \cdot e^{-b/T}$ aufweisen, wobei auch die Größenordnung der Konstanten b in beiden Fällen die gleiche ist. Vf. zeigt im Anschluß an frühere Arbeiten (Physical Review 26. 633; C. 1926. I. 2532), daß bei der Oxydation organ. Stoffe wie z. B. A. mit Luft Ionen entstehen, die mittels eines, zwischen koaxial angeordneten Metallelektroden befindlichen elektr. Feldes nachgewiesen werden können; hierbei ist die „Ausbeute“ an Ionen von Natur u. Temp. des Elektrodenmetalls abhängig, was — zusammen mit der Potentialabhängigkeit der erhaltenen Ionenströme — für eine Entstehung der Ionen unmittelbar an den Metalloberflächen spricht. Vf. untersucht nach der früher beschriebenen Methode die Ionenströme, die sich in einem zwischen Au bzw. CuO-Elektroden befindlichen Reaktionsraum infolge der Oxydation von *Xylol*, *Toluol*, *Bzl.*, A., *Aceton*, *n-Butylalkohol*, *n-Propylalkohol*, *Gasolin*, *Hexan*, A., *Amylalkohol* u. H_2 bei verschiedenen Temp. ergeben. Es zeigt sich, daß auch diese Ionenemission dem exponentiellen Gesetz der Temp.-Abhängigkeit folgt; die Größe b gibt hierbei ein Maß der „Reaktionsgeschwindigkeiten“. Es zeigt sich, daß zwischen b u. dem Wert der Temp. T , bei welchem die einzelnen Oxydationsprozesse jeweils gleichgroße Ionenströme bewirken, Proportionalität besteht; auch insofern, als einem Überschuß der Emissionsgeschwindigkeit der positiven Ionen gegenüber derjenigen der negativen auch ein etwas höheres T für erstere ent-

spricht. Vf. gibt eine elektrostatische Deutung für die Größe der „Austrittsarbeit“ b , aus der sich der Abstand d von der Elektrodenfläche berechnen läßt, aus dem das entstehende Ion durch das angelegte Potential „herausgeholt“ wird. Die Größenordnung dieses Abstandes ergibt sich zu 0,5—8 Å. Das Vorwiegen der positiven über die negative Ionenemission wird mit einer positiven, etwa bis $3 \cdot 10^{-8}$ cm über der Metalloberfläche sich ausbildenden Ladungszone gedeutet, deren Vorhandensein eine bevorzugte Attraktion der negativen Elektrizitätsträger bewirkt. Bildet sich auf den Metallflächen Oxyd, so erhöht sich die „Austrittsarbeit“ der positiven Ionen, während diejenige der negativen sich vermindert; die Anwesenheit des Oxyds scheint demnach das positive Feld über der Oberfläche zu schwächen. Auf oxydiertem Fe bildet sich sogar eine negative Ladungszone aus. Es scheint, daß die entstehenden Ionen als H^+ u. $C_2H_5O^-$ Ionen zu definieren sind. Die katalyt. Wrkg. der Metallflächen scheint durch eine, durch die Kombination der „Bild“- u. Kontaktkräfte bewirkten Ionisierung der Molekeln hervorgebracht zu sein. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 560—64. California Inst. of Techn.)

FRANKENBURGER.

John P. Mc Hutchison, *Adsorptionsversuche mit Radium D und Radium E*. Vf. gibt zunächst einen Überblick über die von anderen Autoren ausgeführten Adsorptionsverss. mit radioakt. Körpern u. ihre Ergebnisse. Dann folgt eine Beschreibung der vom Vf. ausgeführten Adsorptionsverss. Als akt. Lsg. wurde benutzt eine neutrale Lsg. von RaD, RaE u. RaF, die durch Ablösen des akt. Nd. von mehrere Jahre alten RaEm-Röhrchen mit h. Königswasser, Einengen, Abdampfen mit HNO_3 u. wiederholt mit W. gewonnen worden war. Von den in der akt. Lsg. gefällten oder zur akt. Lsg. zugefügten Ndd. wurde vor dem Filtrieren die überstehende Fl. abgossen, um eine Adsorption am Filter möglichst zu vermeiden.

Versuche. Bei Fällung von Pb-, Bi-, Hg- u. Cu-Sulfid in saurer (0,02-n.) Lsg. u. von Fe-Sulfid in neutraler Lsg. mit H_2S enthält der Nd. alles RaD u. RaE im Gleichgewicht, nur Cu-Sulfid adsorbiert mehr RaE als RaD. Werden die gefällten Sulfide zur akt. sauren Lsg. zugefügt u. 10 Min. durchgeschüttelt, so werden RaD u. RaE in geringerem Maße u. in verschiedenem Verhältnis adsorbiert. Die verminderte Adsorptionswirkung gegenüber den Fällungsverss. wird mit der geringeren Oberfläche erklärt. Bei Fällung von $PbCl_2$, $AgCl$ u. $HgCl$ aus den Lsgg. der Nitrats mit Überschuß von HCl adsorbiert $PbCl_2$ alles RaD u. kein RaE, $AgCl$ alles RaD u. RaE im Gleichgewicht, $HgCl$ nur eine ganz geringe Menge RaD u. kein RaE. Werden die Fällungen in neutraler Lsg. mit $NaCl$ ausgeführt, so wird bedeutend mehr RaE als RaD adsorbiert. Bei Fällung von $BaSO_4$ mit Na_2SO_4 aus neutraler oder schwach alkal. Nitratslg. oder mit überschüssiger H_2SO_4 wird alles RaD u. RaE adsorbiert. Ebenso bei Fällung von Pb-Sulfat mit Na_2SO_4 aus neutraler Nitratslg., während bei Fällung mit Überschuß von H_2SO_4 nur der dritte Teil von RaE adsorbiert wird. Bei Fällung von Ca-Carbonat aus $CaCl_2$ -haltiger aktiv. Lsg. mit Na_2CO_3 oder bas. Pb-Carbonat wird RaD u. RaE vollständig adsorbiert. Ebenso bei Fällung von Fe-Hydroxyd aus saurer Lsg. Vf. gibt zur Erklärung der einzelnen Versuchsergebnisse eine Darlegung der Verhältnisse hinsichtlich der Löslichkeit, Adsorption u. Isomorphie. Vf. führte weiterhin Adsorptionsverss. durch Schütteln mit Tierkohle aus. Bei der Behandlung der neutralen Lsg. des akt. Nd. mit Tierkohle wurden 100% RaE u. 70% RaD adsorbiert. Wird zur akt. Lsg. 1 bis 10 g Pb-Nitrat zugefügt u. dann mit Tierkohle geschüttelt, so wird RaE vollständig, ohne RaD adsorbiert. Mit einem auf diese Weise in großer Reinheit abgeschiedenen RaE wurde die Halbwertszeit von RaE bestimmt zu $T = 4,9$ Tage. (Proc. Royal Soc. London Serie A 111. 134—43.)

ERBACHER.

John P. Mc Hutchison, *Versuche über die Elektrolyse von Radium D und Radium E*. Vf. führte mit einer Lsg. von RaD + RaE + RaF im Gleichgewicht, die durch Auflösen des akt. Nd. von alten RaEm-Röhrchen in konz. HNO_3 , Eindampfen u. Lösen in destilliertem W. gewonnen worden war, verschiedene Verss. über die Elek-

tolylse von RaD u. RaE aus. Bei der Elektrolyse unter den Abscheidungsbedingungen von Pb als Dioxyd an der Anode (20 cem konz. HNO₃ in 100 cem Lsg., Pt-Elektroden, 3 V u. 15 Milliampere pro cem, 65°) bei 1 bis 24 Stdn. u. längerer Dauer wurde weder an der Anode noch an der Kathode akt. Substanz abgeschieden. Wurde vorher 1 bis 10 mg Pb-Nitrat zugegeben, so wurde bis zu 50% RaD mit einem adsorbierten Teil RaE an der Anode abgeschieden, die Kathode blieb inakt. Unter den Abscheidungsbedingungen von Bi an der Kathode (1 cem konz. HNO₃, 2 cem konz. H₂SO₄ u. 1 g K₂SO₄ in 100 cem Lsg., 1,8 V u. 2 Milliampere pro cem, 50°) nach vorheriger Zugabe von 2 mg Bi-Nitrat wurden bis zu 50% RaE mit einem adsorbierten Teil RaD an der Kathode abgeschieden, die Anode blieb inaktiv. Unter den Abscheidungsbedingungen von Pb als Element an der Kathode in NaOH-Lsg. nach Zufügen von ca. 10 mg Pb-Nitrat wurde bei genügend langer Dauer RaD u. RaE vollständig im Gleichgewicht an der Kathode abgeschieden. Erfolgt die Elektrolyse in 10%ig. HNO₃-Lsg. nach Zugabe von 2 mg Pb- u. 2 mg Bi-Nitrat, so wurde an der Kathode nur RaE abgeschieden; der PbO₂ + RaD-Nd. an der Anode enthielt aber auch adsorbiertes RaE. Vf. erklärt diese Erscheinung mit der schwammigen Beschaffenheit des PbO₂-Nd. gegenüber dem metall. Bi-Nd. Wird die Elektrolyse der salpetersauren Lsg. von RaD u. RaE mit Elektroden, auf denen bereits PbO₂ bezw. Cu niedergeschlagen ist, ausgeführt ohne Zugabe von Pb- oder Bi-Salz, so wird an der Kathode reines RaE, an der Anode das RaD mit Spuren von RaE abgeschieden. Vf. meint, daß die Abscheidung von RaD u. RaE ohne Vorhandensein von Pb u. Bi in der Lsg., die bekanntlich elektrochemisch möglich ist, bei der Elektrolyse ausbleibt, weil die an den Elektroden auftretende Gasbildung ein Niederschlagen der unwägbaren Mengen von akt. Substanz verhindert. (Journ. Physical. Chem. 30. 1112—15.)

ERBACHER.

H. M. Terrill, *Die Energie von Röntgenstrahlen*. Vf. läßt die Röntgenstrahlen einer W-Röhre von Pb absorbieren u. bestimmt bolometr. die freiwerdende Wärme, die zu der der Röhre zugeführten Energie in Beziehung gesetzt wird. Bei Spannungen von 30—100 KV ist die gemessene Wärme das 0,00025- bis 0,00192-fache der zugeführten Energie. Wird die freiwerdende Wärme in Abhängigkeit von dem Quadrat der Spannung aufgetragen, so ergibt sich bis 69,3 KV eine gerade Linie, danach ein etwas flacherer Anstieg, der wahrscheinlich durch die Absorption der Antikathode bedingt ist. (Physical Review [2] 28. 438—43. Inst. of Cancer Research, Columbia Univ.)

LESZYNSKI.

Otto Laporte, *Über die Grundterme der Spektren der ersten und zweiten großen Periode*. Vf. macht auf die folgende empir. Gesetzmäßigkeit aufmerksam, die eine Verschärfung der von KIESS u. LAPORTE (Science 63. 234; C. 1926. I. 3006) angegebenen Regel darstellt: Der Abstand des Terms ($d^{z-2} s^2$) von seiner Grenze, dem Funkenterm ($d^{z-2} s$), ist stets größer als der des Terms ($d^{z-1} s$) von seiner Grenze d^{z-1} . Die Differenz $\Delta = [(d^{z-2} s^2) - (d^{z-2} s)] - [(d^{z-1} s) - (d^{z-1})]$ schwankt zwischen 9000 u. 4000 cm⁻¹. Eine Tabelle gibt die Δ -Werte von Ca, Ti, Cr, Fe u. Cu. Mit Hilfe der durch Interpolation gewonnenen Δ -Werte anderer Elemente ist es möglich, die tieferen Terme der Funkenspektren u. ihren gegenseitigen Abstand aus den Bogenspektren vorauszusagen u. umgekehrt. Vf. gibt eine Tabelle der erhaltenen Grundterme der Bogen- u. Funkenspektren des Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni u. Cu. Für die Grundterme der Elemente der nächsten Periode werden mit aller Vorsicht einige Voraussagen gemacht. (Ztschr. f. Physik 39. 123—29. Washington, D. C.)

LESZYNSKI.

Lucy Mensing, *Die Intensitäten der Zeemankomponenten beim partiellen Paschen-Back-Effekt*. (Ztschr. f. Physik 39. 24—28. Heidelberg, Inst. f. theoret. Physik.) ENSZ.

F. A. Saunders, *Über das Argonspektrum*. Vf. verweist auf die Wichtigkeit der im äußersten Ultraviolett liegenden „Resonanzlinien“ des Ar für die Deutung von dessen, sehr komplexem Spektrum u. gibt eine Zusammenstellung seiner, im gewöhn-

lichen Bereich u. im äußersten Ultraviolett mit großen Glas- u. Quarzspektrographen an Niederspannungsbögen u. Vakuumentladungsröhren gemachten Spektralmessungen. Letztere sind in Einzelserien zusammengefaßt. Das *Ionisierungspotential* des Ar ergibt sich zu 15,69 Volt. Die Messungen im Ultraviolett gehen bis zu $\sim 850 \text{ \AA}$. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 556—60.)

FRANKENBURGER.

K. W. Meissner, *Die Serien des Argonbogenspektrums*. I. Mitt. (Vgl. S. 702.) Auf Grund neuer Messungen des Ar-Bogenspektrums kann eine weitgehende Analogie zwischen den Spektren des Ar u. Ne aufgezeigt werden. Es werden zehn Ar-Serien nachgewiesen, die den zehn *p*-Serien des Ne entsprechen. Die Linien der Serien $1s_i - m p_k$ ($k = 1-4$) streben nach einer Grenze, die um etwa 1423 cm^{-1} größer ist, als die der Linien $1s_i - m p_k$ ($k = 5-10$). Von drei Termfolgen unbekanntem Ursprungs gehören zwei zur kleineren, eine zur größeren Seriengrenze. (Ztschr. f. Physik 39. 172—90. Frankfurt A. M., Univ.)

LESZYNSKI.

D. Burger, *Das Intensitätsverhältnis der Komponenten der scheinbaren Heliumdoublets*. Vf. findet für das Intensitätsverhältnis der zwei Komponenten der He-Doublets $2p - 3d$, $2p - 4d$, $2p - 5d$, $2p - 3s$, $2p - 4s$, $2p - 5s$ den Wert 1:8. Dieses ungewöhnliche Verhältnis läßt vermuten, daß es sich in Wirklichkeit um Triplets mit dem Intensitätsverhältnis 1:3:5 handelt, deren zwei stärkste Komponenten nicht aufgelöst wurden. Diese Vermutung wird durch den Sommerfeldschen Wechselsatz nahegelegt, der für He Singulets, Triplets u. Quintets, aber keine Doublets fordert. (Ztschr. f. Physik 38. 437—39.)

STEINER.

Albert Pérard, *Untersuchung einiger Strahlungen des Quecksilbers und des Kryptons mit Rücksicht auf ihre Verwendung in der Meßkunde*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 375; C. 1924. I. 619.) Mit der roten Cd-Linie als Standardwert gibt Vf. als Mittelwert einer großen Reihe von Beobachtungen in $m\mu$ die Werte von den 4 markantesten Hg-Linien M_1 579,06638, M_2 576,95996, M_3 546,07430, M_4 435,83250 u. von 2 Kr-Linien K_{J_1} 587,09154 u. K_{J_2} 557,02892. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1060 bis 1062. 1923.)

BEHRLE.

E. Gehrcke und **L. Janicki**, *Die Feinstruktur von Xenon- und Kryptonlinien*. Vf. untersuchen 42 X-Linien zwischen 6768 u. 4078 sowie 16 Kr-Linien zwischen 5871 u. 4273 auf Feinstruktur. Es werden Osrambogenlampen mit Alkalikathoden u. Edelgasfüllung sowie Geißleröhren benutzt. Der Spektrograph wird mit einem Lummer-Gehrcke-Interferenzspektroskop kombiniert. Trabanten werden lediglich bei den X-Linien 4734,30 u. 4501,13 festgestellt. Insbesondere wird die von PÉRARD (vorst. Ref.) angegebene Feinstruktur der Kr-Linien 5871 u. 5570 nicht bestätigt, von denen die letzte besonders eingehend mit Fabry-Perrot-Etalons untersucht wird. Die von PÉRARD als Trabant angesprochene, lichtschwache Linie 5562,22 war bei den Verss. der Vf. prismat. von der Hauptlinie getrennt. (Ann. der Physik [4] 81. 314—16. Charlottenburg, Physik.-Techn. Reichsanstalt.)

LESZYNSKI.

I. S. Bowen und **S. B. Ingram**, *Wellenlängen-Normalen in den extremen Ultraviolettenspektren von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Aluminium*. Durch direkten Vergleich mit den Fe-Normalen werden zwischen 599 u. 1991 Å Linien des C, N₂, O₂ u. Al mit einer Genauigkeit von 0,01—0,04 Å bestimmt. Die *p p'*-Gruppen des C_{III} u. N_{IV} lassen sich in 6 Komponenten auflösen. Das Verhältnis $p_1 p_2 / p_2 p_3$ ergibt sich für C_{III} zu 2,47, für N_{IV} zu 2,33. (Physical Review [2] 28. 444—48. Norman Bridge Lab. of Physics, California Inst. of Techn.)

LESZYNSKI.

Robert S. Mulliken, *Elektronenanordnungen und Struktur der Bandenspektren zweiatomiger Molekeln*. I. Mitt. *Aufstellung der Postulate. Interpretation der CuH-, CH- und CO-Bandentypen*. Vf. gibt eine ausführliche Entw. seiner Theorie, die in ihren Hauptzügen bereits geschildert wurde (S. 1242). Auf Grund der Theorie werden die Banden der CuH-, HCl-, CH- u. CO-Typen gedeutet. Aus den Voraussetzungen kann gefolgert werden, daß der Normalzustand aller *dimagnet. Gase* wahrscheinlich

ein 1S -Zustand ($j_0 = 0$) ist; der Paramagnetismus des NO ist durch die beiden 2P -Normalzustände ($j_0 = \sigma = 1/2$ u. $1 1/2$) bedingt, der des O_2 vielleicht durch einen 3S -Normalzustand ($j_0 = 1$). (Physical Review [2] 28. 481—506. Jefferson Physic. Lab., Harvard Univ.)

LESZYNSKI.

J. W. Beams, *Das Zeitintervall zwischen dem Auftreten von Spektrallinien im Bogen und in kondensierten Entladungen*. Nach der im Prinzip bereits früher (BROWN u. BEAMS, Journ. Opt. Soc. America 11. 11; C. 1925. II. 1257) beschriebenen Methode wird die Reihenfolge des Erscheinens verschiedener Linien des Mg , Cd , Zn , N_2 u. H_2 bestimmt. Die angegebenen Zeitintervalle zwischen dem Auftreten der einzelnen Linien liegen zwischen 0,2 u. $15 \cdot 10^{-8}$ sec. Bei Mg , Cd u. Zn erscheinen die Funkenlinien vor den Bogenlinien. Im scharfen Bogentriplett des Zn erscheinen die Glieder in der Reihenfolge steigender Wellenlängen, beim entsprechenden Cd -Triplett in der entgegengesetzten Reihenfolge. Die Befunde weisen darauf hin, daß die Zeitintervalle durch atomare Vorgänge bedingt sind. (Physical Review [2] 28. 475—80. Rouss Physic. Lab., Univ. of Virginia.)

LESZYNSKI.

Wilhelm Anderson, *Die physikalische Natur der Sonnenkorona*. V. (I.—IV. vgl. Ztschr. f. Physik 33. 273. 34. 453. 35. 757. 37. 342.) Vf. zeigt, daß das kontinuierliche Koronaspektrum nicht durch gewöhnliche Gase emittiert werden kann. Die Korona kann somit nicht aus gewöhnlichen Gasen bestehen, was indirekt für die Elektronengasttheorie spricht. (Ztschr. f. Physik 38. 530—48.)

STEINER.

M. Schlesinger, *Studien über elektrodenloses Wasserstoffleuchten*. Vf. bestimmt die Druckabhängigkeit der Intensitätsverteilung im elektrodenlosen Wasserstoffleuchten sowie die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit während der Lichtemission. Das Intensitätsverhältnis Blau/Rot wächst bei Druckverminderung bis zu einem Maximum bei etwa 0,19 mm u. fällt danach wieder ab, wobei die beiden Kurvenäste annähernd s. sind. Mit Vergrößerung der Feldspannung wächst das Intensitätsverhältnis. Bei Ggw. von Hg -Dämpfen scheint die ganze Kurve in Richtung höherer Drucke verschoben zu sein. — Im Moment des hellen Aufleuchtens des Gases stellt sich eine kurzdauernde Veränderung der Stromrichtung ein. Der Gang der Leitfähigkeitskurve hängt von der Art des Einschaltens, d. h. von der Richtung der elektr. Spannung der Batterie im Vers.-Gefäß ab. Im Moment des Aufleuchtens der Balmerserie steigt die Temp. sehr steil an, woraus die bei sehr geringen Druckverminderungen stattfindende Unstabilität des Wasserstoffleuchtens zu erklären sein dürfte. (Ztschr. f. Physik 39. 215—25. Moskau, Inst. f. Physik u. Biophysik.)

LESZYNSKI.

V. Kondratjew, *Über Dissoziation heteropolarer Moleküle durch Lichtabsorption*. Die NaJ -Vers. TERENINS (S. 707) werden wiederholt u. erweitert. Die Lichtstärke der bei Belichtung mit Wellenlängen $\lambda < 2500 \text{ \AA}$ als Fluoreszenzlicht auftretenden D -Linien wird in der Vers.-Anordnung TERENINS in Abhängigkeit vom Druck des Salzdampfes untersucht. Wäre TERENINS Deutung, daß es sich um Zusammenstöße angeregter Molekeln handelt, richtig, so müßte die Lichtstärke mit wachsendem Druck quadrat. zunehmen. Es ergibt sich aber eine völlige Proportionalität zwischen Lichtstärke u. Druck. Dies spricht eindeutig dafür, daß die NaJ -Molekeln durch Lichtabsorption in einem Elementarakt in ein angeregtes Na -Atom u. ein ungeladenes J -Atom zerlegt werden. — Vorläufige Verss. mit CsJ zeigen, daß auch bei diesem Salz die entsprechenden Zerlegungen auftreten. (Ztschr. f. Physik 39. 191—94. Göttingen, II. Physik. Inst.)

LESZYNSKI.

A. Hantzsch und **H. Carlsohn**, *Einfluß der Lösungsmittel auf die Löslichkeit und Lichtabsorption echter Salze*. Vff. führen ihre Unters. an Salzen der „Reineckesäure“, der Tetrahydroxodiamminchromsäure aus (vgl. ESCALES u. EHRENBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2681; C. 1903. II. 945). Wasserfrei kristallisiert werden erhalten die Salze des K , Rb , Cs , $N(CH_3)_4$, $N(C_2H_5)_4$ u. $C_2H_5N \cdot CH_3$; als Hydrate das Salz des Na mit $1H_2O$, des Ba mit $2H_2O$ u. des Sr u. Ca mit je $6H_2O$. Löslichkeitsverss.

zeigen, daß die Salze des K, Rb u. Cs in A. u. Essigester unl. sind, während sich von allen hydratisierten Salzen recht konz. Lsgg. herstellen lassen. In wasserhaltigen Alkoholen u. Estern sind aber auch die Salze des K, Rb u. Cs l., woraus hervorgeht, daß das W. für den Lösungsvorgang notwendig ist. Nach Vff. müssen in alkoh. u. Esterlsgg. der Hydrate „gemischte Solvate“ vorhanden sein, Solvate die zwei verschiedene Lösungsm. angelagert haben. Letztere Annahme wird auch durch die Tatsache gestützt, daß diese Salze sich aus wss. Lsgg. durch Essigester ausschütteln lassen, was nur dadurch erklärt werden kann, daß nicht nur die Dissoziation, sondern auch die Solvation — die verschiedene Stabilität der „Solvate“ — die Verteilung von starken, monomolekularen Elektrolyten zwischen zwei Lösungsm. von sehr verschiedenen DEE. beeinflusst. Je stabiler ein Hydrat ist, um so unvollständiger läßt es sich aus wss. Lsgg. ausschütteln. Als einzige Lösungsm., in welchem sich auch die wasserfreien Salze lösen, erwiesen sich Ketone.

Extinktionsmessungen, welche Vff. mit der grünen Hg-Linie am König-Mertensspektralphotometer ausführen, zeigen, daß sich in wss. Lsg. in der alle Alkali- u. Erdalkalisalze neutral reagieren, auch in großen Verd. kein Zerfall des Komplexes opt. nachweisbar ist, die Lsgg. erweisen sich als opt. ident. Das Beersche Gesetz gilt in wss. Lsg. fast vollständig, in Essigester u. A. weniger gut. Die Werte der Mol.-Extinktion sind in A. (ca. 86,8) u. Essigester (ca. 85,4) größer als in W. (ca. 83,1). In Aceton gilt nur für die Lsgg. der Salzhydrate das Beersche Gesetz (Mol.-Extinktion ca. 81), u. zwar unabhängig von deren Wassergehalt. Die Lsgg. der wasserfreien Salze dagegen haben in Aceton eine, von der Löslichkeit u. der Verd. abhängige, verschiedene Extinktion. Je größer die Löslichkeit u. Solvation, desto mehr nähert sich die Extinktion dem Normalwert. Mit steigender Verd. nimmt bei den untersuchten Salzen die Solvation zu, daher hierbei auch Abnahme der Extinktion. — Bei diesem von Vff. untersuchten Fall erweist sich der Einfluß der Lösungsm. auf das opt. Verh. als nicht symbat mit ihren DEE. (vgl. SUHRMANN u. HUPPERT, *Ztschr. f. physik. Ch.* **116**. 330; C. 1926. I. 18). — Das wichtigste Ergebnis ihrer Unters. sehen Vff. in der exakten Bestätigung, daß vor allem die Solvation u. nicht die elektrolyt. Dissoziation die opt. Veränderungen bewirkt, u. daß Löslichkeit, Solvation u. Lichtabsorption in naher Beziehung zueinander stehen. (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* **156**. 199—209. Leipzig, Univ.) UL.

A. Andronow und M. Leontowicz, *Zur Theorie der molekularen Lichtzerstreuung an Flüssigkeitsoberflächen*. Vff. entwickeln eine Berechnungsmethode für die diffuse Reflexion an schwach rauhen Oberflächen u. deren Anwendung auf die Lichtzerstreuung, die an Flüssigkeitsoberflächen infolge der unregelmäßigen Wärmebewegung auftritt. Die Folgerungen der Theorie werden mit den Verss. von RAMAN u. RAMDAS (*Proc. Royal Soc. London Serie A* **108**. 561. 109. 150. 272; C. 1925. II. 1932. 1926. I. 838) verglichen. (*Ztschr. f. Physik.* **38**. 485—501.) STEINER.

V. Bursian und A. Timorew, *Zur Theorie der optisch aktiven isotropen Medien*. Die Bornsche Theorie opt.-akt. Substanzen wird in der Weise ergänzt, daß bei der Aufstellung der makroskop. Maxwell'schen Gleichungen für die Lichtfortpflanzung außer der schon von BORN berücksichtigten mittleren elektr. Polarisation noch ein mittleres magnet. Moment in Rechnung gesetzt wird. Dieser Zusatz führt zu einer numer. Änderung des Drehungswinkels der Polarisation u. zu der Übereinstimmung der Maxwell'schen Gleichungen mit dem Energieprinzip. (*Ztschr. f. Physik* **38**. 475 bis 484.) STEINER.

Richard Gans, *Zur Theorie der Rotationspolarisation. Bemerkung zu einer Arbeit von Bursian und Timorew*. Vf. weist darauf hin, daß die von BURSIAN u. TIMOREW (vorst. Ref.) abgeleiteten Resultate bereits in einem Anhang zu einer Arbeit von PALUMBO (S. 6) vom Vf. selbst berechnet wurden. (*Ztschr. f. Physik* **39**. 113.) STEINER.

A. A. Guntz, *Untersuchungen über die phosphoreszierenden Zinksulfide*. II. (I. vgl. Ann. de Chimie [10] 5. 157; C. 1926. I. 3587.) Die Anregung der Phosphoreszenz der ZnS beschränkt sich auf gewisse Wellenlängen des Lichts. So wird ein ZnSCu vom Wurtzittyp von Licht mit einer Wellenlänge (λ) von $0,535 \mu$ bis $0,333 \mu$ angeregt, ein zitronengelbes ZnCdS mit 12% CdS durch solches mit λ $0,555 \mu$ bis $0,350 \mu$, ein orangefarbenes mit 20% CdS durch Licht mit λ $0,590$ bis $0,365 \mu$ u. ein rotes mit 25% CdS durch Licht mit λ $0,622$ bis $0,375 \mu$. Die Absorption des ZnS beginnt im äußersten Violett des sichtbaren Spektrums u. wächst mit steigendem Zusatz an CdS. Sie wurde mit dem Spektrophotometer von NERNST in einer dünnen Schicht auf Celluloidplättchen gemessen. Mit demselben App. wurde das Lumineszenzspektrum aufgenommen. Reines photolumineszierendes CdS mit einer Spur Cu gibt eine rote Fluoreszenzbande. Dadurch kann die Verschiebung der Bande mit steigendem Gehalt an CdS nach dem Rot hin erklärt werden. Man kann auch annehmen, daß das CdS, welches eine starke Absorption im Grün besitzt, die grünen Linien des Cu einfach auslöscht. Eine dritte Erklärungsmöglichkeit, welche dem Vf. am wahrscheinlichsten erscheint, ist die Annahme, daß die $\alpha\beta\gamma\delta$ -Bande des Cu durch die Veränderung des Verdünnungsmittels einfach verschoben wird. Die Absorptionsbande der Zinksulfide haben dieselbe Lage, wie die Phosphoreszenzbande; das absorbierte Licht ist also imstande, die Phosphoreszenz zu erregen. Das Gesetz von STOKES über den Zusammenhang von Fluoreszenz u. Absorption wird bei gewöhnlicher Temp. in erster Annäherung erfüllt, während bei höherer Temp. infolge der starken Verminderung der Intensität der Fluoreszenz keine guten Ergebnisse erhalten wurden. Besprechung des Einflusses der Temp. auf die Lumineszenz. Die Veränderung derselben wurde zwischen -195° u. $+250^\circ$ mit Hg-Licht untersucht u. dabei festgestellt, daß sie langsam ansteigt, zwischen 100 u. 150° durch ein Maximum geht, um dann rasch abzunehmen.

	Temp. des Verschwindens der	
	Fluoreszenz	Phosphoreszenz
ZnSCu } violette Bande β	100°	gewöhnl. Temp.
violett } grüne " α	225°	—
ZnSCu-Blende	250°	200°
ZnS Wurtzit } blaugrün	360°	300°
} grün	350°	270°
ZnSCdSCu { zitronengelb	320°	260°
} orange	300°	250°
} rot	300°	245°
ZnSMn }	175°	—
Orange }		

Die obere Grenze der Erregbarkeit beträgt für λ $533 \mu\mu$ beim ZnSCu grün bei 212° $520-10 \mu\mu$, bei 164° $540-30 \mu\mu$, bei 70° $510-500 \mu\mu$, bei 8° $505-495 \mu\mu$, bei -180° $475-65 \mu\mu$. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den anderen Zinksulfiden. Die untere Grenztemp. des Verschwindens der Phosphoreszenz u. Fluoreszenz konnte bis -195° nicht erreicht werden. Sehr schön konnte beim Wiedererwärmen von -195° die Thermolumineszenz beobachtet werden. Weiter wurde der Einfluß roter u. ultraroter Strahlung auf die Zinksulfide untersucht. Bei ZnSCu ($\alpha\beta$) hat nur die β -Bande bei gewöhnlicher Temp. kurze Dauer, dann löscht sie aus, während sie bei -180° sehr beständig ist. ZnSCu α ist sowohl in der Wurtzit- wie in der Blendeform sehr empfindlich gegen diese Strahlen. Bei gewöhnlicher Temp. findet Auslöschung statt, aber bei -180° erscheinen die Bande wieder. Die ZnSCdSCu α verhalten sich alle gleich. Bei gewöhnlicher Temp. ist die Strahlung schwach u. steigt mit fallender Temp. ZnSMn leuchtet nur teilweise unter dem Einfluß ultraroter

Strahlen. Die photochem. Schwärzung der Zinksulfide ist auf die B. von metall. Zn unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht mit Wellenlängen größer als $0,32 \mu$ zurückzuführen. (Ann. de Chimie [10] 5. 363—420.) ENSZLIN.

A. A. Guntz, *Untersuchung über die phosphoreszierenden Zinksulfide*. III. u. IV. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) Beschreibung der Meßmethoden zur Best. der Phosphoreszenz, Messung derselben, des Einflusses der Erregungsdauer u. der Erregungsstrahlung. Die durch Strahlung ausgesandte Energie beträgt in absoluten Einheiten für $ZnSCu \alpha$ Wurtzit 27 774; für $ZnCdSCu \alpha$ mit 12% CdS 19 646; mit 20% CdS 10 268; mit 30% CdS 4504. Es wird im Verhältnis zum CaS eine bedeutend größere Menge der absorbierten Strahlung wieder ausgesandt. Die wahre Intensität der Strahlung u. die Energie der Gesamtstrahlung werden berechnet. Bei der Messung der Leuchtkraft in Abhängigkeit von der Schichtdicke wurde festgestellt, daß die Fluoreszenz größerer Krystalle bei kleinen Schichtdicken etwas schwächer ist. Erst von einer Dicke von 6 g pro qcm zeigen dickere Krystalle ein stärkeres Leuchtvermögen. Die magnet. Suszeptibilität der Zinksulfide beträgt für $ZnSCu \alpha$ Wurtzit $-1,60 \cdot 10^{-6}$, für $ZnSCu \alpha$ Blende $-1,56 \cdot 10^{-6}$, für $ZnCdSCu$ mit 12% CdS $-1,58 \cdot 10^{-6}$, mit 25% CdS $-1,64 \cdot 10^{-6}$, mit 33% CdS $-1,68 \cdot 10^{-6}$ u. für das reine CdS $-1,80 \cdot 10^{-6}$. Für die Mn-haltigen Zinksulfide beträgt der spezif. Magnetisierungskoeffizient für ZnS mit 0,88% Mn $-0,085 \cdot 10^{-6}$, mit 0,82% Mn $-0,117 \cdot 10^{-6}$, mit 1,25% Mn $+0,041 \cdot 10^{-6}$, mit 2,25% Mn $+0,254 \cdot 10^{-6}$. Das Licht u. vorausgehende Druckbehandlung haben auf die magnet. Suszeptibilität keinen Einfluß. (Ann de Chimie [10] 6. 5—55. Nancy, Univ.) ENSZLIN.

A. A. Guntz, *Die Phosphoreszenz der Metallsulfide*. (Vgl. vorst. Reff.) Vortrag. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 953—75.) ENSZLIN.

Lucien Mallet, *Erzeugung von sichtbarer und ultravioletter Strahlung im Innern von Wasser und organischen Stoffen bei der Einwirkung von γ -Strahlung*. (C. r. soc. de biologie 95. 661—62. — C. 1926. II. 2042.) LESZYNSKI.

Leon E. Smith, *Die Lumineszenz von reinem Bariumbromid unter der Einwirkung von Alpha-, Beta- und Gammastrahlen*. Vf. untersucht den zeitlichen Verlauf der Lumineszenz des $BaBr_2$ unter der Einw. der α -, β - u. γ -Strahlen eines Ra-Präparats. Aus den Kurven ist ein Ansteigen der Intensität bis zu einem Maximum (nach 10 bis 20 Stdn.), dann ein langsames Abfallen bis zu einem Grenzwert zu ershen, der nach etwa 60 Stdn. erreicht ist. Die Kurven für die Abhängigkeit der Anfangsintensität von der Temp. der Vorbehandlung weisen zwei Maxima auf, deren Lage für die einzelnen benutzten Präparate verschieden ist. (Physical Review [2] 28. 431—37. Univ. of Pennsylvania.) LESZYNSKI.

C. V. Raman und **K. S. Krishnan**, *Die elektrische Polarität der Moleküle*. Der Kerreffekt elektr. polarer Moll. ist im allgemeinen sehr groß in Beziehung zu ihrer opt. Anisotropie. Die orientierende Feldwrkg. ist auf diese Moll. größer als auf nicht polare. Wenn die Moll. eine opt. Symmetrieachse parallel oder unter einem bestimmten Winkel zum elektr. Dublett haben, dann kann man das elektr. Moment aus der Kerrkonstanten u. der Depolarisationskonstanten für zerstreutes Licht berechnen. Umgekehrt kann, wenn das elektr. Moment bekannt ist, die Neigung der opt. Achse zum elektr. Dublett berechnet werden. Für das Dipolmol. HCl ergibt sich das elektr. Moment auf diese Weise in Übereinstimmung mit den Berechnungen aus der DE. Alle mit negativer Kerrkonstanten bekannten Substanzen sind polar. (Nature 118. 302. Calcutta [Indien].) JOSEPHY.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

H. J. M. Creighton, *Löslichkeit und elektrolytische Leitfähigkeit von Mesitylenphosphinsäure*. Es wird die Löslichkeit s von Mesitylenphosphinsäure, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot P(OH)_2$, F. 147,35°, in W. bei verschiedenen Temp. u. die elektr. Leitfähigkeit der

Säure u. des Na-Salzes bei 25° bestimmt. Vf. findet: $s(25^\circ) = 0,299 \text{ g}/100 \text{ g Lsg.}$; Λ_∞ des mesithylenphosphinsäuren Na = 79,5, daraus Leitungsvermögen des Anions = 28,9, Λ_∞ der Säure = 376. Die Dissoziationskonstante nimmt mit steigender Säurekonz. ab. (Journ. Physical Chem. 30. 1209—10. Swarthmore Coll.) KRÜGER.

J. Errera, *Die Polarisation eines Lösungsmittels und seine Molekularstruktur. Fälle des Benzols und Cyclohexans.* (Vgl. S. 1511.) Auf Grund seiner früheren Arbeiten (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 422. 432. Journ. de Physique et le Radium [6] 5. 304. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 11. 150. 154; C. 1925. I. 19. 1390. 1925. II. 897) schließt Vf., daß die Tatsache der linearen Änderung der DE. eines fl. Körpers bei der Verd. mit einer von permanenten Dipolen freien Fl. besagt, daß, ob permanente Dipole vorkommen oder nicht, die Totalpolarisation sich durch einfache Messung der DE. der reinen Fl. messen läßt. Wenn die Polarisation des festen Körpers der der Fl. beim F. gleich oder höher ist, so liegen keine permanenten Dipole vor, u. die Differenz zwischen der Polarisation der Fl. (P) u. der Mol.-Refr. P_E ist der Deformierbarkeit der Atome zuzuschreiben. Wenn die Polarisation des festen Körpers kleiner ist als die des fl., so weist dies auf permanente Dipole hin, u. es tritt dann im festen Körper nahe dem F. Dispersion auf. — In der Debyeschen Formel $P T = a + b T$ (a = die durch die permanenten Dipole hervorgerufene Polarisation, b = die Summe der Atom- u. Elektronenwrkkg., nach verschiedenen Autoren = P_E = Mol.-Refr.) ist nach Vf. b die Summe $P_A + P_E$ des festen Körpers. Für das Bzl. findet er ein Molekularmoment von $2,6 \times 10^{-19}$. Wegen der App. zur Messung der Polarisation vgl. das Original. Für die DE. findet er bei 5° (festes Bzl.) 2,576, 2,595 u. 2,599, bei 5,5° (fl. Bzl.) 2,311; für $1/d$ bei 5° 0,996 u. 0,984, bei 5,5° 1,1185; daraus ergibt sich für die mol. Totalpolarisation $P b = (\text{DE.} - 1/\text{DE.} - 2) M/d$; bei 5° 26,77; 26,65 u. 26,70, bei 5,5° 26,54. Die Abweichungen der DE.-Werte im fl. Zustand führt Vf. auf Luftblasen zurück oder auf eine Orientierung der Krystalle in bevorzugte Richtungen, so daß die Isotropie verschwindet. Die Polarisation nimmt also mit dem Zustandswechsel nicht ab, da die Änderung der DE. mit der Erhöhung der D. korrespondiert. Die DE. bei 5° änderte sich nicht, als sich das feste Bzl. von -20° auf den F. erwärmte. Für Bzl. existieren keine permanenten Dipole. Die Atompolarisation P_A beträgt 1,48. — Für Cyclohexan wurden folgende Werte gefunden:

T.	37°	30°	22°	17°	9,5°	6,5° (fl.)	6° (fest)
DE.	1,99	2,0	2,012	2,027	2,039	2,06	2,135
d	0,763	0,7696	0,7765	0,781	0,7875	0,791	0,82

P ist bei 6,5° 27,76; bei 6° 27,84. Auch beim Cyclohexan existieren also keine permanenten Dipole. $P_A = 0,74$. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 12. 327—44. Brüssel, Univ.) HARMS.

H. Pécheux, *Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Erdölen und Paraffinen.* Nach einer eingehend beschriebenen Methode wurden bei 17,5—20° die DEE. u. deren Temp.-Koeffizienten von einigen Erdölfraktionen u. Paraffinen bestimmt. Es wurde gefunden für P_{Ae} . (Kp. 56°) DE. 1,724; „Petroleessenz“ (Kp. 98°) DE. 1,873; *Leuchtöl* (Kp. 207°) DE. 2,027; *Schweröl* (Kp. 249°) DE. 2,127; *Vaselinöl* (Kp. 314,5°) DE. 2,091; *Paraffinöl* (Kp. 330°) DE. 2,103; *Weichparaffin* (F. 51°) DE. 2,145; *Hartparaffin* (F. 54°) DE. 2,036, (F. 59°) DE. 2,054. Der Temp.-Koeffizient der DE. ist allgemein negativ, sein absol. Wert bei den Paraffinen 2—3-mal kleiner als bei den fl. Fraktionen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 530—32.) R. K. MÜ.

Wilhelm Gumz, *Die Ermittlung der Verbrennungstemperatur unter Berücksichtigung der Dissoziation.* Vf. erklärt den Vorgang der Dissoziation, die Ermittlung des Dissoziationsgrades in Abhängigkeit von Druck u. Temp. u. zeigt, wie die Best. der Verbrennungstemp. durch die Berücksichtigung der Dissoziation beeinflusst wird. (Feuerungstechnik 14. 261—63. 273—75. Charlottenburg.) NEIDHARDT.

G. I. Finch und L. G. Cowen, *Verbrennung von Gasen bei elektrischen Entladungen. I. Die Verbrennung von Knallgas bei Gleichstromentladungen.* Vf. untersucht die Verbrennung von sorgfältig gereinigtem, durch Elektrolyse von dreimal umkristallisiertem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ gewonnenem Knallgas bei Gleichstromentladungen. Die Vers.-Bedingungen können derart gewählt werden, daß die Rk.-Geschwindigkeit allein von der Stromstärke bestimmt ist. Bis zu einer bestimmten Stromstärke findet eine Rk. nur an der Kathode statt. Diese Kathodenverbrennung ist vom Kathodenmaterial abhängig (es wurde mit Cu- u. Pt-Elektroden gearbeitet). Die Grenzstromstärke hängt außer vom Kathodenmaterial, vom Abstand der Elektroden (1,8—15,0 mm) u. vom Gasdruck (30—90 mm) ab. Nach Überschreitung dieser Grenzstromstärke setzt plötzlich eine Verbrennung im Gebiet zwischen den Elektroden ein, wobei sich diese Verbrennung u. die Kathodenverbrennung überlagern. Die Verbrennung zwischen den Elektroden ist wie die Kathodenverbrennung der Stromstärke direkt proportional, aber unabhängig vom Kathodenmaterial u. abhängig vom Gasdruck u. Elektrodenabstand. An der Anode findet keine, oder nur geringfügige Verbrennung statt. Beide Arten der Verbrennung sind durch die Zahl der gebildeten Ionen bestimmt, die plötzliche Überlagerung der Verbrennung zwischen den Elektroden deutet auf einen Quanteneffekt hin. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 111. 257—80.) LE.

T. J. Webb, *Einige thermodynamische Eigenschaften von Elektrolyten in Essigsäure und in flüssigem Ammoniak.* Die Gefrierpunktserniedrigung der CH_3COOH durch gel. LiBr , NaBr u. CH_3COONa bei höheren Konz., sowie die des fl. NH_3 durch gel. NaNO_3 u. KJ werden im wesentlichen gut durch die Debye-Hückelsche Theorie wiedergegeben. Es wird allerdings ein Anstieg der DEE. der Lösungsm. durch die Ggw. gel. Stoffe gefunden, was der Theorie der vollständigen Ionisation zu widersprechen scheint. Es werden die Gleichungen zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten gegeben. Die $\text{CH}_3\text{-COOH}$ -Messungen bei niedrigen Konz. sind zum Vergleich mit der Theorie nicht genau genug. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2263—71. Univ. California, Berkeley.) LESZYNSKI.

Edwin J. Cohn und James B. Conant, *Molekulargewichtsbestimmung von Proteinen in Phenol.* (Ztschr. f. physiol. Ch. 159. 93—101. — C. 1926. II. 2064.) BE.

F. Simon und Cl. von Simson, *Ein Umwandlungspunkt der Ammoniumsalze zwischen -30 und -40° .* Vff. haben die wahren spezif. Wärmen einer Reihe von Ammoniumsalzen untersucht u. dabei wie beim NH_4Cl (vgl. SIMON, Ann. der Physik [4] 68. 263; C. 1923. I. 880) eine Umwandlung im Bereich zwischen -30 u. -40° gefunden. Das Anion der Salze hat kaum Einfluß auf das Umwandlungsgebiet. Die dilatometr. gemessenen Vol.-Änderungen sind kleiner als 1%. Unters. der Kristallstruktur vor u. nach der Umwandlung gaben keine Unterschiede. — Die Kristallstruktur des NH_4J unterhalb des bekannten Umwandlungspunktes bei -17° ist vom Caesiumchloridtypus — d. i. das Gitter, in dem die übrigen NH_4 -Halogenide bei gewöhnlicher Temp. stabil sind. Die Gitterkonstante des NH_4J ist $a = 4,37 \text{ \AA}$. entsprechend einer D. von 2,86. (Naturwissenschaften 14. 880—81. Berlin.) JOS.

Franz Jirsa und Josef Diamant, *Thermische Dissoziation der Ammoniakate des Silbernitrats.* Es werden die Dissoziationsspannungen von $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ gemessen, das reversibel ohne B. fester Lsgg. dissoziiert. $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ dissoziiert irreversibel u. unter B. fester Lsgg. Die Lösungswärmen der Ammoniakate u. des AgNO_3 in n. HNO_3 u. n. NH_3 u. die Lösungswärme von NH_3 -Gas in n. HNO_3 werden bestimmt. Die Darst. der Ammoniakate wird beschrieben. Die gefundenen Werte stimmen mit den nach VAN'T HOFF berechneten überein. Ein $\text{AgNO}_3 \cdot 1\text{NH}_3$ existiert nicht. (Ztschr. f. physik. Ch. 123. 261—74. Prag.) R. K. MÜLLER.

Paul A. Anderson, *Die freie Energie und die Verdünnungswärme des Bariums in seinen flüssigen Amalgamen.* Vf. bestimmt mit einer Genauigkeit von 0,001 Millivolt die EKK. von Konz.-Zellen fl. Ba-Amalgame in sorgfältig entwässerten BaCl_2 -Hydr-

azinsgg. Es werden bei 25° Messungen an 23 Zellen mit Amalgamelektroden von 0,2629 bis 0,0108 Gewichts-% Ba ausgeführt, außerdem Einzelmessungen bei 15° u. 35°. Die gefundenen Werte sind höher als die nach dem Konz.-Gesetz berechneten. Vf. berechnet die Änderung der freien Energie u. die Verdünnungswärme beim Übergang des Ba von einem konz. zu einem verd. Amalgam. Der Temp.-Koeffizient der EK. ist eine Funktion der Temp., $d^2 E/d T^2$ ist positiv. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2285—95. Peking, Union Medic. Coll.)

LESZYNSKI.

Carlo Sandonnini und Giulia Gerosa, *Über die Entmischung einiger Flüssigkeitsgemische durch die Wirkung von Salzen*. (Vgl. SANDONNINI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 1. 448; C. 1925. II. 517.) Vf. bestimmen die Lösungs- u. Verdünnungswärmen von NaCl u. KCl in W. u. die Mischungswärme von Aceton bzw. A. mit W. u. wss. NaCl- u. KCl-Lsgg. u. berechnen danach die Lösungswärmen von NaCl u. KCl in den Gemischen W. + Aceton bzw. W. + A.; wegen langsamer Einstellung der Gleichgewichte sind letztere Lösungswärmen direkt schlecht meßbar. Die Aceton-W.-Gemische entwickeln, ausgenommen bei ganz kleinen Acetongehalten, mit NaCl-Lsgg. erheblich weniger Wärme als mit reinem W., die Unterschiede sind für die Gemische mit ca. 35% Aceton, die der stärksten Wärmeentw. entsprechen, am größten. Für kleine KCl-Konz. bilden sich nur bei kleinen Acetongehalten, für konzentriertere KCl-Lsgg. durchweg die Gemische mit größerer Wärmeentw. als mit reinem W. Die Mischungswärme von A. mit den Salzsgg. ist immer erheblich geringer als mit W. allein. Mit zunehmender Salzkonz. verschiebt sich das Maximum der Mischungswärme nach höheren W.-Gehalten. Die Lösungswärmen von NaCl u. KCl sind bei Ggw. von Aceton bzw. A. stets größer als in reinem W. — Vf. nehmen an, daß die Mischungswärme in den ternären Systemen auf folgenden Faktoren beruht: Verminderung der positiven Mischungswärme von Aceton bzw. A. u. W. infolge Inaktivierung eines Teils des W. durch den Elektrolyten; teilweise Inaktivierung des W. durch Aceton bzw. A. u. damit höhere Salzkonz. im „akt.“ W. u. positive Konzentrationswärme; je nach der Natur u. Konz. des Salzes überwiegt der eine oder der andere Effekt. Der Aussalzungsprozeß ist leichter für Fl.-Gemische, die sich im wesentlichen unter Wärmeentw. bilden u. wird in diesem Falle durch Temperaturerhöhung begünstigt, bei Fl.-Gemischen, die unter Wärmeabsorption entstehen, dagegen durch Temperaturniedrigung. (Gazz. chim. ital. 55. 916—38. 1925. Padua, Univ.)

KRÜGER.

C. Sandonnini, *Mischungswärmen von Wasser mit Essigsäure und Isopropylalkohol*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bestimmt die Mischungswärme von W. u. Essigsäure bzw. W. u. Isopropylalkohol bei Zimmertemp. (15—18°). Die Mischungswärme von W. u. Essigsäure ist bis zu Gemischen mit 32% Essigsäure positiv, dann negativ, hat bei ca. 20% Essigsäure ein Maximum u. bei ca. 80% Essigsäure ein Minimum; mit abnehmender Temp. vergrößert sich das Gebiet der positiven Werte. Für W.-Isopropylalkohol ist der Bereich negativer Mischungswärmen sehr klein (von ca. 87 bis 100% Isopropylalkohol); die Mischungswärme ist bei ca. 25% Isopropylalkohol am größten. Die spezif. Wärme der Gemische von W. u. Isopropylalkohol hat ebenfalls bei ca. 25% Isopropylalkohol ein Maximum. — Vf. nimmt an, daß beim Vermischen zweier stark assoziierter Fl., wie Eg. u. W., folgende Vorgänge nebeneinander verlaufen: Dissoziation in einfachere Moll. unter Wärmeabsorption; B. komplexer Verb. aus beiden Fl. unter geringer Wärmeentw. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 4. 63—68. Padua, Univ.)

KRÜGER.

Freda M. Hunter, *Latente Verdünnungswärme von Rohrzuckerlösungen*. Vf. bestimmt die Verdünnungswärme von Rohrzuckerlsgg. für Konz. von 0,5—4,0 Grammoll. pro 1000 g W. u. für Temp. von 12—30°. Die Kurven für die Temp.- u. Konz.-Abhängigkeit werden durch die Formel $-H_t = A t C^{1,3} + B C^2$ wiedergegeben, wobei H_t die Verdünnungswärme, C die Konz., t die Temp. bedeutet u. für die Konstanten A

u. *B* die Werte 0,0034 bzw. 0,05 eingesetzt werden. Mit dieser Formel werden die Verdünnungswärmen für die Konz. 0,1—4,0 u. für die Temp. 0—30° berechnet. Unter Benutzung der direkten Bestst. MORSES (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 29; C. 1912. 1274) bei 20° werden die osmot. Drucke für den angegebenen Temp- u. Konz.-Bereich in guter Übereinstimmung mit den Werten MORSES berechnet. Aus den Vers.-Daten werden die *b*-Werte der Gleichung $P(V - b) = RT$ bestimmt. Sie sind größer als das Volumen eines Grammol. festen Zuckers u. gestatten die Berechnung der Hydratationszahlen, die mit steigender Konz. kleiner werden. Die Rechnung führt zu dem bereits durch direkte Messungen bekannten Ergebnis, daß $\ln \pi_0/\pi_\pi$ (π_0 = Dampfdruck des Lösungsm., π_π = Dampfdruck der Lsg.) mit steigender Temp. fällt. (Trans. Faraday Soc. 22. 194—206.)

LESZYNSKI.

Nikolaus von Kolossowsky, *Eine Beziehung zwischen der Capillarkonstante und der Verdampfungswärme und über die Assoziation der Flüssigkeiten*. (Vgl. Journ. de Chim. physique 23. 353. 1926; C. 1926. I. 1097. 2647.) Vf. berechnet eine neue Beziehung zwischen der Verdampfungswärme q u. der Capillarkonstanten einer Fl. a^2 nach $q/a^2 = 18$, d. h., daß das Verhältnis der Verdampfungswärme einer Fl. zu ihrer Capillarkonstanten unabhängig von der Temp. u. für alle nicht assoziierten Fl. gleich 18 ist. Eine Tabelle gibt für 34 Substanzen die Größen dieser Verhältnisse. Die Berechnung derselben Quotienten für assoziierte Fl., wie H₂O, Säuren, Alkohole, Nitrite etc. ergibt Zahlen mit großen Abweichungen vom Wert 18. Die Abweichung der Quotienten q/a^2 von ihrem theoret. Wert 18 gibt eine neue Methode zur Best. der Assoziation der Fl. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 155. 351—54. Leningrad, Univ.)

DERSIN.

J. Koenigsberger, *Optische Bestimmung der Dissoziationswärme der Halogene*. Zu der Arbeit von KUHN (vgl. S. 716) über die Berechnung der Dissoziationswärme der Halogene aus ihren Absorptionsspektren bemerkt Vf., daß die Stelle der maximalen Absorption, von der die Bandenabsorption ausgeht, bei 5060 bis 5055 Å. liegen mußte. Wird als Konvergenzstelle für Bandenspektrum u. kontinuierliche Absorption der Wert 5055 Å. genommen, so berechnet sich die Dissoziationswärme des Jodmoleküls zu 34,5 kcal., was mit dem thermodynam. gemessenen Wert genau übereinstimmt. (Naturwissenschaften 14. 779. Freiburg i. Br.)

JOSEPHY.

R. Mecke, *Bemerkung zu der Notiz von J. Koenigsberger „Optische Bestimmung der Dissoziationswärme der Halogene“*. Vf. stellt Bemerkungen von KOENIGSBERGER (vgl. vorst. Ref.), die sich auf eine frühere Arbeit des Vf. (vgl. Ann. der Physik [4] 71. 104; C. 1924. I. 127) beziehen, richtig u. betont, daß λ 4995 nur eine obere Grenze für die Konvergenzstelle darstellt, diese kann jedenfalls nicht bei λ 5055 liegen, wie KOENIGSBERGER angibt. (Naturwissenschaften 14. 881—82. Schwarzow.)

JOS.

Wendell M. Latimer und **Ralph M. Buffington**, *Die Entropie wässriger Ionen*. Vff. gehen von der früher (S. 353) gefundenen annähernden Proportionalität zwischen Lösungswärme u. Lösungsentropie aus. Die Summe der Entropien von Ionenpaaren ist aus der Entropieänderung bei der B. aus den Elementen oder aus der Lösungsentropie u. der Entropie der Verbb. erhältlich. Mit Hilfe der Entropieänderung bei Verdrängung des H⁺ durch andere Ionen können die relativen Entropien der Ionen angegeben werden. In der folgenden Tabelle, die sich auf unimolare Konz. u. auf 298° absol. bezieht, ist die Entropie des H⁺ gleich Null gesetzt: Li⁺ 1; F⁻ -5, Na⁺ 15; Mg⁺⁺ -19; Cl⁻ 15,5; K⁺ 22; Ca⁺⁺ -9; Fe⁺⁺ -22; Fe⁺⁺⁺ -67; Cu⁺⁺ -23; Zn⁺⁺ -24; Br⁻ 20,5; Rb⁺ 25; Ag⁺ 16; Cd⁺⁺ -14; Sn⁺⁺ -12; J⁻ 27; Ba⁺⁺ 4; Tl⁺ 26,5; Tl⁺⁺⁺ -87; Pb⁺⁺ 2; OH⁻ -2; CO₃⁻⁻ -14; SO₄⁻⁻ 9. Als Beispiele für die prakt. Anwendung der Werte geben Vff. die Berechnung des Potentials der n. Mg-Elektrode (-2,40 V), der Lösungswärme des CuCl₂ (89 k cal.), der Entropie des festen Mg(OH)₂ (26 cal. pro ° u. Mol.) u. der freien Lösungsenergie des ZnCl₂ (-22,8 k cal.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2297—305. Univ. California, Berkeley.)

LESZYNSKI.

F. Ian G. Rawlins, *Die chemische Konstante der Halogenwasserstoffe*. Vf. leitet aus der van't Hoff'schen Reaktionsisochore u. dem Kirchhoff'schen Gesetz unter Benutzung der Quantentheorie die Gleichung:

$$\log p = -\lambda_0/4,751 T + 3,5 \log T - \log [1 - e^{-h\nu_0/kT}] - 1/(4,751) \int_0^T dT/T^2 \int_0^T C_k dT + i$$

ab u. berechnet, ohne direkte Messungen der spezif. Wärmen bei tiefen Temp. zu verwenden, die Konstante i der Dampfdruckgleichung für HCl , HBr u. HJ . In der Gleichung bedeuten p den Dampfdruck, λ_0 die Verdampfungswärme beim absol. Nullpunkt, T die Temp., h das Plancksche Wirkungsquantum, k die Boltzmannsche Konstante, ν_0 die Schwingungszahl der Gasmoll., C_k die Mol.-Wärme des festen Stoffes bei konstantem Druck. In Anbetracht der großen ν_0 -Werte kann der Ausdruck $\log [1 - e^{-h\nu_0/kT}]$ vernachlässigt werden. $\log p$ wird der Arbeit von HENGLEIN (Ztschr. f. Physik 18. 64; C. 1924. I. 144), λ_0 den Resultaten von ELLIOTT u. MC INTOSH (Journ. Physical. Chem. 12. 163 [1908]) u. ESTREICHER u. SCHNERR (Krakow. Anz. 1910. 345) entnommen. Das Integral $\int_0^T dT/(T^2) \int_0^T C_k dT$ wird nach den Tabellen, die NERNST'S

„Grundlagen des Neuen Wärmesatzes“ beigefügt sind, ausgewertet. Die für diese Berechnungen notwendigen ν_0 -Werte (ν_0 = charakterist. Frequenz des festen Stoffes) ergeben sich aus der Lindemann'schen Schmelzpunktformel. Es wird angenommen, daß ν der Lindemann'schen Schmelzpunktformel mit ν_{\max} der Debyeschen Funktion, die den Nernst'schen Tabellen zugrunde liegt, übereinstimmt. Indem Vf. weitere vereinfachende Voraussetzungen macht, erhält er im Mittel für i_{HCl} 0,585, i_{HBr} 0,590 u. i_{HJ} 0,790. Die Werte weichen von den von EHRENFEST (Proc. Amer. Acad. 23. 162 [1920]) aus der statist. Theorie gefolgerten beträchtlich ab u. stimmen mit den Messungen von EUCKEN (Ztschr. f. Physik 29. 33; C. 1925. I. 626) für HBr u. HJ gut überein. (Trans. Faraday Soc. 22. 233—40.)

EISNER.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

N. M. Comber, *Die anomale Flockung von Ton*. Vf. bemerkt zu den Ausführungen von JOSEPH u. OAKLEY (S. 172), daß die Flockung des Tons durch Ca-Ionen in alkal. Medium nicht anomal ist im Vergleich mit dem Verh. der Na-Ionen in alkal. Medium, wohl aber vom Standpunkt der herrschenden Theorie. Danach müßte man auch die Flockung des Tons durch Na-Ionen anomal nennen. (Nature 118. 412. Leeds, Univ.) JOSEPHY.

Josef Zakowski, *Versuche über das Wachstum kleiner Goldteilchen bei der Herstellung von Goldhydrosolen aus verdünnten alkalischen Goldchloridlösungen*. Vf. untersucht das Fortschreiten der Red. einer Goldsalzlg. (verd. $HAuCl_4$ -Lsg. + Na_2CO_3) durch Formaldehyd. in Ggw. von Zsigmondyscher Keimlg., indem er die Zeiten bis zur Erreichung des Farbtons von Standard-Goldsolen feststellt. Das Einsetzen der Rk. scheint von unkontrollierbaren Zufälligkeiten abzuhängen; etwa von dem Zeitpunkt an, wo $1/10$ der zu reduzierenden Au-Menge reduziert ist, verläuft dann das Wachstum nach demselben Gesetz. Wird für die einzelnen Vers. y/b (y = zur Zeit t reduzierter Bruchteil, b = cem Keimlg.) gegen die Zeit t aufgetragen, die Kurven bis zum Schnittpunkt t_0 mit der t -Achse verlängert u. in der Zsigmondy-Hückelschen Formel $y/b = 1/a [1 + (2k t/l_0)^3] - 1$ (a = cem Goldsalzlg., l_0 = Kantenlänge der als würfelförmig angesehenen Keime zur Zeit $t = 0$, k = lineare Wachstumsgeschwindigkeit) t um diese „Induktionszeit“ t_0 korrigiert, so gibt die Formel im 2. Teil der Rk. die experimentellen Daten bei frischen, längere Zeit gekochten Goldsalzlgg. gut wieder. Auch während der Induktionsperiode findet ein Wachstum der Keime statt, allerdings mit sehr kleiner u. wahrscheinlich nicht konstanter Geschwindigkeit. t_0 nimmt mit

steigender Temp. u. wachsender Keimmenge ab u. ist vom Alter der Goldsalzlg. ziemlich unabhängig. k fällt mit dem Alter der Goldsalzlg. in unregelmäßiger u. unreproduzierbarer Weise, die zugesetzte Keimmenge ist ohne Einfluß. Durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht wird k nicht verändert, t_0 erheblich herabgesetzt. In ungekochten Goldsalzlgg. ist keine Induktionsperiode festzustellen, Wachstumsgeschwindigkeit u. spontane Keimbildung sind größer als in gekochten. Bei manchen Verss. stehen die Induktionszeiten annähernd im umgekehrten Verhältnis der Gesamtoberfläche der zugesetzten Keime; in anderen Fällen scheint k mit wachsendem t_0 abzunehmen. (Kolloidchem. Beihefte 23. 117—42. Göttingen, Inst. f. anorgan. Chemie.) KRÜGER.

Pauli Tuorila, *Über die rasche und langsame Koagulation von polydispersen Systemen. Gold- und Tonzerteilungen.* Vf. prüft die Gültigkeit der von Smoluchowskischen u. Müllerschen Theorien der Koagulation mono- u. polydisperser Systeme durch Verss. an *Au-Solen*, *Kaolin-* u. *Tonsuspensionen*. Nach ZSIGMONDY bereitete Au-Sole verschiedener Teilchenzahl u. -größe u. verschiedener Teilchengrößenverteilung wurden durch NaCl koaguliert, die Koagulation durch Gelatinezusatz unterbrochen u. die Teilchenmenge ultramkr. bestimmt. Um die Teilchenzahl amkr. Sole zu finden, wurden diese als Keimfl. bei der Red. von HAuCl_4 durch H_2O_2 benutzt; die Keime wachsen dabei unter geeigneten Bedingungen, ohne ihre Zahl zu verändern, zu Submikronen an. 0,1%ig. Gelatinelsg. unterbricht die Koagulation ebensoschnell wie 0,25- u. 0,50%ig. Lsgg. Bei der raschen Koagulation monodisperser Sole wird bei hohen Anfangsteilchenzahlen der Koagulationsverlauf durch die Anfangsteilchenzahl nicht beeinflusst; in dem untersuchten Bereich von 3—97 $\mu\mu$ ist die Koagulationsgeschwindigkeit vom Teilchenradius unabhängig. Die in verschiedenen Stadien der Koagulation berechneten Verhältnisse A_1/ρ (Attraktionsradius/Teilchenradius) sind für submkr. u. amkr. Sole gleich groß = 2—3. Polydisperse Sole mit geringen Teilchengrößenunterschieden koagulieren prakt. wie die monodispersen; etwa vom Radienverhältnis 1 : 9 an wird dagegen der von MÜLLER berechnete Effekt der großen Teilchen merklich. Die Koagulation erfolgt dann rascher, als sich nach VON SMOLUCHOWSKI berechnet u. entspricht im wesentlichen der Müllerschen Theorie. Einzelne Abweichungen beruhen wahrscheinlich darauf, daß die während der Koagulation gebildeten Teilchen nicht kugelförmig sind, daß A_1/ρ nicht genau 2 ist u. daß die Wahrscheinlichkeit des Zusammenballens während der Koagulation nicht konstant bleibt; die Teilchenzahlen vermindern sich daher fast durchweg etwas langsamer als sich nach MÜLLER berechnet. Theoret. Überlegungen ergeben in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen, daß die meisten polydispersen Systeme mit Teilchendurchmessern zwischen 1 u. 100 $\mu\mu$ sich bei der raschen Koagulation prakt. wie monodisperse verhalten; nur in Fällen, wo etwa $1—20 \cdot 10^8$ sehr große Teilchen neben sehr vielen sehr kleinen Teilchen vorhanden sind, treten Unterschiede auf. Ist die Anfangszahl der großen Submikronen klein, dann koaguliert nur ein Teil der Amikronen auf diese, während die anderen zu neuen Submikronen zusammentreten. Vf. arbeitet eine Teilchenzählungsmethode aus, um die Verminderung der Teilchenzahl direkt in der Küvette des Spaltultramikroskops ohne Unterbrechung mit Gelatine zu bestimmen. — Verss. über die langsame Koagulation monodisperser submkr. Au-Sole durch NaCl bestätigen im wesentlichen die von Smoluchowskische Theorie; die Koagulation verläuft jedoch nach längerer Zeit etwas langsamer als berechnet. In polydispersen Solen koagulieren die Amikronen viel langsamer als die Submikronen, vielleicht wird das Potential der ersteren langsamer erniedrigt als das der letzteren. Vf. vergleicht die koagulierende Wrkg. von *LiCl*, *NaCl*, *KCl*, *RbCl* u. *CsCl* auf ein grob disperses, monodisperses Sol, indem er dessen Farbänderung colorimetr. mit einem nach BJERRUM-ARRHENIUS konstruierten Keilapp. bestimmt; die Wrkg. nimmt in der Reihenfolge $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ zu; bei der raschen oder verschieden langsamen Flockung mit den verschiedenen Kationen entsprach die gleiche

Farbe stets der gleichen Teilchenzahl pro cem. Das Flockungsvermögen von LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl u. HCl für „Lithiumgoldsol“ (mit Li₂CO₃ als Stabilisator hergestelltes Sol) steigt in der Richtung Li < Na < K, Rb < Cs < H; HCl bringt in kleinen Konz. dieselbe Flockungsgeschwindigkeit hervor wie CsCl. Li-, Na- u. K-Goldsole koagulieren prakt. gleich, sowohl mit einwertigen, wie mit zwei- (BaCl₂) oder dreiwertigen Ionen [La(NO₃)₃]. Die Maximalmenge des stabilisierenden Alkalicarbonats, mit der man rote Sole gewinnen kann, fällt bei Red. mit H₂O₂ u. mit Formalin in der Reihenfolge Li > Na > K > Cs; zur Erzielung fein disperser, hochroter Sole ist daher Zusatz von Li₂CO₃ (in ziemlich kleiner Konz.) zu der HAuCl₄-Lsg. am vorteilhaftesten. Li-Goldsol koaguliert mit LiCl langsamer als Na-Goldsol mit NaCl, letzteres langsamer als K-Goldsol mit KCl, u. am schnellsten Cs-Goldsol mit CsCl. — Durch Sedimentation oder Zentrifugieren annähernd monodispers gemachte Suspensionen von Zettlitzer Kaolin u. belg. Fetton verhalten sich bei der raschen Flockung mit NaCl wie Au-Sole; A₁/ρ = 2—3. Polydisperse Suspensionen koagulieren schneller; wenn in den koagulierenden Systemen sehr große mkr. Teilchen vorhanden sind, ist die Koagulationsgeschwindigkeit noch größer, als sich nach MÜLLER berechnet. Vf. erklärt dies mit dem Einfluß des Rührens u. demjenigen der Stokesschen Fallbewegung der Teilchen. Kochen in dest. W. befördert die Dispergierung des Kaolins. (Kolloidchem. Beihefte 22. 191—344. Zürich, Techn. Hochsch.) KRÜGER.

John Warren Williams und **J. A. Skogstrom**, *Kolloide Systeme in Nitromethan*. (Vgl. WILLIAMS, Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2644; C. 1926. I. 1373.) Bei Ggw. von W., Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, Methylalkohol, A., n- u. Isopropylalkohol, n- u. Isobutylalkohol, Aldehyden u. Ketonen in gewissen Konz. bildet P₂O₅ in Nitromethan z. T. stark gefärbte, kolloide Lsgg. oder Gele. Die Gelatinierungsgeschwindigkeit hat für eine bestimmte Konz. der Peptisationsmittel ein Maximum u. nimmt bei äquimolaren Konz. derselben mit steigender Länge der KW-stoffkette zu. Vf. nehmen an, daß das feinverteilte P₂O₅ mit dem peptisierenden Stoff chem. reagiert unter B. einer schützenden Oberflächenschicht. Auf chem. Umsetzung weist auch die Wärmeentw. bei Zusatz des Peptisationsmittels zu dem Gemisch von P₂O₅ u. Nitromethan, die Farbe der Gele u. die Tatsache, daß sich mit Bzl. u. anderen, gegen P₂O₅ indifferenten Stoffen keine kolloiden Systeme bilden. Ameisensäure wird durch P₂O₅ in CO + H₂O zers. — In Ggw. von W. lassen sich auch kolloide Lsgg. von P₂O₅ in Nitrobenzol herstellen. (Journ. Physical Chem. 30. 1170—74. Madison [Wis.], Univ.)

KRÜGER.

N. Nikitin, *Über die Absorption von Ammoniak durch Al₂O₃, Fe₂O₃ und Cr₂O₃*. Geglühtes Al₂O₃, Fe₂O₃ u. Cr₂O₃, hergestellt durch Glühen gefällter Hydrate, absorbieren NH₃ so, daß die Absorption mit steigender Temp. stark abnimmt. u. zwar Al₂O₃ > Fe₂O₃ > Cr₂O₃. Vf. gibt graph. Darst. des Absorptionsvermögens für alle 3 Oxyde bei verschiedenen Temp. u. genaue Angaben über die Glühtemp. u. H₂O-Gehalte der Oxyde. Die Absorptionsfähigkeit ist mit der großen inneren Oberfläche der durch Trocknen der hydratisierten Ndd. erhaltenen Oxyde verknüpft, CaO, das eine so große innere Oberfläche nicht besitzt, absorbiert auch viel weniger. 3 g CaO absorbieren bei 15° u. 760 mm Druck nur 2 cem NH₃. Al₂O₃ absorbiert bei —20° 370 Volumina NH₃, entsprechend 10% Gewichtszunahme. Die hohe Absorptionsfähigkeit der Oxyde kann zur Entfernung von NH₃ aus Gasgemengen benutzt werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 155. 358—60. Leningrad, Forstakademie.) DERSIN.

M. R. Mehrotra und **N. R. Dhar**, *Adsorption von Säuren, Basen und Salzen durch frischgefällte Kieselsäure*. Es wurden Adsorptionsverss. mit Essig-, Ameisen-, Propion-, Butter-, Oxal-, Bernstein-, Wein-, Citronen-, Monochloressig-, Salicyl-, Benzoe-, Hippursäure, H₂SO₄, HCl, HNO₃, NaOH, NH₄OH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, Anilin, ferner mit Metallsalzen wie CuCl₂, AgNO₃, KCl, BaCl₂ u. Th(NO₃)₄ an frisch gefällter u. gut gewaschener Kieselsäure ausgeführt. Die Ad-

sorption der Säuren ist nur gering u. geht nicht über 2,7% hinaus. Die Basen werden stark adsorbiert, wobei der maximale Prozentsatz 77% ist. Das Adsorptionsvermögen der SiO₂ für die einzelnen Stoffe wurde so bestimmt, daß eine SiO₂-Suspension mit der zu adsorbierenden Substanz versetzt, auf 100 ccm aufgefüllt u. nach 24 Stdn. die klare, überstehende Fl. untersucht wurde. — Vf. glaubt, daß der Betrag der Adsorption u. die Neigung zur Solbildung hauptsächlich durch die chem. Affinität zwischen dem Adsorbens u. dem zu adsorbierenden Stoff bedingt ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 155. 298—302. Allahabad, Univ.)

DERSIN.

M. R. Mehrotra und **N. R. Dhar**, *Studien über Adsorption. XV. Adsorption von Ionen durch Aluminiumhydroxyd und durch ein Gemisch von Bariumsulfat und Aluminiumhydroxyd.* (XIV. vgl. GHOSH u. DHAR, S. 997.) Vf. untersuchen die Adsorption von K₂Cr₂O₇, K₂C₂O₄, KMnO₄, KBrO₃, Na₂S₂O₃, KJO₃, KNO₂, K₄Fe(CN)₆, K₃Fe(CN)₆, KCNS, KCl u. KBr durch Al(OH)₃ u. Al(OH)₃ + BaSO₄, wobei die Salze einer Al₂(SO₄)₃-Lsg. vor der Fällung mit NaOH bezw. Ba(OH)₂ zugesetzt wurden. Die Anionen werden in der Reihenfolge: C₂O₄' > Cr₂O₇' > Fe(CN)₆' > JO₃' > BrO₃' > S₂O₃' > NO₂' > Fe(CN)₆' > CNS' > MnO₄' > Cl' bezw. Cr₂O₇' > C₂O₄' > BrO₃' > Cl' > S₂O₃' > NO₂' > Fe(CN)₆' > MnO₄' > Fe(CN)₆' > CNS' adsorbiert; Vergleich mit den früheren Ergebnissen an BaSO₄ allein (GHOSH u. DHAR, Kolloid-Ztschr. 35. 144; C. 1924. II. 2517) zeigt, daß sich aus diesen Verss. bestimmte Schlüsse über den Einfluß des einen Adsorbens auf das Adsorptionsvermögen des anderen nicht ziehen lassen. Durch BaSO₄ + Al(OH)₃ werden aus K₂C₂O₄- u. KBrO₃-Lsgg. auch K'-Ionen adsorbiert, aus KCl-Lsgg. nicht. Wenn die Adsorption des gleichgeladenen Ions erheblich ist, sind Abweichungen vom Schulze-Hardyschen Gesetz zu erwarten. (Journ. Physical Chem. 30. 1185—93. Allahabad, Univ.)

KRÜGER.

P. Honig, *Vergleichende Untersuchung von Adsorptionskohlen.* (Vgl. S. 11.) Vf. vergleicht die Methoden zur Herst. von Adsorptionskohlen u. untersucht den Zusammenhang zwischen Adsorptions- u. Reaktionsvermögen, katalyt. Aktivität, Zus., D. u. Benetzungswärme. Durch Erhitzen von Blut mit K₂CO₃ bezw. Ca₃(PO₄)₂ wird erst oberhalb 750° sichere Aktivität erreicht; K₂CO₃ wirkt günstiger als Ca₃(PO₄)₂; ein mit 10—20% K₂CO₃ bei 950° hergestelltes Präparat entspricht etwa Carbo animalis (MERCK). Mit Zucker u. 20% K₂CO₃ bei 950° gewonnene Zuckerkohle steht der Blutkohle wenig nach; ein Zusammenhang zwischen dem N-Gehalt der Kohlen u. dem Adsorptionsvermögen für J ist nicht vorhanden. Aus einer Lsg. von Sägemehl in h. konz. ZnCl₂-Lsg. bereitete Prodd. sind besser als durch einfache Tränkung von Kiefernholz mit einer wenig konz. ZnCl₂-Lsg. erhaltene, übertreffen aber Carboraffin des Handels nicht erheblich. Bei längerem Erhitzen im N₂-Strom bezw. im Vakuum nimmt das Adsorptionsvermögen von Holzkohle etwas zu, am meisten bei 875° bezw. 900—1000°. Durch Leiten von 70—80% Dampf über Holzkohle bei 850° gewonnene Kohle stimmt überein mit Norit des Handels. Vf. nimmt an, daß die in der Literatur behauptete große Aktivierung durch Erhitzung allein tatsächlich durch Gase hervorgerufen wird, die trotz des Abschlusses eindringen. Bei der Aktivierung mit Wasserdampf steigt der C- u. fällt der H-Gehalt; das Adsorptionsvermögen ist um so höher, je mehr Dampf verbraucht u. je mehr von der Holzkohle weggenommen wird, die günstigste Temp. ist 850°. Die optimale Temp. für die Aktivierung mit CO₂ liegt bei ca. 1000°. Die beste Adsorptionskohle (Supra Norit 4 x) wird erhalten, wenn Kohle in fein verteilter Form durch brennende Gase, denen Wasserdampf zugefügt ist, mitgeführt wird. Nach CHANEY (Trans. Amer. Electr. Soc 36. 91; C. 1921. II. 373) aus CO bei 300° mit Fe₂O₃ als Katalysator bereitete, möglichst reine Adsorptionskohle steht Supra Norit nach.

Beim Trocknen der Kohlen geht bis 180° prakt. nur W. über. Carboraffin hat zum Unterschied von den durch Dampfaktivierung bereiteten Kohlen trotz guten Adsorptionsvermögens einen hohen H- u. einen verhältnismäßig niedrigen C-Gehalt.

HCl u. NaOH werden durch Kohle stark adsorbiert (NaOH stärker als HCl), NaCl nicht; um eine gute Reinigung der Kohle zu erzielen, wird diese daher mehrmals mit verd. HCl ausgekocht, mit W. gewaschen, die wss. Suspension durch Zusatz von verd. Na_2CO_3 -Lsg. auf $\text{pH} = 7$ gebracht, filtriert u. mit W. gewaschen. — Für vergleichende Unterss. des Adsorptionsvermögens ist die Best. der *J*-Adsorptionsisotherme besonders geeignet, da die Ergebnisse gut reproduzierbar sind u. durch kleine Verunreinigungen in der Kohle wenig beeinflußt werden; mit zunehmendem *KJ*-Gehalt der wss. *J*-Lsg. nimmt die Adsorption ab. Das Verhältnis der von Blutkohle, Carboraffin, Kiefernholzkohle, Norit u. Supra Norit adsorbierten Mengen *J*, *Essigsäure*, *Phenol*, *Chinin* u. *Methylenblau* ist nicht konstant, die Reihenfolge der Kohlsorten bleibt jedoch meistens dieselbe; *J* wird am stärksten, Chinin am wenigsten adsorbiert. Die Adsorption von Methylenblau hängt stark von der Feinheit der Kohle ab. Die logarithm. Isothermen desselben Adsorbendums laufen für die untersuchten Kohlen nicht parallel, das Adsorptionsvermögen wird also nicht allein durch die Größe der Oberfläche bestimmt. Es gibt keine Universalmethode zur Prüfung von Adsorptionskohle für techn. Zwecke. Die Entfärbbarkeit von Melasselsgg. hängt von Reinheitsquotient, Säuregrad u. Zuckerkonz. ab. — Die gefundenen *D. D.* der Kohlen schwanken etwas mit der Pyknometerfl.; *W* ist unbrauchbar. Mit fortschreitender Dampfaktivierung nimmt die *D. u.* die Benetzungswärme für *W.*, *PAe.*, *Bzl.* u. *A.* zu; innerhalb dieser Kohlengruppe sind daher beide Eigenschaften ein Maßstab für die Aktivität. Die Benetzungswärme ist im allgemeinen für *PAe.* am größten u. für *W.* am kleinsten. — Beim Kochen der Kohlen mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ findet außer der Rk. $\text{C} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Aufnahme von *S*, wahrscheinlich durch *H.* u. *O.*-haltige Atomgruppen der Kohlen, statt. Durch Erhitzen mit *S*-Blüte steigt der *S*-Gehalt der Kohlen erheblich. Starke Oxydation mit *Chlorat* u. HNO_3 führt zu kolloidal gel. Prodd.; Behandlung mit einem h. Gemisch von starker HNO_3 u. H_2SO_4 bewirkt, mit Ausnahme der Blutkohle, beträchtliche *N*-Aufnahme. Best. des Gewichtsverlustes beim Erhitzen im Dampfstrom läßt schließen, daß die Dampfaktivierung auf einem selektiven Angriff von *O.*- u. *H.*-haltigen Gruppen beruht. Zwischen chem. Aktivität u. Adsorptionsvermögen besteht kein Parallelismus. Einw. von H_2SO_4 u. *S* beeinflußt das Entfärbungsvermögen gegenüber Melasselsgg. nur wenig, bei längerem Erhitzen in N_2 -Atmosphäre bleibt es bei Norit u. Supra Norit konstant, während es bei den anderen Kohlen abnimmt. — Der Zerfall von H_2O_2 wird durch Blutkohle am meisten, durch Holzkohle am wenigsten beschleunigt. Ggw. von Carboraffin befördert die Zers. heißer alkal. *Rohrzuckerlsgg.* stark, Supra Norit u. Blutkohle etwas. Zwischen Adsorptionsvermögen u. katalyt. Aktivität besteht kein Zusammenhang. (Kolloidchem. Beihefte 22. 345—419. Delft.) KRÜGER.

B. Anorganische Chemie.

N. Juschkewitsch und N. Karshawin, Gewinnung von Schwefel aus Schwefeldioxyd. Fortsetzung von S. 365. Es wurde die Red. von SO_2 durch Kohle untersucht. Während sich Koks als ungeeignet erwies, konnte an der Holzkohle die theoret. zu erwartende vollständige Red. von SO_2 zum Schwefel erreicht werden. Die Rk. erfolgt mit solcher Geschwindigkeit, daß Vff. oberhalb 800° bei keiner Strömungsgeschwindigkeit von SO_2 es in den abgehenden Gasen finden konnten. Dagegen wurde in diesem mehr CO_2 u. weniger CO gefunden, als nach der Theorie des Gleichgewichts zu erwarten wäre. Erklärung: SO_2 oxydiert die Kohle primär zur CO_2 , welche nur sekundär zu CO reduziert wird; dieser letzte Vorgang ist durch geringe Geschwindigkeit ausgezeichnet. Die Abweichung vom Gleichgewichtsverhältnis zugunsten der CO_2 ist um so größer, je größer die Strömungsgeschwindigkeit von SO_2 ist. Die Erhöhung der CO_2 -Ausbeute ist aber mit der Erhöhung der *S*-Ausbeute (auf die verbrauchte

Kohle bezogen) verknüpft: $2 \text{SO}_2 + 2 \text{C} = 2 \text{CO}_2 + \text{S}_2$ statt $2 \text{SO}_2 + 4 \text{C} = 4 \text{CO} + \text{S}_2$. Die hohe SO_2 -Geschwindigkeit ist aber auch aus einem anderen Grunde zu empfehlen. Es wurden nämlich in den abgehenden Gasen außer S_2 , CO u. CO_2 noch H_2S (wohl aus organ. Bestandteilen der Kohle, weil weder sie noch SO_2 W. enthielt), CS_2 u. COS gefunden, deren B. die S-Ausbeute erniedrigt. Steigert man die Strömungsgeschwindigkeit von SO_2 so weit, daß unangegriffenes SO_2 in die abgehenden Gase übergeht, so werden die Nebenprodd. durch SO_2 oxydiert. Das kann auch erreicht werden entweder dadurch, daß man die Röhre mit der Kohle wagerecht legt, so daß SO_2 zum Teil über die Kohle streichen kann, oder aber dadurch, daß man dem SO_2 -freien abgehenden Gase gleich nach dem Verlassen der Kohleröhre etwas SO_2 zusetzt. — Zur Abscheidung des als Nebel oder Rauch im erkalteten Gase vorliegenden Schwefels benutzten Vf. die Kataphorese (Cottrells Verf.). (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 719—26.)

BIKERMAN.

Henry E. Armstrong, *Die Reduktion von Kohlenoxyd*. Vf. glaubt, daß CO weder direkt durch O_2 oxydierbar, noch direkt durch H_2 reduzierbar ist. Vielleicht spielen Metallcarbonyle bei der Red. eine Rolle. (Nature 118. 265. Lewisham.) Jos.

Robert Schwarz, *Das Siliciumdioxid und seine Hydrate*. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 415—19. — C. 1926. II. 1252.)

R. SCHMIDT.

Lothar Wöhler, *Silicium und Stickstoff*. Die Darst. von *Calciumsilicocyanamid*, CaSiN_2 u. *Calciumsilicocyanid*, $\text{Ca}(\text{SiN})_2$, wird beschrieben. Als Ausgangsmaterial dient reines *Calciumsilicid*, Ca_2Si_2 , das durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhalten wird u. durch mehrstd. Erhitzen mit Si im H_2 -Strom bei 1000° in das Disilicid CaSi_2 übergeht; dieser Körper entsteht auch durch Einw. von CaH_2 auf Si bei 1000° . Die Bildungswärmen für CaSi_2 u. Ca_2Si_2 betragen 208,7 bzw. 166,3 cal. — Mit Geräten aus einem Gemenge von Ton u. Al_2O_3 (5:2) wurde die therm. Analyse durchgeführt, das gesamte Schmelzdiagramm aufgenommen u. die Existenz eines dritten Silicids Ca_2Si wahrscheinlich gemacht. — In Verb. mit diesen Verss. wurde auch das Schmelzdiagramm von Mg u. Si aufgenommen. Außer dem bekannten Mg_2Si wurde noch ein *Magnesiumsilicid* MgSi festgestellt. — Durch Einw. von N_2 auf CaSi_2 entsteht bei einem N_2 -Gehalt von $22\frac{1}{2}\%$ ein etwa zu gleichen Teilen aus CaSiN_2 u. $\text{Ca}(\text{SiN})_2$ bestehendes Prod.; beide Körper sind in sd. W. unl. CaSiN_2 löst sich in h. verd. HCl u. zwar zunächst ohne Abscheidung von $\text{Si}(\text{OH})_4$ unter B. von *Silicocyanamid* nach Gleichung $\text{CaSiN}_2 + 2 \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{SiN}_2\text{H}_2$, das dann weiter nach Gleichung $\text{SiN}_2\text{H}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NH}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4$ zerfällt. Das in HCl unl. CaSi_2N_2 wird durch konz. NaOH zersetzt. Der in HCl unl. Rückstand besteht neben Si aus einem Gemenge von $\text{Ca}(\text{SiN})_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$. — Das Calciummonosilicid, Ca_2Si_2 , nimmt ebenfalls direkt N_2 auf. Es entsteht $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_2$, das unter weiterer N_2 -Aufnahme in Calciumsilicocyanamid CaSiN_2 übergeht. Zusatz von CaCl_2 wirkt beschleunigend auf die Azotierung, mit steigender Temp. entsteht mehr in HCl unl. Silicocyanid. — CaSiN_2 bildet sich auch durch Einw. von N_2 auf ein Gemisch von CaO u. Si bzw. Ferrosilicium bei 800° nach Gleichung: $3 \text{CaO} + 3 \text{Si} + 2 \text{N}_2 = 2 \text{CaSiN}_2 + \text{CaSiO}_3$. Dieses Prod. wird schon durch CO_2 völlig aufgeschlossen u. gibt seinen Gesamt- N_2 an sd. W. ab, was seine Verwendung als Düngemittel an Stelle des Kalkstickstoffs günstig erscheinen läßt. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 420—23. Darmstadt, Techn. Hochschule.)

R. SCHMIDT.

B. L. Vanzetti, *Die Einwirkung der Borsäure auf gelöste Alkalicarbonate*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 55. 110; C. 1925. I. 2433.) Die früheren Ergebnisse über die Zers. von Na_2CO_3 durch As_2O_3 werden mit einer verbesserten Apparatur im wesentlichen bestätigt. Die Zers. durch H_3BO_3 verläuft ebenfalls nach der Gleichung einer monomolekularen Rk., ist kontinuierlich u. prakt. vollständig. Die Geschwindigkeitskonstante k ist von gleicher Größenordnung wie bei As_2O_3 . (Gazz. chim. ital. 55. 939—44. 1925. Cagliari, Univ.)

KRÜGER.

Ernst Biesalski und Hendrick van Eck, *Die Bindung von Stickstoff und Schwefel durch einige Leichtmetalle und -carbide in Rhodankaliumschmelzen*. Vff. untersuchen eingehend die Einw. von $KCNS$ auf Al , Ca , Mg , Al_3C_3 u. CaC_2 . Die Rkk. wurden meist im Vakuum vorgenommen. Es zeigte sich, daß von den untersuchten Metallen u. Carbiden nur Al u. Al_3C_3 eine verhältnismäßig reichliche Nitridbildung ergeben; ein Maximum, wenn gleiche Mole der reagierenden Stoffe bei ca. 600° aufeinander einwirken. Von dem in Rk. getretenen Al ergab $63,6\%$ AlN u. $36,4\%$ Al_2S_3 . Bei überschüssigem $KCNS$ sinkt die Nitridbildung. 1 Mol. Al_3C_3 u. 2,5 Mole Rhodanid, erhitzt bei 900° , ergeben gleiche Teile Nitrid u. Sulfid. Bei gleichen Molen Ca u. $KCNS$ (450 — 500°) wenden sich von dem in Rk. getretenen Ca 25% der B. von Ca_3N_2 u. 75% der B. von CaS zu; wird die Temp. erhöht, so sinkt die Nitridbildung u. ist $KCNS$ im Überschuß vorhanden, so wird fast das ganze in Rk. getretene Ca an S gebunden. Bei Mg u. CaC_2 ist unter allen Versuchsbedingungen ein völliges Überwiegen der Sulfidbildung festzustellen, von dem zur Rk. gelangten Mg ergaben 97% die B. von MgS , u. nur 3% die B. von Mg_3N_2 . — Die Einw. in fast allen untersuchten $KCNS$ -Schmelzen ist keine quantitative. Bei den vor sich gehenden Rkk. scheint auch im Falle größerer Nitridbildung die Entschwefelung des Rhodanids das Primäre zu sein, der dann bei etwas höherer Temp. die Nitridbildung folgt, welche aber ihre Grenze findet in der großen Flüchtigkeit des freiwerdenden N_2 u. wegen der geringen Beständigkeit einiger Nitride bei höherer Temp. gegenüber S -Dampf oder H_2S . (Ztschr. f. anorgan. u. allg. Ch. 156. 226—36. Berlin, Techn. Hochsch.) ULMANN.

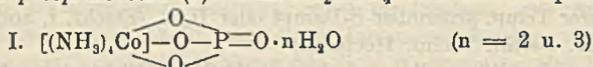
A. C. Vivian, *Beryllium*. Be wird dargestellt durch Elektrolyse einer Mischung geschmolzener Fluoride. Vf. verwendet aus reinstem bas. Be-Carbonat hergestelltes BeF_2NaF bezw. BeF_2NH_4F gemischt mit BaF_2 ; der Ba -Gehalt beträgt 10 — 15% . Es wird ein Verf. ausgearbeitet, um rohe Be-haltige Lsgg. u. Rückstände zu reinigen. — Die Graphitelektroden werden mit $NaCl$ imprägniert, da sie anderenfalls bei tiefer Temp. zerfallen. Die Elektrolyse läuft prakt. ohne Unterbrechung; in regelmäßigen Abständen muß der Ofen mit frischen Fluoriden beschickt werden. Die an der Kathode erforderliche Temp. wird durch den Anodeneffekt geliefert. Das an der Kathode abgeschiedene *Beryllium* kann frei von Verunreinigungen bis auf je $0,05\%$ Fe , C , Al , Mg u. $0,005\%$ N erhalten werden. Zur Reinigung wird es im Hochfrequenzinduktionsofen geschmolzen oder der Sublimation unterworfen. Es werden Be-Gefäße verwandt. Das Carbide setzt sich aus der Schmelze ab; das durch Sublimation erhaltene carbidgefreie Be enthält weniger als $0,02\%$ Fe . Die verschiedenen Metallproben sind nicht duktil; die durchschnittliche Brinellhärte beträgt ungefähr 140 ; das sublimierte Be zeigt eine weit geringere Härte; ein angelassenes Sublimat weist die Härte 90 auf. — D. 184; F. ungefähr 1280° . Das Metall widersteht den atmosphär. Einflüssen gut, besitzt hohen Glanz. (Trans. Faraday Soc. 22. 211—25. Teddington, Phys. Lab.) EISNER.

W. Manchot und Hans Schmid, *Zur Kenntnis der Metallnitroverbindungen. Über eine Stickoxydverbindung des Mangans*. Bringt man Manganacetat mit in verd. A. gelöstem KCN in einer NO -Atmosphäre zusammen, so färbt sich die Fl. permanganatartig violettrot. Aus der Lsg. krystallisiert nach Entfernen des NO u. Auffällen des KCN beim Stehen ein violetter Körper aus, das Mangan-(II)-nitrosocyanalkalium, $Mn(NO)(CN)_5K_3$, dessen Formel sich aus der Vollanalyse ergibt; nadelförmig erscheinende Krystalle, in W. mit violetter Farbe l.; die wss. Lsg. wird durch NH_3 u. $NaOH$ unter Abscheidung von Braunstein zersetzt; mit H_2SO_4 HCN -Entw. u. mit H_2O_2 Entfärbung; mit Metallsalzen entstehen charakterist. Fällungen. Die Verb. verhält sich nach Farbe ihrer Lsg. u. nach ihren Fällungsrkk. von den komplexen Mangancyaniden durchaus verschieden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2360—63.) SIEBERT.

W. Manchot und A. Waldmüller, *Zur Kenntnis der Metallnitroverbindungen. Über Stickoxydverbindungen des Palladiums*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Analogie zwischen CO u. NO kommt auch in der Zahl u. der Art der Elemente, mit denen beide Gase

reagieren, zum Ausdruck. Unter Benutzung der bei der Darst. der CO-Verb. des Pd gemachten Erfahrungen (vgl. MANCHOT u. KÖNIG, S. 177) lassen Vff. NO auf mit CH₃OH-Dampf beladenes PdCl₂ einwirken. Die Zus. der erhaltenen schwarzbraunen Verb. ist der Analyse zufolge PdCl₂, 2 NO; sie entspricht der bekannten Neigung des Pd, Vierer-Komplexe zu bilden. Durch W. wird die Verb. unter Gasentw. zersetzt. — Frisch bereitetes, trockenes PdSO₄ liefert bei der Einw. von Stickoxyd gleichfalls eine NO-Verb., deren Zus. durch Analyse entsprechend PdSO₄, 2 NO ermittelt wurde; Farbe smaragdgrün, mit W. stürmische NO-Entw. — *Palladiumnitrat* reagiert ebenfalls mit NO; die Isolierung der entstehenden Verb. läßt sich nicht ermöglichen, da nach primärer Anlagerung des NO dieses sofort mit dem Nitrat reagiert unter B. von höheren Stickoxyden u. Red. der NO₃-Reste. Die Analysenwerte kommen den für ein *Palladiumnitrit*, Pd(NO₂)₂, berechneten nahe. Da auch Ni eine NO-Verb. liefert, besteht in der Folge Mn, Fe, Co, Ni, Cu eine lückenlose, NO-Verbb. bildende Reihe von Metallen der obersten Reihe der 8. Gruppe u. mit der Darst. von Pd-NO-Verbb. eine neue Beziehung dieser Reihe zwischen Ni u. Pd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2363—66. München, Techn. Hochsch.) SIEBERT.

R. Klement, *Phosphorsäure als Ligand in komplexen Kobaltverbindungen*. Es gelingt Vf. die teilweise Einführung von H₃PO₄ in komplexe Co-Verbb. durch Darst. von *Tetramminphosphatkobalt* (I). Wird Na₂HPO₄ u. Dichlorodiaquodiamminkobalti-



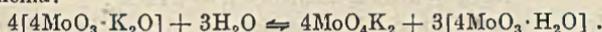
chlorid in W. kurze Zeit zum Sieden erhitzt, so fällt ein grünes Pulver aus, ein Gemisch komplexer Verbb. (II). 6 g davon werden in einer sd. Mischung von 5 g Ammoniumphosphat, 100 ccm W. u. 30 ccm konz. NH₃-Lsg. gel., filtriert u. in den Eisstrank gestellt. Nach einigen Tagen kristallisiert (I) aus; violette, rechteckige, dünne Tafeln, in W. wl., mit AgNO₃ keinen Nd., Rk. neutral. 1 g (I) gibt in 15 ccm konz. HCl gel. nach einigen Tagen eine große Menge grüner u. weniger violette Krystalle: trans- u. cis-Dichlorotetramminkobaltichlorid (vgl. WERNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4821; C. 1908. I. 415). — 3 g (I) in einer Lsg. von 4,5 g Oxalsäure in 100 ccm W. auf dem Wasserbade erhitzt gibt nach dem Eindampfen *cis-Diaquotetramminkobaltioxalat*, [(H₂O)₂(NH₃)₄Co]₂(C₂O₄)₃, rote Krystalle, in k. W. wl. — Aus der Mutterlauge der Darst. von (I) scheidet sich nach längerem Stehen im Eisstrank *Aquopentamminkobaltiphosphat*, [(H₂O)(NH₃)₅Co]PO₄·2H₂O in großen braunroten Krystallen ab, in W. wl., mit AgNO₃ Nd., Rk. infolge Hydrolyse alkal. Das Salz ist ident. mit der von DUFF (Journ. Chem. Soc. London 123. 560; C. 1923. III. 128) als Orthophosphatopentamminkobalt aufgefaßten Verb. Mit konz. HCl nach einigen Tagen Aquopentamminkobaltichlorid. — *cis-Diaquotetramminkobaltiphosphat*, [(H₂O)₂(NH₃)₄Co]PO₄; durch Mischen warmer, äquivalenter Lsgg. von Diaquotetramminkobaltichlorid u. Na₃PO₄. Nach dem Erkalten fällt ein ziegelrotes Krystallpulver aus; in W. wl., Rk. alkal., mit AgNO₃ keinen Nd. — *cis-Hydroxoquodiäthylendiamminkobaltiphosphat*, [(OH)(H₂O)Co en₂]HPO₄·3H₂O; in ein zum Sieden erhitztes Gemisch von 40 ccm 10%ig. Äthylendiaminlsg. u. 20 ccm W. werden 5 g (II) gegeben, es entweicht NH₃. Unter Eiskühlung wird 150 ccm A. zugegeben, wonach das Phosphat als rotes Krystallpulver ausfällt. Wird zu einer 10%ig. k. Lsg. dieses Phosphates festes KJ gegeben u. wird mit Eis abgekühlt, so fällt cis-Hydroxodiäthylendiamminkobaltijodid (vgl. WERNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 283; C. 1907. I. 614) aus. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 156. 237—44. Frankfurt a. M., Univ.) ULMANN.

Georges Denigès, *Einwirkung der Bromwasserstoffsäure und der Alkalibromide in essigsaurer Lösung auf das Kupferbromid. Neue Reaktion des Cuprions*. Bringt man in einige Tropfen Eg. eine Lsg. von CuBr₂, so erhält man eine gelbgrüne Lsg., welche durch einen Tropfen 10-n. HBr sofort in eine intensiv grüne übergeht. Diese

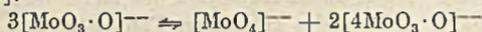
Färbung verschwindet bei der Zugabe von W. Das Absorptionsspektrum der Lsg. ist sehr charakterist. Es zeigt im Rot eine Bande (636 $\mu\mu$). Setzt man zu der grünen Lsg. weiter HBr zu, so wird sie braun u. zuletzt violett. Kocht man die letztere, so wird sie wieder grün, bis sie bei einer geeigneten Konz. an HBr sowohl in der Wärme wie in der Kälte violett bleibt. Propionsäure verhält sich wie Eg. Von den Alkalibromiden lösen sich bei 20° in 1 l Eg. 3,50 g KBr, 5 g NH_4Br , 10,50 g NaBr u. etwa 500 g LiBr. Eine 45%ig. Lsg. des letzteren ist gelborange u. zeigt ein breites Absorptionsband im Blaugrün. Durch Zufügen eines Tropfens CuBr_2 erhält man eine rotviolette Lsg., welche auch beim Kochen haltbar ist. Derselbe Effekt kann mit LiBr-Lsgg. über 20% erhalten werden. Unter 20% werden die Lsgg. beim Kochen grün. Bei 5% LiBr erhält man das gleiche Absorptionsspektrum wie mit HBr. Diese Tatsachen finden ihre Erklärung in der Annahme, daß die Grünfärbung durch Komplexe der Zus. $\text{Br}_2\text{CuCH}_3\text{COOH}$ u. die Violettfärbung durch solche der Zus. Br_2CuBrM hervorgerufen werden, welche sowohl in W. wie in der Hitze sehr stark dissoziieren. Analyt. können diese Rkk. zum *Nachweis des Cu^{++}* angewandt werden. Man stellt eine Lsg. aus 9 Teilen Eg. u. 1 Teil 10-n. HBr her u. gibt ein Cu-Salz zu. Es entsteht sowohl in der Hitze, wie in der Kälte eine Grünfärbung, welche bei weiterem Zusatz von HBr violett in der Kälte u. grün in der Hitze wird, um endlich auch in der Hitze bei genügender HBr-Konz. violett zu bleiben. Oder man gibt zu 4 ccm Eg. einen Tropfen einer 50%/ig. Lsg. von KBr. Beim Zufügen von Cu^{++} -Salzen bildet sich die charakterist. Grünfärbung, welche bei weiterer Bromidzugabe über sepia in rotviolett übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 289—91.) ENSZLIN.

A. Travers und Malaprade, *Über die Konstitution von Molybdänsäurelösungen*. Durch Erhitzen von $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in wss. Lsg. während mehrerer Tage im Druckgefäß auf 100° gelingt es, wasserfreies kristallisiertes MoO_3 darzustellen. Die Lsgg. der wasserhalt. Oxyde sind farblos, während die des wasserfreien MoO_3 auch in der Kälte fahlgelb ist. Die beiden ersteren geben mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in der Kälte nur eine braune Additionsverb., während die gelbe Lsg. des MoO_3 bereits in der Kälte das $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ zu $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ oxydiert. Messungen der pH u. der Gefrierpunktserniedrigung gaben ebenfalls Unterschiede. Vf. nehmen an, daß die Molybdänsäure nach dem Schema $4 \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [4 \text{MoO}_3 \cdot \text{O}]^{--} \text{RH}^+$ dissoziiert ist. Die potentiomet. bestimmte Neutralisationskurve gibt bei $4 \text{MoO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ u. bei $\text{MoO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ Knicke. Erstere Verb. gibt mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ eine Braunfärbung. Letztere reagiert überhaupt nicht damit. $\text{MoO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ stellt nur ein Zersetzungsprod. der ersten Verb. durch einen Überschuß an Alkali dar. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Wolframsäure. Aus der Formel $[4 \text{MoO}_3 \cdot \text{O}] \text{H}_2$ können leicht die komplexen Phosphormolybdänsäuren $\text{PO}_4\text{H}_3[\text{MoO}_3 \cdot \text{O}] \text{H}_2$ u. $\text{PO}_4\text{H}_3 3[\text{MoO}_4 \cdot \text{OH}_2]$ abgeleitet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 292—94.) ENSZLIN.

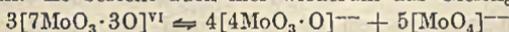
A. Travers und Malaprade, *Über die Konstitution der Molybdate*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Salze der meta-Molybdänsäure ($[4\text{MoO}_3\text{O}] \text{H}_2$) sind in Lsg. z. T. hydrolysiert nach dem Schema:



Durch einen Überschuß an dieser Säure kann man ihre Salze darstellen. Salze mit $\text{MoO}_3/\text{M}_2\text{O} > 4$ existieren nur in stark sauren Lsgg. u. können nur aus diesen isoliert werden. Die Trimolybdate entstehen durch Einw. einer bestimmten Säuremenge auf die neutralen Molybdate. In Lsg. ist ein Gleichgewicht zwischen den Ionen $[4\text{MoO}_3 \cdot \text{O}]$, MoO_4 u. $[3\text{MoO}_3 \cdot \text{O}]$:



Die para-Molybdate werden als besondere von dem Ion $[7\text{MoO}_3 \cdot 3\text{O}]^{\text{VI}}$ abgeleitete Stoffe angenommen. Es besteht auch hier wiederum das Gleichgewicht:

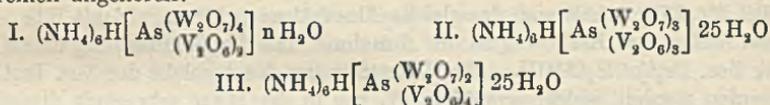


Lsgg. von Paramolybdaten in der Hydratform u. nach dem Erhitzen auf 250° zeigten

die gleiche p_H . Abweichend von dieser Form ist nur $12\text{MoO}_4 \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{O}$. Dieses kann aber aus Mischkrystallen des Trimolybdats u. des wahren Paramolybdats bestehen. Seine Krystalle stehen im Gleichgewicht mit der Mutterlauge gleicher Zus. Die neutralen Molybdate leiten sich nur von dem $[\text{MoO}_4]^-$ -Ion ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 533—35.)

ENSZLIN.

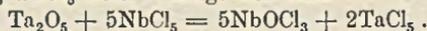
G. Canneri, *Über Wolframvanadoarseniate*. II. (I. vgl. Gazz. chim. ital. 53. 773; C. 1924. I. 884.) Vf. stellt durch Zusatz von NH_4 -Wolframat u. NH_4 -Vanadat zu sd. wss. As_2O_5 -Lsgg. u. Eindunsten bei Zimmertemp. verschiedene, gut — wahrscheinlich regulär — krystallisierende *Wolframvanadoarseniate* her, die folgenden Grenzreihen angehören:



Daß die erhaltenen Verbb. sich nicht alle einwandfrei in dieses Schema einordnen lassen, wird auf die Isomorphie der Salze der verschiedenen Grenzreihen u. ihre Mischbarkeit im festen Zustand zurückgeführt. Die Wolframvanadoarseniate sind je nach dem V-Gehalt gelb, rot bis braun, von geringem Komplexitätsgrad u. gegen Hydrolyse wenig widerstandsfähig. Vf. nimmt an, daß das As-Atom im Mittelpunkt eines regulären Octaeders steht, dessen Ecken von den 6 2-wertigen Säureradikalen besetzt sind. — Orangefarbene Krystalle von hoher D., die sich der Grenzreihe I nähern, bilden sich aus h. mit n. NH_4 -Wolframat gesätt. Lsgg. von As_2O_5 u. NH_4VO_3 im mol. Verhältnis $1/4 : 1/8$, z. B. 14 g As_2O_5 , 40 bezw. 32 g n. NH_4 -Wolframat u. 4,8 g NH_4 -Vanadat auf 200 ccm. — Verbb. der Grenzreihe II entstehen aus Lsgg. mit $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{NH}_4\text{VO}_3 \leq 1/4 : 1/3$, blutrote Krystalle. Aus der Mutterlauge der roten Krystalle u. primär aus den Vd-reichsten Lsgg. ($\text{As}_2\text{O}_5 : \text{NH}_4\text{VO}_3 = 1/4 : 1/2$) scheiden sich braune bis schwarze Krystalle der III. Grenzreihe, z. T. gemischt mit gelbem Arsenovanadat, ab. — Zur quantitativen Best. von W u. V in den Wolframvanadoarseniaten durch Fällung des W als WO_3 durch starke Säuren muß das As durch Red. mit Hydroxylamin- oder Hydrazinsalzen u. mehrfaches Abdampfen mit HCl entfernt u. das V zwecks Zerstörung der Wolframvanadate zu Vanadyl reduziert werden. Das V wird dann am besten nach Oxydation mit HNO_3 als Hg-Vanadat gefällt. (Gazz. chim. ital. 55. 883—94. 1925. Florenz, Univ.)

KRÜGER.

Otto Ruff und **Fritz Thomas**, *Das Verhalten von Niob- und Tantal-5-oxyd gegen Tetrachlorkohlenstoff, sowie ein Verfahren zur analytischen Bestimmung von Niob und Tantal*. Vff. untersuchen die Einw. von CCl_4 auf Nb_2O_5 u. Ta_2O_5 , sowie auf Gemische der Oxyde beim Erhitzen im Bombenrohr. Es zeigt sich, daß Nb_2O_5 schon bei 200—225° leicht in NbCl_5 übergeht, während Ta_2O_5 bei dieser Temp. noch nicht chloriert wird. Eine Trennung von Nb u. Ta mit Hilfe von CCl_4 gelingt aber nicht, da in Ggw. von Nb_2O_5 auch das Ta_2O_5 TaCl_5 liefert infolge der Rk.:



— Die Behandlung von käuflichem Nb_2O_5 im Bombenrohr mit CCl_4 führt bei richtiger Leitung der fraktionierten Sublimation der entstehenden Chloride zu vollkommen reinem NbCl_5 u. damit auch zu reinem Nb_2O_5 . Käufliches Ta_2O_5 , auf diese Weise behandelt, enthält meist noch Spuren von W. Durch Überführung in das Fluotantalat bezw. in das Marignacsche Salz u. mehrfache Behandlung mit konz. H_2SO_4 läßt sich reinstes Ta_2O_5 herstellen. Auch durch Aufschluß des käuflichen Oxydes mit Alkalicarbonat oder -hydroxyd u. Zers. des gebildeten Tantalates mit H_2SO_4 wird reines Ta_2O_5 erhalten. — Vermittelt einer Reduktionsanalyse gelingt die Best. von Nb neben Ta. Das Verf. der Vff. beruht auf der Reduzierbarkeit von Nb_2O_5 bei hoher Temp. im H_2 -Strom zu schwarzem Nb_2O_4 , während Ta_2O_5 nicht verändert wird, u. gestattet eine Best. des Nb-Gehaltes durch die Gewichtszunahme, welche das Nb_2O_4

beim Glühen an der Luft, bei seiner Umwandlung in Nb_2O_5 erfährt. Die Einwägen müssen um so größer sein, je geringer der Nb-Gehalt eines Erdoxydgemisches ist. Die Red. des Nb_2O_5 zu Nb_2O_3 kann auch als empfindliche qualitative Probe verwandt werden, da schon bei einem geringen Nb_2O_5 -Gehalt in einem Erdoxydgemisch eine kräftige Schwarzfärbung auftritt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 156. 213—25. Breslau, Techn. Hochsch.)

ULMANN.

S. Schemtshushny (im Original *Žemczužny*), *Physikalisch-chemische Untersuchung natürlichen Goldes in Verbindung mit der Frage nach seiner Entstehung*. Ihrem geolog. Charakter nach zerfallen die *Goldlagerstätten* in primäre u. in sekundäre; letztere stellen hauptsächlich Seifen dar, welche durch Zerstörung der Stammlagerstätten entstanden sind. Vf. bespricht die verschiedenen Verhältnisse, unter welchen Au vorkommt u. erörtert den vermutlichen Ursprung der mannigfaltigen Formen, in welchen das Au gefunden wird. Mehr oder weniger große Massen gediegenen Goldes, welche in Seifen auftreten, sind wohl als das Resultat sekundärer Prozesse zu betrachten. Ag-Beimengungen können in diesem gediegenen Au eine beträchtliche Höhe erreichen, jedoch beobachtet man keinen allmählichen Übergang vom Au zum Ag, sondern die Minerale der Au-Ag-Gruppe weisen zwei scharfe Unterbrechungen zwischen *Elektron* mit 30—43% Ag u. *Küstelit* mit 72—80% Ag u. zwischen letzterem u. gediegenem Ag auf. Dieses wäre schwer zu verstehen, wenn Au u. Ag in der Natur im geschmolzenen Zustande ausgeschieden würde. Nimmt man dagegen an, daß das Au der Klumpen aus wss. Lsgg. ausfällt, so kann die Erklärung dieser Tatsache im verschiedenen Grade der Reduzierbarkeit von Au u. Ag gefunden werden. Zur Prüfung dieser Annahme führt Vf. eine Reihe von Reduktionsverss. aus. Es wurde eine Lsg. von *AgCl* in einer starken NH_4Cl -Lsg. gewählt, zu welcher bestimmte Mengen von *Ammoniumchloroaurat* zugesetzt wurden; als Reduktionsmittel diente Hg. Die Verss. zeigten, daß die Reduktionsgeschwindigkeit des Au fast siebenmal größer als diejenige des Ag ist. Dieser Befund spricht nach Vf. deutlich dafür, daß sich auch in der Natur die Anreicherung der natürlichen Au-Ag-Lsgg. an Ag entsprechend der Ausscheidung von Au aus diesen Lsgg. vollzieht.

Einige Aufschlüsse über die B. von Klumpen von gediegenem Au kann auch die Unters. ihrer Struktur u. ihrer physikal.-chem. Eigenschaften liefern. Vf. bespricht des näheren drei verschiedene Au-Klumpen. Ihre Härte führt zu dem Schlusse, daß sie nicht aus dem geschmolzenen Zustande ausgeschieden wurden, sondern auf andere Weise entstanden sind, wahrscheinlich durch Krystallisation aus wss. Lsgg. Die Zus. der sich auf diese Weise bildenden Klumpen, die Größe der Beimengungen an Au u. Cu, dürfte bedingt sein durch das Verhältnis der Konz. der Bestandteile der Lsg. u. ihre Reduktionsgeschwindigkeit. Auch das Vorhandensein verschiedenartiger Mineralien wss. Ursprunges in den Klumpen liefert einen Beweis dafür, daß die Klumpen durch Anwachsen des Au bei seiner Ausscheidung aus Au-haltigen wss. Lsgg. entstanden sind. Deformationserscheinungen, welche man an natürlichen Au-Klumpen findet, dürften nach Vf. ihren Grund in der Zerstörung von Lagerstätten haben, in welchen die Krystallisation der Klumpen stattgefunden hat. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 156. 153—78. Leningrad, Polytechn. Inst.)

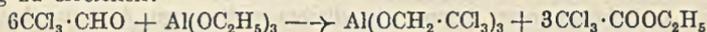
ULMANN.

D. Organische Chemie.

P. Terpstra, *Zur Krystallographie des Trimethyltrinitramins*. *Trimethyltrinitramin*, $C_3H_6O_6N_6$, F. 202°, entsteht bei der Einw. von HNO_3 auf Hexamethyltetramin. Die farblosen, wasserklaren Krystalle gehören dem rhomb. System an. Das Achsenverhältnis ist $a : b : c = 0,8784 : 1 : 0,8149$. Die nach der c-Achse prismat. Krystalle sind opt. zweiachsig negativ. Die Lichtbrechung betrug $\alpha_D = 1,5775$, $\beta_D = 1,5966$ u. $\gamma_D = 1,6015$. Ätzverss. ergaben Ätzfiguren, welche auf die Holoedrie hin-

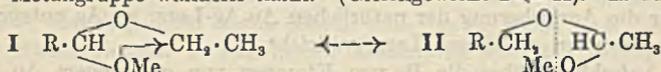
weisen. Aus den Drehspektrogrammen ergibt sich eine Elementarzelle mit 8 Moll. u. den Parametern $a_0 = 11,64 \text{ \AA}$, $b_0 = 13,25 \text{ \AA}$ u. $c_0 = 10,80 \text{ \AA}$. Es gehört dem Raumsystem V^1_h an. (Ztschr. f. Krystallogr. **64**. 150—55. Groningen.) ENSZLIN.

Rudolf Dworzak, *Beiträge zum Studium der Esterkondensation, beziehungsweise des Austausches funktioneller Gruppen unter dem Einfluß von Aluminiumäthylat*. Vf. suchte Trichloräthylalkohol aus Trichloressigsäuretrichloräthylester (TISCHTSCHENKO u. GRIGORJEW, C. **1906**. II. 1554) herzustellen. Für die Darst. des letzteren aus Chloral gibt er eine genaue Methode an. Die Ausbeute war maximal 13,8 g aus 50 g Chloral; der Kp_{10} 109°. Daneben entstanden beträchtliche Mengen Trichloräthylacetat. Mit geringeren Mengen Al-Äthylat sank die Menge des letzteren, aber auch die Ausbeute an Trichloressigsäuretrichloräthylester. Letzterer ließ sich durch 24-std. Stehen mit ca. 5-n. HCl (+ etwas A.) verseifen. Die Ausbeute an Trichloräthylalkohol war aber schlecht. Durch Erhöhung der Al-Äthylatzugabe suchte der Vf. folgende idealisierte Gleichung zu erreichen:



Bei Einw. von 18 g Al-Äthylat auf 50 g Chloral war alles Chloral in Rk. getreten. Neben 16,5 g Trichloräthylalkohol waren aber, relativ viel zu geringe Mengen, Äthyl- u. Trichloräthylester der Trichloressigsäure entstanden neben Acet- u. Paraldehyd. Die Erhöhung der Ausbeute ist also nicht nur auf eine Vervollständigung der Esterkondensation zurückzuführen, sondern letzten Endes auch auf einen Austausch der funktionellen Gruppen zwischen Chloral u. dem im Al-Äthylat enthaltenen Äthylalkohol (vgl. VERLEY, Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 537. 871; C. **1925**. II. 467. 2203 u. MEERWEIN u. SCHMIDT, LIEBIGS Ann. **444**. 221; C. **1925**. II. 2314).

Vf. stellt nun für den Rk.-Mechanismus ein im Original ausführlich gegebenes Schema auf. Aus Aldehyd u. Alkoholat entsteht durch Aufrichten des Aldehyd-O-Atoms ein Anlagerungsprod. (langsam Verschwinden des anfangs in Bzl. wl. Al-Äthylats) in dem die Metallgruppe wandern kann. (Gleichgewicht I \rightleftharpoons II). II führt zu dem

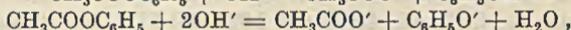
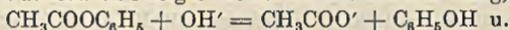


entstehenden Alkohol, bzw. seinem Alkoholat u. dem neu zu bildenden Aldehyd. (Die Lage des Gleichgewichts scheint im allgemeinen so zu sein, daß sie jene Seite der Rk. begünstigt, die zu dem Alkohol mit höherem Mol.-Gew. führt.) Die Einstellung der Gleichgewichtszustände wird durch eine gleichsam katalyt. Wrkg. des Alkoholats ausgelöst. Die Kondensation nach TISCHTSCHENKO tritt ein bei Verwendung von wenig Alkoholat u. fehlendem Alkoholüberschuß. — Bzgl. der Meerweinschen (l. c., S. 228) Ablehnung der Esterkondensation durch Mg-Halogenalkoholate verweist Vf. auf die B. von Oxypivalinsäureester des Propan-2,2-dimethyl-1,3-diols (FRANKE u. KOHN, Monatshefte f. Chemie **25**. 865 [1904]), die als typ. Esterkondensation durch Mg-Halogenalkoholat anzusehen ist, wenn man nicht eine kondensierende Wrkg. des Mg-Isopropyljodids annehmen will. — Das Vorhandensein eines Gleichgewichtszustandes zwischen den Zwischenprod. der Esterkondensation u. den Verbb. I u. II schließt der Vf. aus der Tatsache, daß trotz der Leichtigkeit der B. von Essigester aus Acetaldehyd stets etwas von dem letzteren unverändert bleibt. (Monatshefte f. Chemie **47**. 11—16. Wien, Univ.) HARMS.

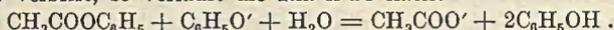
Anton Skrabal und **Anna Maria Hugetz**, *Über den Einfluß der Alkoholkomponente auf die Verseifungsgeschwindigkeit der Essigsäureester*. Vff. verseiften alkal. u. sauer die Acetate folgender Alkohole: Isopropyl-, tert. Butyl-, Benzylalkohol u. Phenol bei 25° u. berechneten k_a (die auf $[\text{OH}^-] = 1$ bezogene Konstante der alkal. Verseifung) u. k_s (die auf die Einheitskonz. der Katalysatorsäure (HCl) bezogene Konstante der sauren Verseifung). Zeiteinheit: Min. Im theoret. Teil untersuchen sie die Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit von der Alkoholkomponente des Esters u. geben eine

schr ausführliche Übersicht des bisherigen Materials zur Frage des Zusammenhangs zwischen chem. Konstitution u. Rk.-Geschwindigkeit. „Die Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters ist keine additive Funktion aus Alkyl u. Acyl, vielmehr beeinflussen sich die beiden Esterkomponenten gegenseitig.“ Die extramolekulare Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit von Säure- u. Alkoholkomponente (PETRENKO-KRITSCHENKO BOGATSKY u. LUBMANN, Ztschr. f. physik. Ch. **115**. 289; C. **1925**. II. 1515) gilt für die Verseifungsgeschwindigkeit intramolekular.

Versuche. Die alk. Verseifung wurde mit NaOH vorgenommen, zur Analyse mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl fixiert u. mit Ba(OH)₂ u. Phenolphthalein zurücktitriert. Bei der sauren Verseifung wurde ebenfalls mit Ba(OH)₂ u. Phenolphthalein titriert. — *Isopropylacetat*: $k_a = 1,57$; $k_s = 0,00350$. Als wahrscheinlichsten Wert nehmen die Vff., unter Berücksichtigung des Palomaaschen Wertes 0,00370 (Ann. Acad. Scient. Fennicae, Serie A. Tom. 4. Nr. 2 [1913]) aber 0,00360 an. — *Trimethylcarbinacetat* nach dem Verf. von SOKOLOFF (Journ. f. prakt. Ch. [2] **39**. 430 [1889]) erhalten, hatte Kp. 95—98°. $k_a = 0,090$; $k_s = 0,00758$. — *Phenylacetat* bereite Schwierigkeiten. Bei einer Lsg. von ca. 0,02 Ester u. NaOH im l zeigte die Konstante starken Gang, da in dieser Lsg.:



durch das rasch eingetretene Gleichgewicht $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{OH}' \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}' + \text{H}_2\text{O}$ gekoppelt, nebeneinander verlaufen. Wird das Phenylacetat dagegen mit einem Phenolat-Phenol-Puffer verseift, so verläuft die Rk. nur nach:



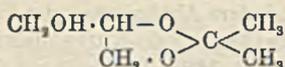
Die Verseifung erfolgt genügend langsam. Das vorhandene Phenolat wurde direkt mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl u. Neutralrot gegen die Vergleichsfärbung titriert. $k_a = 82$. Die saure Verseifung wurde in gesätt. Lsg. (kräftiges Turbinieren während der ganzen Verseifung) vorgenommen. *C* (Sättigungskonz. des Esters) = 0,0318 (unsicher). $k_s = 0,00469$ (mit Neutralrot), gegenüber 0,00398 (mit Lakmus) durch LÖWENHERZ (Ztschr. f. physik. Ch. **15**. 389 [1894]). *Benzylacetat*: $k_a = 11,8$, $k_s = 0,00654$ (beide mit Phenolphthalein). (Monatshfte f. Chemie **47**. 17—38.)

HARMS.

L. Smith, *Studien über Essigsäureester von mehrwertigen Alkoholen*. I. Mitt. *Gibt es einen Zusammenhang zwischen Verseifungsgeschwindigkeit und Darstellungsmethode bei Glycerinacetinen?* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **102**. 26; C. **1923**. I. 294.) Die Verss. zeigten, daß die Best. der Geschwindigkeit der alkal. Zers. nicht als Hilfsmittel für die Best. der Konst. bei Glycerinacetinen dienen kann. Die untersuchten Monoacetine zeigten unabhängig von der verschiedenartigen Darstellungsweise innerhalb 1% immer dieselbe Zers.-Geschwindigkeit in alkal.-wss. Lsg., insbesondere auch das reine α -Acetin u. zwar waren die gewonnenen Koeffizienten tadellose Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung. Ebenso verhalten sich 2 nicht dest. *Diacetine*. Die Zers.-Geschwindigkeit des dest. Diacetins war allerdings kleiner, welche Resultate aber nicht in Betracht gezogen wurden, da es nicht bewiesen ist, welche Prodd. bei der Dest. gebildet werden. Zur Unters. gelangen folgende synthet. Prodd.: reines *Diacetin* aus wasserfreiem *Glycerin* u. Essigsäureanhydrid; *Monoacetin* aus wasserfreiem *Glycerin* u. Essigsäure; das durch Verseifung von *Triacetin* mit wss. NaOH erhaltene Gemisch von Di- u. Monoacetinen; α -Acetin nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1589 ff.; C. **1920**. III. 825 ff.) über Acetonglycerin, wobei sich bestätigte, daß zur Reinigung Vakuumdest. nicht angemessen ist infolge geringer Zers. des α -Acetins; das bei Einw. von *Monochlorhydrin* auf Alkaliacetat erhaltene Gemisch von Mono- u. Diacetin (neben wenig *Triacetin*); das aus *Glycid* mit Eg. nach ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1847; C. **1915**. II. 1237) erhaltene Monoacetin (Ausbeute etwa 15% neben viel Polyglycerid).

Die Proportionalität zwischen der Anzahl der Estergruppen u. der alkal. Zers.-Geschwindigkeit ($k_1 : k_2 : k_3 = 3 : 2 : 1$) hat sich bei 25° als nur annähernd gültig erwiesen, indem bei *Diacetinen* eine um etwa 12% höhere Verseifungsgeschwindigkeit

als bei Monoacetinen gefunden wurde. Für *Triacetin* lag sie zwischen diesen beiden. Bei anderen Temp. kann sich diese Reihenfolge der 3 Acetine möglicherweise verschieben. — Zur Erklärung derselben Zers.-Geschwindigkeit der isomeren Monoacetine



in alkal.-wss. Lsg. nimmt Vf. an, daß vielleicht ein Zwischenkörper nach Art eines Orthoacetins (wie I) der einzig reagierende in wss. Lsg. des α - u. β -Monoacetins bei Ggw. von Hydroxylionen ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 51—73. 1922. Lund, Univ.)

BEHRLE.

Anton Skrabal und Maria Zlatewa, *Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Tetracetylpentaerythrits*. Die Löslichkeit des *Tetracetylpentaerythrits* in W. von 25° wurde zu 0,027 Mol. bzw. 0,108 Äquivalenten pro l bestimmt. Für die Konstante k_a der sauren Verseifung wurde im Mittel 0,00432 gefunden. Die Äquivalentkonstante ist in groben Zügen konstant u. ist zugleich die konstante Gruppengeschwindigkeit κ der Verseifung des Acetyls aus den 4 Estern des *Pentaerythrits*. Die 4 Konstanten der Stufenverseifung sind also $k_1 = 4\kappa$, $k_2 = 3\kappa$, $k_3 = 2\kappa$ u. $k_4 = \kappa$. (Temp. 25°, verseift mit 0,05 HCl, titriert mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ u. Phenolphthalein. Zeiteinheit: Min.) Auch bei der alkal. Verseifung (mit Soda, Fixierung mit BaCl_2 nach SKRABAL u. BALTAD-SCHIEWA, Monatshefte f. Chemie 45. 95; C. 1924. II. 2743), sonst wie oben, geht die Verseifung des Acetyls aus allen 4 Estern mit derselben Gruppengeschwindigkeit κ vor sich. Letztere ist $k_4 = \kappa = 20,5$. Auf verdünnte Lauge umgerechnet (Verhältnis von κ für konz. Na_2CO_3 -Lsg. u. verd. NaOH nach Messungen an Methyl- u. Äthylacetat 1:1,3) wäre $\kappa = 26,6$. — Allgemein wird die Gruppengeschwindigkeit durch Häufung reaktionsfähiger Gruppen in der Molekel u. bei Steigerung des Säurecharakters der Esterkomponenten (Säure- u. Alkoholkomponenten) vergrößert. Der letztere Umstand macht sich besonders bei alkal. Verseifung geltend. Der Säureeinfluß bedingt auch die relative Langsamkeit der alkal. Verseifung der Esteranionen. Andererseits sinkt die Gruppengeschwindigkeit mit wachsender Raumerfüllung u. mit steigendem Symmetriegrad der verseiften Molekel. Namentlich bei den Estern der Alkohole mit ident. Gruppen (z. B. Äthylenglykol u. *Pentaerythrit*) kompensieren sich aber diese Einflüsse u. führen zu angenäherter Gleichheit der Gruppengeschwindigkeiten bzw. zu einfachem Rk.-Ablauf. Wegen der theoret. Ableitung der Tatsache, daß „Umesterungsrk.“ die Herbeiführung des letzteren nur begünstigen können, vgl. das Original. Ebenfalls im Sinne der Herbeiführung des einfachen Rk.-Ablaufes wirkt die Acylwanderung im *Triacetin* bzw. in den Estern der Alkohole mit ungleichen Gruppen überhaupt. Der theoret. Teil, auf dessen reichhaltige Bibliographie besonders verwiesen sei, ist von A. Skrabal allein bearbeitet. Die Ansicht von SMITH (vorst. Ref.), daß bei Verseifung der Monoacetine der Zwischenkörper (*Orthoacetin*) der einzig reagierende Körper sei, lehnt er ab: das *Orthoacetin* hat an der Verseifung keinen Anteil, sondern vermittelt nur den Übergang der isomeren Acetine ineinander. (Monatshefte f. Chemie 47. 39—56. Graz, Univ.)

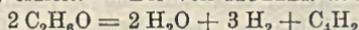
HARMS.

Anton Kailan und Josef Schroth, *Über die Veresterung der Malonsäure durch glycerinische Salzsäure*. Die Veresterungsgeschwindigkeit der *Malonsäure* in glycerin. HCl bei 25 u. 35° $\pm 0,02^\circ$ in ursprünglich wasserfreiem u. einem mit $\frac{2}{3}$ bzw. $\frac{4}{3}$ Mol. W. pro l versetzten Glycerin war stets proportional der HCl-Konz. Für 25°, Stunden u. Briggsche Logarithmen war der monomol. Geschwindigkeitskoeffizient abzuleiten nach $k_1 = c/(0,5987 + 1,557w - 0,3222w^2)$. Die Formel gilt jedenfalls für $w = 0,00$ bis 1,35 u. $c = 0,04$ —0,2, wobei w den Wassergehalt, c die ursprüngliche Konz. der HCl in g-Äquivalent/l bedeutet. Für 35° gilt unter den gleichen Voraussetzungen: $k_1 = c/(0,2490 + 0,4511w - 0,01891w^2)$ für $w = 0,03$ —1,4 u. $c = 0,04$ —0,09. Für alkoh. HCl gilt $1/k = 0,1062 + 0,3148/c - 0,01349/c^2 + (-1,646 + 1,380/c + 0,06974/c^2)w + (-0,552 + 0,9984/c + 0,04147/c^2)w^2$ nach den Verss. von KAILAN (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 706 [1913]). Die verzögernde Wrkg. des W. auf die durch

HCl katalysierte Veresterung der Malonsäure in Glycerin ist viel kleiner als in A. Bei $c = \frac{1}{6}$ u. $w = 0,03$ wird Malonsäure in A. mehr als doppelt so rasch verestert als in Glycerin, bei $w = 1,35$ nur mehr kaum $\frac{2}{3}$ so rasch, aber in beiden Fällen ist der Wassereinfluß stärker als bei den Fettsäuren u. kleiner als bei Benzoesäure. Bei $w = 0,03$ steigert die Temp.-Erhöhung von 25 auf 35° die Veresterungsgeschwindigkeit auf das 2,45-fache, bei $w = 1,35$ auf das 2,63-fache. Bei $\frac{4}{3}$ Mol. W. u. 0.1 g-Äquiv. Malonsäure wurden unabhängig von der HCl-Konz., bei 25 u. 35° 96 bzw. 95 äquivalent-%ige Veresterung gefunden. Da trotz Berücksichtigung der Wiederverseifung des Esters u. der verzögernden Wrkg. des gebildeten W. die Konstanten einen absteigenden Gang aufweisen, muß geschlossen werden, daß bei gleich großer Äquivalentkonz. die Bildungsgeschwindigkeit der Estersäure aus Malonsäure etwas größer ist als die des Neutralesters aus der erstoren. (Monatshefte f. Chemie 47. 63—81. Wien, Univ.)

HARMS.

Fritz Straus und **Leo Kollek**, *Über Diacetylen*. Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit wurden vor Erscheinen der Arbeiten von LESPIEAU u. PRÉVOST (Bull. Soc. Chim. de France*) [4] 37. 704; C. 1925. II. 1594) u. MÜLLER (Helv. chim. Acta 8. 826; C. 1926. I. 1389) erzielt. — Die von MÜLLER durch die Gleichung:



gegebene Erklärung erscheint nicht sehr wahrscheinlich. — Zur Darst. von Diacetylen aus Acetylenkupfer u. CuCl_2 wird eine Beobachtung von NOYES u. TUCKER (Amer. Chem. Journ. 19. 123; C. 97. I. 582) weiter ausgebaut. — Sehr glatt wirkt CuCl_2 schon in molekularer Menge auf die Cu-Verbb. monosubstituierter Acetylene nach der Gleichung: $2 \text{R} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{Cu} + 2 \text{CuCl}_2 = [\text{R} \cdot \text{C} : \text{C}]_2 + 2 \text{CuCl}$ ein. — Nach dem Verf. vorbehandeltes Acetylenkupfer liefert unmittelbar bei der Zers. prakt. reines Diacetylen; als einzige Verunreinigung wurde gelegentlich wenig Acetylen festgestellt (ca. 0,4%). — Die auffallend rasche Polymerisation des fl. KW-stoffes, die schon bei 0° einsetzt, ist anscheinend bei den Präparaten der Vff. langsamer als bei denen von MÜLLER (l. c.); anscheinend ist eine typ. Oberflächenwrkg. im Spiel. Neben der Kaltpolymerisation führt eine ausgesprochene Hitzepolymerisation zu fl. Polymerisaten von eigentümlichem Geruch. Monatelang unverändert haltbar ist das Diacetylen in seiner wss. Lsg. Geringer Zusatz von Alkali, auch schon Soda, leitet Polymerisation ein. — Der Geruch des Gases ist süßlich u. lauchartig. — Das Hexabromid des Diacetylens fanden Vff. stets von einer isomeren Form begleitet. Die Verss. stützen für das Hexabromid die offene Formel $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CBr} : \text{CHBr}$ bzw. $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{CHBr}_2$.

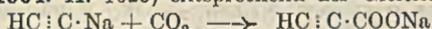
Versuche. *Acetylenkupfer* wird aus der Lsg. von Kupferchlorur in ammoniakal. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. bei Zimmertemp. gefällt, unter Verwendung von komprimiertem *Acetylen* der Gasakkumulator-A.-G.; es soll lebhaft rotbraun, nicht stumpfbraun aussehen; geringe Mengen des schwarzen *Cupriacetylids*, die etwa gegen Ende aus der etwas oxydierten Lsg. ausfallen, sind ohne Bedeutung. (Acetylenkupfer, das 5 Stdn. in 10%ig. NH_3 mit Luft oxydiert wurde, wird schwarz u. gibt bei der Zers. ausschließlich dunkle, stark O-haltige Substanzen u. keine gasförmigen Prodd.) Es wird mit 4 Moll. kryst. CuCl_2 in der doppelten Wassermenge auf dem Wasserbade oxydiert. Die dabei auftretenden Rk.-Stufen sind an der Farbe des Acetylenkupfers zu verfolgen, das sich mit 1 Mol. des Oxydationsmittels in schwarzbraun, mit 2 in tiefschwarz, mit 4 in rost- bis gelbbraun ändert. — Der rostbraune Nd. bleibt zur Nachoxydation, mit reinem W. angeteigt, entweder 4—5 Tage unter Luftzutritt stehen, oder er wird 24 Stdn. mit einem kräftigen Luftstrom behandelt. Das gelbbraune Prod. wird mit 2%ig. sd. HCl zers. u. das Rohgas über 20%ig. KOH aufzufangen. In einer Tabelle wird die Abhängigkeit der Ausbeute von den Vers.-Bedingungen gezeigt, gemessen an den

*) Im Original steht fälschlich Ann. de Chimie.

isolierten Hexabromiden. Sie wird durch nachfolgende Autoxydation stark gesteigert; vorteilhaft ist möglichst geringe Konz. der Säure bei der Zers. u. wenn bei der Zers. Substanzen, wie Cu oder SO₂, zugesetzt wurden, die B. von CuCl₂ verhindern. *Diacetylenkupfer* selbst wird von CuCl₂ weiter verändert, doch wurde noch mit 8 Moll. CuCl₂ eher eine etwas höhere Ausbeute erzielt. Das noch lufthaltige Rohgas wurde nach STEUER (Chem.-Ztg. 49. 901; C. 1926. I. 800) analysiert, weitere Reinigung erfolgte in einer Vakuumapparatur nach STOCK. Das reine *Diacetylen*, C₄H₂, bildet, mit fl. Luft verdichtet, weiße Krystallblätter; die Best. der Dampfdrucke zeigte keine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten von MÜLLER (l. c.); das aus C₂H₂ gewonnene Gas ist zweifellos reiner gewesen; F. —36° bis —35°, Sintern ab —37°; Kp.₇₆₀ 9,5—10°; fl. C₄H₂ färbt sich, längere Zeit um 0° gehalten, leicht gelblich, ohne daß der Dampfdruck sich merkbar ändert. — D. als Gas: 158,82 ccm C₄H₂ 0,3404 g (21,2°; 739 mm). D. als Fl.: D.₄ 0,7364. — n_D 1,43440; n_D 1,43862; n_B 1,44898 bei +0,8°; ber. für C₄H₂F₂ (50,036): M_α 16,49; M_D 16,67; M_B 16,99; M_B—M_α 0,502; gef. 17,71; 17,86; 18,22; 0,516. — Löslichkeit: W. α₂₅ 4,659; gesätt. NaCl-Lsg. α₂₅ 0,997; sl. in Aceton; C₄H₂ von 0° mischt sich klar mit dem gleichen Vol. Aceton von 0° u. kommt in CO₂-Aceton als weiße, asbestähnliche Krystallmasse wieder heraus; in Chlf. weniger l.; alkal. HgJ₂-KJ-Lsg. nach LEBEAU u. DAMIENS (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 557; C. 1913. I. 1229) absorbiert bei +18° u. 756 mm ihr 20-faches Vol. C₄H₂; während der Absorption bildet sich ein weißer Nd., der sich rasch schwärzt. — Der Zerfall des *Diacetylen*s beim Durchschlagen des elektr. Funkens, der im allgemeinen nach der Gleichung C₄H₂ → 4 C + H₂ erfolgt, ist von einer Vol.-Kontraktion von ca. 4,5% begleitet, da dem H₂ sich geringe Mengen KW-stoff, vermutlich CH₄, beimengen. Die Farbe des *Diacetylenkupfers* wechselt stark mit den Bedingungen bei der Fällung u. erleidet auch noch nachträglich Veränderungen. In frisch bereiteter Ilosvayscher Lsg. fällt der Nd. bei 20° zunächst braunorange u. wird in 15 bis 30 Min. blutrot in der Aufsicht, mit deutlich violettrottem Schein in der Durchsicht; bei 0° ist die Fällung ausgesprochen gelborange u. geht erst in Stdn., rascher bei 20°, in blutrot über; in ammoniakal. CuCl-Lsg. ist die Farbe zunächst unabhängig von der Temp. gelborange u. wechselt dann innerhalb 1 Stde. allmählich nach braun, nicht blutrot. In verd. ammoniakal. CuCl₂-Lsg. entsteht ein schwarzbrauner Nd., offenbar ein Acetylid des 2-wert. Cu. Die Fällungen mit AgNO₃ sind citronengelb. Aus ammoniakal. AgNO₃-Lsg. fällt auch *Acetylsilber* besonders im Anfang deutlich gelblich aus; zur Prüfung auf *Diacetylen* verwendet man deshalb besser saure bezw. alkoh. Lsgg. Mit Sublimatlsg. entsteht ein weißer, sich allmählich schwärzender Nd. — *Dijoddiacetylen*, C₄J₂, aus dem Ag-Salz mit J nach v. BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2276) oder BILTZ u. KÜPPERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4412) aus *Diacetylen* + J + unterjodiger Säure; farblose Nadelchen, aus PAe. (Kp. 30 bis 50°) bei Lichtabschluß, ist schon nach 12 Stdn. leicht gelblich; sl. in anderen Lösungsm.; F. 100°; abhängig von der Art des Erhitzens; bräunt sich vorher, beginnt 2—3° vor dem Schm. zu sintern; explodiert unmittelbar nach dem Erhitzen. Die Umwandlung unter Braunfärbung wird vom Licht beschleunigt, geht aber auch im Dunkeln vor sich. Nicht ganz frische, auch im Dunkeln gehaltene Präparate können sehr brisant explodieren; das frische Prod. zerfällt bei Berührung mit einem h. Draht in C u. J (Illustration der *Spannungstheorie* in der Vorlesung.) — *Dijoddiacetylen* gibt in 25 Tln. Ä. (absol.) + 10% ig. äth. J-Lsg. 1,1,2,3,4-Hexajodbutadien, C₄J₆ = J₂C:CJ:CJ:J₂; citronengelbe, geruchlose Nadeln, aus 10 Tln. w. Bzl. + 1/3 Vol. h. PAe.; wl. in allen Lösungsm., außer Bzl. u. Toluol; bei langsamer Krystallisation stark lichtbrechende Prismen; F. 165,5—166,5° (Zers.); verfärbt sich von 140°; beim Erhitzen über den F. J-Dämpfe. — *Diacetylentetrajodid*, C₄H₂J₄ = JHC:CJ:CJ:CHJ, aus lufthaltigem, ca. 50% ig. *Diacetylen* + 4,3% ig. J-Chlf.-Lsg. (für 4 Atome); farblose Nadeln, aus PAe., F. 58—59°; färbt sich am Licht gelblich. Wenn

Diacetylen gegenüber Br im Überschuß ist, addiert es dasselbe in organ. Lösungsm. sehr träge; erst bei $+15^{\circ}$ setzt langsam Entfärbung ein. Eine Assoziation des Diacetylens ist wenig wahrscheinlich. — *Diacetylenhexabromid*, $C_4H_2Br_6$, wird direkt aus dem Rohgas gewonnen, indem man dieses durch verd. Alkali, $CaCl_2$ u. Br in Chlf. leitet; entsteht auch aus Diacetylen, das aus seiner Cu-Verb. entwickelt war, mit Br-Chlf.; F. $183,5^{\circ}$ (korr.). Beim Kochen mit Zn-Staub u. Aceton gibt es *Butadien*, das als Tetrabromid isoliert wurde, u. eine Verb., die sich durch ihre zeisiggelbe Cu-Verb. als monosubstituiertes Acetylen erweist; enthielt wahrscheinlich O; gibt ein Bromid vom F. $36-37^{\circ}$, sl., weiße, sehr weiche Nadeln. Beide Bromide wurden auch bei Verss. isoliert, bei denen die gebildeten Acetylene nicht gesondert abgefangen wurden, oder bei denen A. statt Aceton zur Entbromung diente. — Bei allen Verss., bei denen das Rohgas nicht mit sd. Br, sondern mit Br in Chlf. absorbiert worden war, schied der A., mit dem das hochschm. Hexabromid isoliert worden war, ein niedrig sd. *Diacetylenhexabromid*, $C_4H_2Br_6$, ab; Nadeln, aus PAe., F. 114° ; ll. in allen organ. Lösungsm.; entsteht auch bei der Bromierung von reinem Diacetylen; spaltet bei der Vakuumdest. wie die hochschm. Form Br ab; wird dabei in die höher schm. Form umgelagert. — Die trockene Cu-Verb. aus *Phenylacetylen* wird mit kryst. $CuCl_2$ in W. auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei tritt schwacher Geruch nach Phenylacetylen auf u. B. von *Diphenyldiacetylen*, aus sd. CH_3OH , F. $85-87^{\circ}$; in der Kälte wirkt das $CuCl_2$ langsamer ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1664—81.) BUSCH.

Fritz Straus und Walter Voss, *Über Propiolsäure und Propiolsäureanhydrid*. Bei der Darst. von *Propiolsäure* aus der Mono-Mg-Verb. des Acetylens mit CO_2 (vgl. SALKIND u. ROSENFELD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1690; C. 1924. II. 2391) läßt sich nach Verss. von K. ILMING die Zeitdauer durch Zerteilung des Gases auf ca. die Hälfte herabdrücken. — Das Verf. von SKOSAREWSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. II. 863; C. 1904. II. 1025) entsprechend der Gleichung:



wurde zu einer brauchbaren Darst.-Methodo ausgebaut (vgl. D. R. P. 411 107; C. 1925. I. 2408). Verkohlung u. Entzündung bei der Rk. wird durch beigemengtes NaOH ausgelöst u. kann durch Verd. mit Sand vermieden werden. — Der App. zur Darst. der Propiolsäure aus *Acetylnatrium* + fl. CO_2 wird im Original beschrieben. Die Umsetzung des Acetylids erfolgt langsam; die abblasenden Gase enthalten freies Acetylen; als Nebenprod. entsteht wenig *Acetylendicarbonsäure*, $C_4H_2O_4$; aus W. u. Ä.-PAe., F. 176° (Zers.). — *Propiolsäure*, Nadeln, F. $+9^{\circ}$ (Th. in der Schm.); Kp.₁₈ 52° . — *Propiolsaures Na*, C_3HO_2Na , aus $5^{\circ}/_{10}$ ig. Äthylatlg. + Säure in absol. Ä.; silberweiße Schuppen; färbt sich rasch rosa (an der Oberfläche); verpufft bei 105° unter Flammenbildung u. hinterläßt einen grauen, voluminösen Rückstand; Vorsicht beim Einschmelzen! — Freie Propiolsäure gibt mit Cu-Lsg. nach ILOSVAY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2697) eine hellgelbe Cu-Verb., die unter CO_2 -Verlust leicht in *Acetylenkupfer* übergeht; ist frisch gefällt, farblos l. in $10^{\circ}/_{10}$ ig. NaOH u. $20^{\circ}/_{10}$ ig. NH_3 , unl. in Soda; wird von Essigsäure wieder ausgefällt; zers. Präparate geben rote, kolloidale Lsgg. — Die wss. Lsg. des propiolsauren Na bleibt mit ammoniakal. CuCl-Lsg. klar, erst Essigsäure ruft gelbe, alkaliosl. Fällung hervor. Die Säure bildet 2 Ag-Verbb. Die eine, weiß, Nadeln, aus schwach NH_3 -haltiger Lsg.; gibt beim Erwärmen über eine gelbe l. Zwischenstufe *Acetylen Silber*; ist selbst aber in NH_3 u. verd. NaOH l.; die andere, aus schwach saurer Lsg.; mehr gelblich gefärbt, zeigt diese Löslichkeit nicht mehr, geht aber auch beim Erwärmen unter CO_2 -Abgabe in Acetylen Silber über. — Die Propiolsäure ist monatelang haltbar; bleibt beim Kochen in W. oder Ä. über hoch akt. Kohle u. über Platinmohr unverändert. — Nachprüfung der Angabe von v. BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2271) ergab, daß bei dem Verss., *Propiolsäureäthylester* mit Zn u. HCl zu *Propargyläthyläther* zu reduzieren, Gemenge von *Acrylsäure*- u. *Propionsäureester* neben Cl-haltigen Prodd. entstehen. — *Dinatriumacetylen* gibt,

mit Sand gemischt, mit CO_2 (3 Wochen lang) *Acetylendicarbonsäure*. — β, β -*Diäthoxypropionsäureäthylester*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, aus Propiolsäure mit sd. absol. A. u. Kupfersulfat neben CO_2 , freiem Acetylen u. Acetylenkupfer; Kp.₂₂ 93°; riecht ähnlich dem Acetessigester. Entsteht auch aus β, β -diäthoxypropionsäurem K. — α, α -*Diäthoxypropionsäureester* riecht ganz abweichend. — Unters. der Verb. der Propiolsäure mit 1- u. 2-wertigem Cu führte zu einer neuen Bildungsweise des *Diäcetyls* (vgl. vorst. Ref.). — Propiolsäure zeigt bei der pharmakolog. Prüfung (POHL) toxikolog. Wrkgg. Das propargylsaure Na entfaltet am Warmblüter eine doppelte Wrkg.: 1. nach großen Dosen zentrale Lähmungsphänomene, Ataxie der Bewegungen, Tod; 2. nach kleineren Dosen hämorrhag. Nierenentzündung. Die Propiolsäure tritt partiell unverändert in den Harn über; Übergang in Oxalsäure findet nicht statt. — *Acrylsäure* ist wirkungslos. — *Propiolsäureanhydrid*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3 = (\text{H} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO})_2\text{O}$, aus propiolsäurem Na unter Ä. + Thionylchlorid; Kp.₁₆ 56°; D.²¹ 1,1432; $n_D^{23,4} = 1,4358$; ll. in organ. Lösungsm. außer PAe. Mol.-Refr. ber. für $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{O} < \text{C} = \text{C} >)$ 27,495; gef. 27,956; l. in W., zeigt unter $1/10$ -n. Lauge eigentümliche Oberflächengestaltung zu runden Tropfen, die sich erst innerhalb einiger Stdn. lösen; verändert sich auch im Dunklen, schon nach wenigen Stdn. Bei Verwendung von altem Na-Salz oder unreinem SOCl_2 erfolgt Zers. zu einer kohligem M. von widerwärtigem Geruch. Riecht selbst widerwärtig, stechend; brennt bei Berühren mit einer Flamme lebhaft ab. — Gibt mit NH_3 das *Propiolsäureamid*; weiße Nadelchen, aus Ä., F. 60,5—61°; NH_4 -Salz der Säure, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$, weiße Nadeln, F. 135° unter Zers. in NH_3 , CO_2 u. Acetylen (ab 130° Gelbfärbung). — *Propiolsäureanilid*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}$, aus dem Anhydrid + Anilin in Ä.; farblose Nadeln, ll. in organ. Lösungsm.; F. 86 bis 87° (Gelbfärbung); Cu-Verb. ist gelb. Daneben entsteht das Anilinsalz der Säure $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$, weiße Krystalle, aus A., F. 71—72° unter Zers. in Anilin, CO_2 u. Acetylen. — *Phenetidinsalz der Säure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, aus A. wasserfrei, F. 117° (Zers.). — *Propiolsäure-p-phenetidid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, Nadeln, aus W., F. 99—100,5°. — Der *Propiolsäureäthylester* lagert Diäthylamin, Piperidin u. Anilin an die C-Bindung an zu Abkömmlingen der β -*Aminoacrylsäure*. — β -*Diäthylaminoester*, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; Kp.₁₈ 129—130°; Kp._{0,15} 90—91°; riecht angenehm; viscoses, stark lichtbrechendes Öl; bräunt sich bald. — β -*Piperidinoester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, Kp.₁₄ 152°; Kp._{0,3} 115—116°. — Der β -*Anilinoester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, bildet 2 isomere Formen: weiße Nadeln, aus Bzl., F. 114—114,5°; aus A. erhält man diese Nadeln nur beim Abschrecken mit Eis; bald beginnt eine Umwandlung in die gelbe Form; diese entsteht direkt bei normalem Abkühlen der h. Lsg. in A.; gelbe Tafeln, F. 116°, klar bei 119°, sintert von 114° ab. Beide Formen wurden auch an einem aus Natriumformylessigester dargestellten Präparat festgestellt. Sie verlieren beide in w. Bzl. oder w. A. Anilin; trockene HCl spaltet in Anilinchlorhydrat u. einen amorphen, gelben Körper. — Die Anilide der Propiolsäure zeigten bei der pharmakolog. Unters. keine besonderen Effekte des Propiolsäurerestes. Das *Dianilid der Diäcetylendicarbonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, verursachte eitrige Entzündungen, besonders des Zahnfleisches. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1681—91. Berlin, Handels-Hochsch.; Breslau, Techn. Hochsch.)

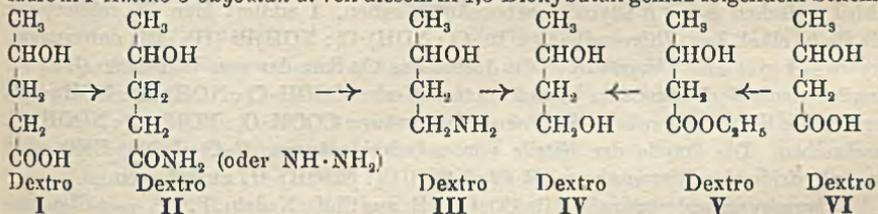
BUSCH.

F. Raschig und W. Prahl, *Über das angebliche oxymethansulfonsäure Kalium von Max Müller*. (Vgl. S. 1258.) Vff. sind inzwischen in den Besitz des Originalpräparates von MAX MÜLLER (1873) gelangt, das aus großen Krystallen bestand u. angeblich *oxymethansulfonsäures Kalium* sein sollte. Dem K-Gehalt nach konnte auch dieses Salz oder methylschwefelsäures K vorliegen. Es wurde jedoch erstens von h. HCl nicht gespalten, u. zweitens ergab eine CH-Best., daß das Atomverhältnis K : C nicht 1 : 1, sondern 2 : 3 ist, u. daß außer $2\text{SO}_3\text{K}$ -Gruppen noch ein O-Atom vorhanden ist. Dieses letztere gehört einer CO-Gruppe an, da das Salz sich mit 1 Mol. Hydrazin umsetzte. Es lag demnach ein *acetondisulfonsäures Kalium*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_7\text{S}_2\text{K}_2$, vor. — Vff.

haben daraufhin versucht, dieses Salz nach MÜLLERS Angaben darzustellen. Aceton allein oder + CH₃OH wurde mit H₂SO₄ vermischt u. unter starker Kühlung Oleum zugetropft oder SO₃ hineindest. Stieg die Temp. nicht über 20°, so entstand *Acetontrisulfonsäure*. Setzte man nach Zugabe des SO₃ das Gemisch der Zimmertemp. aus, so daß die Temp. auf 40—60° stieg, so entstand hauptsächlich die noch unbekannt *Aceton-tetrasulfonsäure* u. etwas *Methandisulfonsäure*. Acetondisulfonsäure wurde unter keinen Bedingungen erhalten. Es zeigte sich nun, daß die Aceton-tetrasulfonsäure mit der „Oxymethandisulfonsäure“ MÜLLERS, welche angeblich aus CH₃OH u. SO₃ entstehen soll, ident. ist. Das *K-Salz* bildet konzentrierte, gruppierte, in W. zwl. Nadeln, das *Ba-Salz* fast unl. Nadeln. — Acetondisulfonsäure wurde wie folgt dargestellt: Aceton in Ggw. von CaCO₃ chlorieren, symm. u. asymm. Dichloraceton durch Fraktionierung trennen, ersteres mit 2,12 Moll. 2,5-n. K₂SO₃-Lsg. schütteln, Salz aus W. umkrystallisieren. Das erhaltene *symm. acetondisulfonsäure Kalium* war ident. mit dem Originalpräparat MÜLLERS u. zeichnet sich wie dieses durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit (B. großer rhomb. Krystalle) aus. [Krystallograph. Unters. beider Salze durch Emil Ernst.] MÜLLER hat offenbar mit acetonhaltigem CH₃OH gearbeitet, jedoch bleibt noch aufzuklären, wie er gerade zur Acetondisulfonsäure gelangt ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2025—28.)

LINDENBAUM.

P. A. Levene und **H. L. Haller**, *Die Konfigurationsverwandtschaften von 2-Oxy-, 3-Oxy- und 4-Oxysäuren*. Nachdem früher (vgl. S. 1125) die Beziehungen zwischen Milchsäure u. β-Oxybuttersäure geklärt waren, wurden jetzt diejenigen zwischen 3-Oxybuttersäure u. 4-Oxyvaleriansäure untersucht, wobei die zu erwartenden Zwischenprod. auch zur Synthese opt. akt. sek. Alkohole Gelegenheit boten. Die Verknüpfung der beiden genannten Oxysäuren sollte möglich sein einerseits durch Red. von β-Oxybuttersäure zu 1,3-Dioxybutan, andererseits durch Verwandlung von 4-Oxyvaleriansäure in 1-Amino-3-oxybutan u. von diesem in 1,3-Dioxybutan gemäß folgendem Schema:



Die Rk. V. → IV. wurde durch Red. des Esters mit Na in Eg. gemäß den Angaben von LEVENE u. TAYLOR (Journ. Biol. Chem. 35. 281; C. 1919. I. 349) bewirkt mit ziemlich geringer Ausbeute; das aus der Dextrooxysäure gewonnene Glykol (IV.) war nicht ganz rein, rechtsdrehend, für das Rohprod. $[\alpha]_D^{20} = +7,5^\circ$. — Für die Rk. I. → IV. mußte zunächst *d,l-4-Oxyvaleriansäure* gespalten werden, was über das Cinchonidinsalz gelang. Aus der benutzten rechtsdrehenden Säure, $[\alpha]_D^{20} = +10,0^\circ$, wurde das Amin (III.) sowohl nach der Methode von CURTIUS-HOFMANN, als auch nach derjenigen von HOFMANN gewonnen; im 1. Falle wurde es schneller u. mit besserer Ausbeute, aber nur mit $[\alpha]_D^{20} = +1^\circ$ erhalten, im 2. Falle nur zu 16%, aber mit $[\alpha]_D^{20} = +13,3^\circ$. Aus dem HCl-Salz von III. resultierte mit N₂O₃ IV. von $[\alpha]_D^{20} = \text{ca. } +2,5^\circ$. Es kann somit Rechts-4-oxyvaleriansäure als konfigurationsverwandt mit Rechts-3-oxybuttersäure, demgemäß auch mit Rechtsmilchsäure gelten. Diese 3 danach zur 1-Reihe gehörenden Säuren haben sämtlich in freiem Zustande stärkere Rechtsdrehung als in ihren Metallsalzen. Die Umwandlung III. → IV. muß aber sicherheitshalber noch in größerem Maßstabe wiederholt werden.

Versuchsteil. *Rechts-n-3-oxybuttersäure* (VI.), aus den Mutterlaugen von der Spaltung der *d,l-Säure* mittels Chinins gewonnen, hatte $[\alpha]_D^{22} = +10,3^\circ$ (in W., 6,1%). *Methylester* (V.), mit 3%/ig. methylalkoh. HCl in der Kälte, $K_{p,17} 71-73^\circ$,

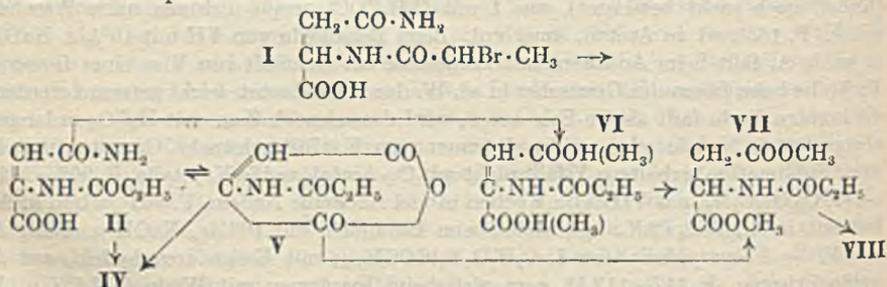
$[\alpha]_D^{22} = +8,6^\circ$ (ohne Lösungsm.). — *Rechts-1,3-dioxybutan* (IV., vgl. oben), $C_4H_{10}O_2$, $Kp_{-0,8}$ 60—65°, $[\alpha]_D^{22} = +7,5^\circ$ (in absol. A., 10%/o). — *Rechts- β -butylendiphenylid-carbamal*, $C_{18}H_{20}O_4N_4$, aus dem vorigen mit 3 Teilen C_6H_5NCNS , Krystalle (aus 70%/oig. A.), F. 115—116°, $[\alpha]_D^{22} = +20^\circ$ (in absol. A., 1,9%/o). — γ -*Valerolacton*, $C_5H_8O_2$, aus Lävulinsäure nach LOSANITSCH (Monatshefte f. Chemie **35**: 303; C. 1914. I. 2158) hergestellt, Kp_{-10} 82—86°. — *Rechts-n-4-oxyvaleriansäure*, $[\alpha]_D^{22} = +14^\circ$ (in W., 7,36%/o). Bildet außer mit dem zur Spaltung geeignetsten *Cinchonidin* auch Salze mit *Brucin*, *Chinin*, *Strychnin*, nicht mit *Morphin*. *Na-Salz*, $[\alpha]_D^{22} = +2,7^\circ$ (in W., 27,4%/o). — *Links-Valerolacton*, aus der Rechtssäure bei Erhitzen mit 10%/oig. H_2SO_4 , Kp_{-8} 78—80°, $[\alpha]_D^{22} = -20,1^\circ$ (ohne Lösungsm.). — *Hydrazid der Rechts-n-4-oxyvaleriansäure*, $C_5H_{12}O_2N_2$, aus dem vorigen durch Hydrazinhydrat, F. 71,5—72,5° (aus absol. A. krystallisiert), $[\alpha]_D^{22} = +11,6^\circ$ (in absol. A., 3,7%/o). — *s. Di-(links-n-3-oxybutyl)-harnstoff*, $C_8H_{20}O_3N_2$, F. 95—96°, $[\alpha]_D = -37,3^\circ$ (in absol. A., 4,02%/o). — *Rechts-3-oxybutylamin*, $C_4H_{11}ON$ (III.), aus dem vorigen, *HCl-Salz*, $[\alpha]_D^{22} = +1,0^\circ$ (in W., 34%/o). *Pt-Salz*, $C_8H_{22}O_2N_2PtCl_4 \cdot 2HCl$, F. 208° (aus absol. A.). — Aus dem Pt-Salz der aus dem folgenden Amid erhaltenen Verb., F. ebenfalls 208°, wurde das HCl-Salz von $[\alpha]_D^{22} = +13,3^\circ$ (in W., 6,4%/o) erhalten. — *Rechts-n-4-oxyvalerylamid*, $C_5H_{11}O_2N$, F. 56°, $[\alpha]_D^{22} = +9,4^\circ$ (in absol. A., 2,02%/o). (Journ. Biol. Chem. **69**: 165—73. New York, ROCKEFELLER-Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

G. Pozzio und I. de Paolini, *Untersuchungen über die Dioxime*. XXIX. (XXVIII. vgl. Gazz. chim. ital **55**: 698; C. 1926. I. 950.) Die von WIELAND, SEMPER u. GMELIN (LIEBIGS Ann. **367**: 52 [1909]) hergestellte u. als Furoxanmonocarbonsäure beschriebene Verb. $COOH(C_2N_2O_2H)$ erhielten Vff. auch durch Einw. von N_2O_4 auf α -*Glyoxim-carbonsäure*, $COOH(C:NOH) \cdot C:(NOH) \cdot H$, u. schreiben ihr die Formel I eines *Nitril-oxyds der Oximinomalonsäure* zu. β -*Glyoximcarbonsäure* reagiert nicht mit N_2O_4 , worin Vff. eine Bestätigung ihrer Anschauungen über den konstitutionellen Unterschied zwischen α - u. β -*Glyoximcarbonsäuren* sehen. I addiert kein W., bildet aber mit Br in alkal. Lsg. *Dibromglyoxim*, $Br \cdot C:(NOH) \cdot C:(NOH)Br$ (II). Die natronalkal. Lsg. von I gibt mit Essigsäure u. Cu-Acetat das Cu-Salz der von WIELAND (l. c.) als *Isonitrosomalonydroxamsäure* bezeichneten Verb. $COOH \cdot C:(NOH) \cdot C:(NOH) \cdot OH$, der Vff. die Konstitutionsformel III einer Nitronsäure, $COOH \cdot C:(NOH) \cdot C:(NOOH) \cdot H$ zuschreiben. Die Oxyde der Nitrile von α -*Oximinosauren*, $R \cdot C:(NOH) \cdot CNO$, sind als Anhydride der Nitronsauren, $R \cdot C:(NOH) \cdot C:(NOOH) \cdot H$, aufzufassen.

Dibrombrenztraubensäure, $CHBr_2CO \cdot COOH$, aus Chlf., Nadeln, F. 93°. — α -*Glyoxim-carbonsäures Na-Trihydrat*, $COONa \cdot C:(NOH) \cdot C:(NOH) \cdot H \cdot 3H_2O$, aus vorst. Verb. mit Na_2CO_3 u. $NH_2OH \cdot HCl$, große Krystalle. — *Freie Säure*, $COOH \cdot C:(NOH) \cdot C:(NOH) \cdot H$ (IV), weiße Nadeln, F. 143° unter Bräunung u. Zers. — β -*Glyoximcarbonsäure*, aus trocken-äth. Lsg. der α -Säure mit äth. Lsg. von HCl, F. 185° unter Zers. — Während IV mit Br u. Cl sehr leicht Dibrom- u. Dichlorderivv. gibt, bildet das Peroxyd der Säure keine Halogenderivv., worin ein weiterer Beweis für die von Vff. angenommene Konst. von I zu erblicken ist. *Dichlorglyoxim*, $C_2H_2O_2N_2Cl_2$ (V), mit Cl_2 aus wss. Lsg. des Na-Salzes der α -*Glyoximcarbonsäure* unter B. von CO_2 , krystallin. Pulver, F. 206 unter Sublimation. — *Dibromglyoxim*, $C_2H_2O_2N_2Br_2$ (II), aus Ä. u. PAc., Blättchen F. 216° unter Zers., l. in Ä., fast unl. in Bzl., Chlf., Lg., wl. in W. — *Diphenylaminoglyoxim*, $(C_6H_5 \cdot NH \cdot C:(NOH))_2$, aus vorst. Verb. mit $C_6H_5NH_2$, aus wss. A., gelbliche Prismen, F. 218°. — *Diacetylderiv.*, $(Br \cdot C:(NOCOCH_3))_2$, aus A. Prismen, F. 163° mit leichter Rötung, unl. in W., swl. in k. Ä., Lg., wl. in Ä., Bzl., Chlf. — I, $C_3H_2O_4N_2$, aus 20%/oig. Lsg. von IV mit N_2O_4 , weiße Krystalle, F. 118°. — Bei Anwendung einer trocken-äth. Lsg. von IV verwandelt sich ein Teil davon in die β -Form u. reagiert nicht mit N_2O_4 unter B. von I. — Weitere Bildungsweisen von I (mit geringeren Ausbeuten): aus Na-Salz von IV mit 7-n. HNO_3 bei 0°, mit 4-n. HNO_3 bei 0° u. mit 4-n. HNO_3 bei gewöhnlicher Temp.: im letzten Falle entsteht wahrscheinlich über

konst. als Dihydrat, ist irreversibel unl. in W., verd. CH_3COOH u. Ni-Acetat. — *Na-Diphenylhydroxyglyoximnickeloat*, $(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4\text{Ni})\text{Na}_2$, aus I mit NaOH, Ni-Acetat u. NaCl, orangerote Blättchen, wird bei 100° wasserfrei u. hellgelb, l. in W., unl. in organ. Lösungsm. — *K-Salz*, $(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4\text{Ni})\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus CH_3OH rote Blättchen, nach Trocknen an der Luft Monohydrat. — NH_4 -Salz, $(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4\text{Ni})(\text{NH}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, orangerote Krystalle (Polyhydrat), die an der Luft in das Tetrahydrat übergehen. (Gazz. chim. ital. 56. 256—64. Turin, Univ.) LEHMANN.

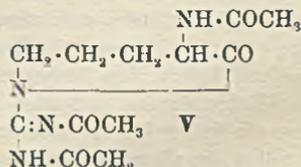
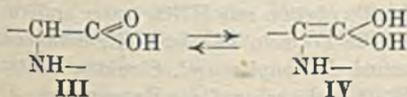
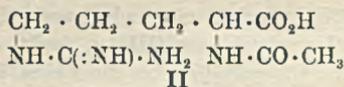
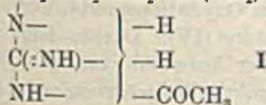
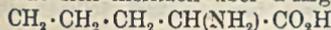
Max Bergmann, Erich Kann und Arthur Miekeley, Über Dehydrierung des Asparagins und seine Verwandlung in Brenztraubensäure. 11. Mitt. über Umlagerungen peptidähnlicher Stoffe. (10. vgl. S. 568.) Beim Schütteln von α -Brompropionyl-l-asparagin (I) mit Acetylchlorid u. Behandeln des halogenhaltigen Umwandlungsprod. mit W. entsteht das Halbamid der Propionylaminomalein- (bezw. -fumar-) säure (II). — 1. Beim Erwärmen des Halbamids mit W. bildet sich unter Hydrolyse der Amidbindung das saure NH_4 -Salz der Dicarbonsäure (entsprechend VI), das mit Diazomethan (unter NH_3 -Abspaltung) den ungesätt. Dimethylester (entspr. VI) liefert; dieser bindet 2 Atome H zum Dihydroester (VII), der sich zu d,l-Asparaginsäure (VIII) u. Propionsäure aufspalten läßt. Da auch das obige NH_4 -Salz nach der Hydrierung sich direkt in Asparaginsäure verwandeln läßt, dürfte Formel II schon weitgehend sichergestellt sein; es ist unbestimmt, ob u. in welcher Menge das Amid im tautomeren Zustand eines Propionyliminobernsteinsäurederiv. zugegen ist. — 2. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid geht II in ein anhydr. Prod. der Formel V (es kommen auch noch Azlactonstrukturen dafür in Frage) über, das einerseits mit NH_3 die Verb. II, andererseits nach Hydratation, Hydrierung u. Veresterung den Dimethylester VII bildet. Auch diese Reaktionsfolge bestätigt die Struktur von II. — 3. Erwärmt man II mit HCl oder H_2SO_4 , so erhält man Brenztraubensäure (IV); kürzt man die Säurewrkg. stark ab u. behandelt mit Phenylhydrazin, so bekommt man 1-Phenylpyrazolon-(5)-carbonsäure-(3), die ihre Entstehung wohl der intermediären B. von Oxalessigsäure verdankt. Auch V u. VI verhalten sich entsprechend. — Man darf annehmen, daß der Stoffwechsel der Lebewesen einen ähnlichen Reaktionsverlauf nimmt, um von der Asparaginsäure zur IV oder auch nur zu anderen Aminosäuren zu gelangen. Der erste Schritt dieses Aminosäureabbaues besteht in einer Dehydrierung (im Sinne der Theorie WIELANDS), bei der kein elementarer O_2 mitwirkt u., wenigstens im Endeffekt, eine O-freie Halogenalkylgruppe als H-Acceptor dient. Die Einführung der Acceptorgruppe (Halogenacyl) genügt nicht zur Dismutation; sie erfolgt erst nach der durch Ringbildung hervorgerufenen Strukturänderung, welche erst den H₂ im Aminosäureteil u. die beteiligten Atome des Acceptorteils aktiviert.



Versuche. α -Brompropionyl-l-asparagin (1,2-Brompropionylaminobernsteinsäure-[4]-säure-[I], $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ (I). Man vermischt langsam lsgg. von Asparagin u. α -Brompropionylbromid in NaOH bei 18° , säuert mit HCl an u. engt im Vakuum ein; aus W., prismat. Nadeln, F. 158 — 159° (unkorr.) unter Aufschäumen. — Halbamid der Propionylaminomalein- (bezw. -fumar-) säure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ (II). Schütteln von I mit

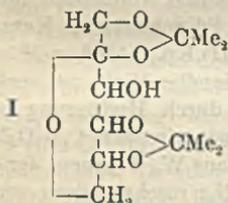
Acetylchlorid (3 Tage, Zimmertemp.), Zersetzen des schließlich abgeschiedenen Zwischenprod. mit Aceton-W.: nach vorübergehender Lsg. fallen farblose Nadelchen, aus A. F. 180—181°. — Mit Diazomethan: *Propionylamidomaleinimid* (?), $C_7H_8O_3N_2$, Prismen, F. 174—175°. — Kurzes Erhitzen von II mit W. auf dem sd. Wasserbad liefert eine Lsg., aus der beim Eindampfen (Vakuum) das saure Ammonsalz, $C_7H_{12}O_5N_2$, gewonnen wird; aus A., F. 141° (unkorr.). — *Anhydrid der Säure*, $C_7H_7O_3N$ (V). Erwärmen von II mit Acetanhydrid (15 Min., 100°); sobald Lsg. eingetreten, verdampft man u. destilliert bei 1 mm: zunächst geht Acetamid über, dann bei 145—160° das Anhydrid als Sirup; aus der Lsg. in Essigäther durch PAe. Nadeln, aus CCl_4 , Sintern ab 105°, F. 107° (unkorr.). Auch aus II durch H_2SO_4 gewinnbar. Mit NH_3 erhält man in geringer Ausbeute II zurück. — *Dimethylester*, $C_9H_{13}O_5N$ (entspr. VI), aus dem sauren Ammonsalz mit Diazomethan, Sirup, Kp_1 130°. Daraus durch Hydrierung mit Pd-Schwarz als Katalysator: *Propionyl-d,l-asparaginsäuredimethylester*, $C_9H_{15}O_5N$ (VII), $Kp_{1,5}$ 150°, $n_D^{18} = 1,4592$, krystallisiert beim Stehen: Nadelchen, F. 46—48°. Dieselbe Verb. ist auch aus dem sauren Ammonsalz der Propionylaminomaleinsäure durch Hydrierung u. Methylierung mit Diazomethan u. aus V darstellbar. — *d,l-Asparaginsäure*, $C_4H_7O_4N$ (VIII), Kochen von VII mit HCl, Entfernen des Cl mit Ag_2CO_3 ; aus W., Prismen, Zers. bei ca. 270°. — *1-Phenylpyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)*, $C_{10}H_8O_3N_2$; rasches Lösen von II in HCl in der Wärme, sofortiges Abkühlen, versetzen mit Phenylhydrazin; aus verd. A., Prismen, Zers. bei 260°. Bei längerem Kochen mit HCl entsteht *Brenztraubensäure*, in Substanz u. in Form des *Phenylhydrazons*, $C_9H_{10}O_2N_2$, F. 192° (korr.), erhalten. (LIEBIGS Ann. 449. 135—45. Dresden, Kaiser Wilhelm-Inst. für Lederforsch.) W. Wo.

Max Bergmann und Hans Köster, *Über Arginin und seine Umwandlung in Ornithin*. 12. Mitt. über Umlagerungen peptidähnlicher Stoffe. (11. vgl. vorst. Ref.) Beim Behandeln von *d-Arginin* mit Essigsäureanhydrid bei Zimmertemp. (3 Stdn. Schütteln) u. dann mit W. entsteht in 90% Ausbeute ein *d,l-Monoacetylarginin*, $C_8H_{16}O_3N_4$, $2 H_2O$ (I oder II). Hat getrocknet bei raschem Erhitzen im Capillarrohr F. gegen 266° (korr., Gasentw.). Acetylspaltung mit 2-n. HCl ergab *d,l-Arginin*, welche letzteres mit dieser Methode bequem aus *d-Arginin* gewonnen werden kann. Die leichte Racemisierung erklärt sich vielleicht durch die vorübergehende Tautomerisierung der charakterist. Aminocarbonsäuregruppe (III \rightleftharpoons IV). — Kochen von *d-Arginin* mit viel $(CH_3CO)_2O$ liefert *d,l-Triacetylhydroarginin*, $C_{12}H_{18}O_4N_4$ (V), aus Essigsäureanhydrid mittels Ä. F. 164° (korr.). Wird schon durch k. W. aufgespalten zu *N,N'-Diacetyltharnstoff*, $C_5H_8O_2N_2$, F. 152—153°, u. *d,l- β -Acetylaminoo-piperidon* (*d,l-Acetylhydroornithin*), $C_7H_{12}O_2N_2$, aus Chlf. mit viel Ä. Nadeln F. 187—188° (korr.). Letzteres entsteht auch aus V mit sd. absol. A., es liefert mit n. Salzsäure 4 Stdn. gekocht u. nach SCHOTTEN-BAUMANN benzoiliert *d,l-Ornithursäure*, $C_{15}H_{20}O_4N_2$, F. 187° (korr.). Gelegentlich wurde auch das bei der Spaltung gebildete *d,l-Ornithin* als *Dipikrat*, $C_{17}H_{18}O_{16}N_8$, F. 199° (korr. 203°), identifiziert. Es läßt sich hiernach über *d-Arginin* *d,l-Ornithin* ohne besondere Mühe gewinnen.



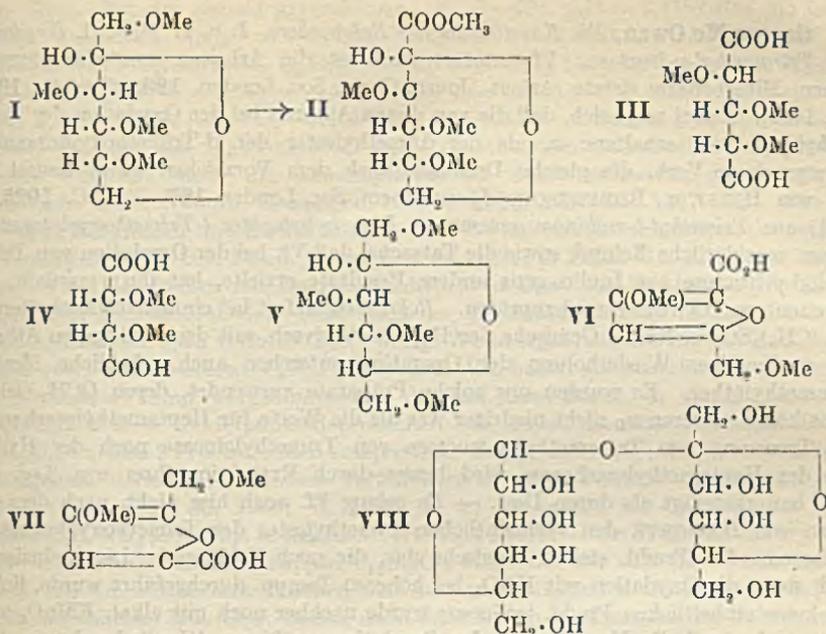
J. Leibowitz, *Die Entwicklung der Zuckerchemie in den letzten zwei Jahren.* (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 1143—48. 1240—48. Berlin.) RAECKE.

Charles Frederick Allpress, *Die Umwandlung der Mono-methyl-fructose in Derivate der γ -Fructose.* Vf. hat die aus dem Methyläther der α -Diacetonfructose erhaltliche Methylfructose, die als ein Deriv. der n. Fructose zu betrachten ist, in ein Methyl- γ -methylfructosid übergeführt u. schließt daraus, daß die Methyläthergruppe nicht am C-Atom 6 stehen kann. Der α -Diacetonfructose wird daher Formel I zugeschrieben unter Berücksichtigung der Beobachtung von IRVINE, wonach die Osazone der von den Diacetonderiv. abgeleiteten Monomethylglucose u. -fructose ident. sind. Der n. Fructose erteilt Vf. demgemäß die amylenoxyd. Struktur.



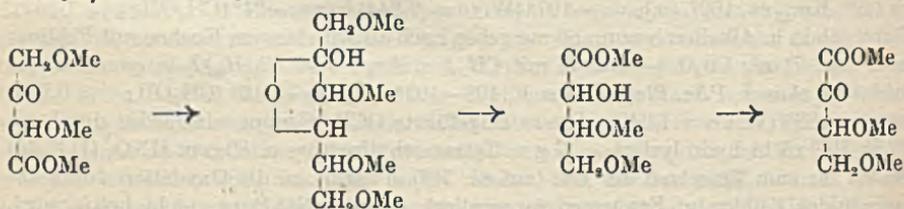
Versuche. n. Monomethylmethylfructosid, $\text{C}_3\text{H}_{16}\text{O}_6$, wurde einmal zufällig bei der Kondensation der 3-Methylfructose mit k., HCl-haltigem CH_3OH erhalten. Das sirupöse Prod. erstarrte nach mehreren Extraktionen mit Ä. u. Essigester zu großen Tetraedern vom F. 143° u. $[\alpha]_D = -36,4^\circ$ (A.; c = 1,1). — Wird 3-Methylfructose mit k., 0,5% HCl enthaltenden CH_3OH behandelt, so steigt $[\alpha]_D$ von $-29,5^\circ$ auf den konstanten Wert $+35,4^\circ$ in 40 Min. Der resultierende Sirup besteht aus Monomethyl- γ -methylfructosid, was durch Methylierung zum Tetramethyl- γ -methylfructosid mittels Ag_2O u. CH_3J nachgewiesen wird. Der Tetramethyläther zeigte $K_{p,0,03} 93-94^\circ$, $n_D = 1,4468$, $[\alpha]_D = +13,7^\circ$ (A.) bzw. $+15,0^\circ$ (CH_3OH). Die zu niedrige Drehung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß ein Gemisch der α - u. β -Form vorliegt, denn durch 2-std. Erhitzen mit 0,5% HCl enthaltendem CH_3OH auf 100° wurde der Gleichgewichtswert $+36,0^\circ$ erreicht. Die Hydrolyse ergab denn auch Tetramethyl- γ -fructose mit $n_D = 1,4520$ u. $[\alpha]_D = +24,3^\circ$ (W.; c = 0,8). (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1720—22. Manchester, Univ.) OHLE.

Walter Norman Haworth und **Edmund Langley Hirst**, *Die Struktur der Fructose, γ -Fructose und Saccharose.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **123**. 294; C. **1923**. III. 1002 u. vorst. Ref.) Die Widersprüche, die sich aus der vorliegenden Literatur bzgl. der Konst. der n. Fructose u. ihrer γ -Form ergeben, haben Vff. veranlaßt, die Struktur der n. Tetramethyl-d-fructose u. der Tetramethyl- γ -d-fructose einer eingehenden Nachprüfung zu unterziehen. Die Oxydation der n. Tetramethylfructose mit HNO_3 nach den Angaben von IRVINE u. PATTERSON (Journ. Chem. Soc. London **121**. 2146; C. **1923**. III. 741) führte nicht, wie jene Forscher angaben, zu einer Oxydimethoxyglutarsäure, sondern zu einer Säure $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_7$, die einen kristallisierten Methyl ester liefert. Er entspricht dem von IRVINE u. PATTERSON angeführten Äthylester vom F. $86-87^\circ$ u. besitzt die Konst. II, da er Fehlingsche Lsg. stark reduziert u. leicht vollständig zu einer nicht mehr reduzierenden Substanz methyliert werden kann. Führt man dagegen die Oxydation der n. Tetramethylfructose nach dem bei den Tetramethylglucosen erprobten Verf. aus (vgl. Journ. Chem. Soc. London **1926**. 350; C. **1926**. I. 3025), so erhält man neben andern, nicht identifizierten Oxydationsprodd. d-Arabortrimethoxyglutarsäure (III) u. inakt. Dimethoxybernsteinsäure (IV). Daraus folgt für die n. Tetramethylfructose die Konst. I, im Gegensatz zu der Annahme von IRVINE u. PATTERSON, die Formel V dafür diskutierten. Diese Struktur ist jetzt vielmehr der Tetramethyl- γ -fructose zuzuschreiben. Diese Auffassung erhält dadurch eine neue Stütze, daß die Tetramethyl- γ -fructose bei der Oxydation mit HNO_3 unter andern ein Furanderiv. liefert, dem höchstwahrscheinlich die Formeln VI oder VII zukommen. — Vff. schließen daraus, daß auch die n. Fructose die amylenoxyd. Struktur besitzt, u. dehnen die früher für die Aldosen aufgestellte Regel auch auf die Ketosen aus. Demnach sollen also alle n. Zucker eine 1,5-O-Brücke besitzen. Für den Rohrzucker ergibt sich mithin die Konst. VIII.



Versuche. *Dimethylester der inakt. Dimethoxybernsteinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$, aus *meso*-Weinsäureester mit CH_3J u. Ag_2O (Zusatz des Ag_2O in kleinen Portionen unter Schütteln u. Kühlen, da sonst Oxydation), aus Ä. + PAe. Platten vom F. 67—68°. — *Diamid*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, aus CH_3OH rektanguläre Prismen vom F. 245—246° (Zers.). — 5,5 g n. Tetramethylfructose werden nach den Angaben von IRVINE u. PATTERSON mit 75 ccm HNO_3 (D. 1,2) oxydiert u. das Gemisch der Rk.-Prod. nach HIRST mit CH_3OH verestert. Ein Teil des Sirups krystallisierte. Die in Ä. + PAe. unl. Krystalle wurden abgetrennt (2,2 g) u. der aus der Mutterlauge anfallende Sirup destilliert, Kp_{10} 150—160°, n_D des Destillats 1,4490. Es ist ein kompliziertes Gemisch, das beim Stehen noch etwas derselben krystallisierten Substanz absetzt. Die Krystalle bestehen aus dem *Methylester der Säure* $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_7$ (II), aus PAe. rektanguläre Platten vom F. 119 bis 120°, Kp_{12} ca. 160°, $[\alpha]_D = -107^\circ$ (W.; $c = 0,844$) bzw. -94° (CH_3OH ; $c = 1,342$). Färbt sich in h. Alkalien braun. 60 mg geben nach 10 Min. langem Kochen mit Fehling'scher Lsg. 71 mg Cu_2O . — Aus II mit CH_3J u. Ag_2O Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_7$ in quantitativer Ausbeute. Aus Ä.-PAe. Platten vom F. 102—103°, $[\alpha]_D = -116^\circ$ (CH_3OH ; $c = 0,700$) bzw. -129° (W.; $c = 1,040$). Die so eingeführte OCH_3 -Gruppe wird selbst durch sd. 5%ig. HCl nicht hydrolysiert. — 7 g n. Tetramethylfructose u. 50 ccm HNO_3 (D. 1,42) werden bis zum Einsetzen der Rk. (auf ca. 70°) erwärmt, u. die Oxydation durch abwechselndes Kühlen u. Erwärmen so reguliert, daß die NO -Entw. nicht heftig wird. Schließlich wird 1 Stde. auf 90° erhitzt. Das esterifizierte Rk.-Prod. schied 0,9 g der Verb. II vom F. 119—120° ab. Der sirupöse Anteil lieferte bei der Dest. 2 Fraktionen: a) 2,8 g vom Kp_{10} 135—140°, $n_D^{18} = 1,4370$ u. b) 1,35 g vom Kp_{10} 145—160°, $n_D^{18} = 1,4488$. Aus dieser Fraktion krystallisierten noch geringe Mengen von II. Oxalsäure war nicht in beachtenswerter Menge entstanden. Fraktion a) besteht aus einem Gemisch nahezu gleicher Teile der *Methylester* von *inakt. Dimethoxybernsteinsäure* (IV) u. *d-Arabortrimethoxyglutarsäure* (III). $[\alpha]_D = -26^\circ$ (CH_3OH ; $c = 1,142$), bzw. -28° (W.; $c = 1,768$). Die Trennung u. Identifizierung geschieht über die Amide, wobei jedoch des öfteren die Abtrennung des Amids von IV nicht gelang. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1858—68. Edgbaston, Univ. u. Newcastle on Tyne, Univ.) OH.

George Mc Owan, *Die Konstitution des Rohrzuckers*. I. u. II. Mitt. I. Oxydation der Tetramethyl- γ -fructose. Vf. erörtert zunächst die Arbeiten von HAWORTH u. seinen Mitarbeitern (letzte Arbeit Journ. Chem. Soc. London 123. 294; C. 1923. III. 1002). Dabei zeigt sich, daß die von diesen Autoren bei der Oxydation der Tetramethyl- γ -fructose erhaltene u. als der Dimethylester der d-Trimethoxyglutarsäure angesprochene Verb. die gleiche Drehung (auch dem Vorzeichen nach) besitzt wie der von HIRST u. ROBERTSON (Journ. Chem. Soc. London 127. 358; C. 1925. I. 2371) aus Trimethyl-l-arabinose gewonnene Dimethylester der l-Trimethoxyglutarsäure. Dieser unerklärliche Befund, sowie die Tatsache, daß Vf. bei der Oxydation von Tetramethyl- γ -fructose aus Inulin ganz andere Resultate erzielte, hat ihn veranlaßt, die Arbeiten von HAWORTH nachzuprüfen. Rohrzucker liefert bei einmaliger Methylierung mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. NaOH Gemische der Heptamethylverb. mit den niedrigeren Äthern. Bei nochmaliger Wiederholung der Operation entstehen auch erhebliche Mengen Octamethyläther. Es wurden nur solche Präparate verwendet, deren OCH_3 -Gehalt nicht höher u. deren n_D nicht niedriger war als die Werte für Heptamethylsaccharose. Die Trennung von Tetramethyl- γ -fructose von Trimethylglucose nach der Hydrolyse der Heptamethylsaccharose wird besser durch Extraktion ihrer wss. Lsg. mit Chlf. bewerkstelligt als durch Dest. — Es gelang Vf. auch hier nicht, nach den Angaben von HAWORTH den vermeintlichen Dimethylester der Trimethoxyglutarsäure zu fassen. Die Prodd. stellen Gemische dar, die noch Fehlingsche Lsg. reduzieren. Auch wenn die Oxydation mit HNO_3 bei höheren Temp. durchgeführt wurde, ließen sich keine einheitlichen Prodd. isolieren; wurde nachher noch mit alkal. KMnO_4 oxydiert, so bestand die Hauptmenge des Oxydationsprod. aus Dimethyloxalat u. einer höher sd. Fraktion, die aber nicht die gesuchte Substanz war. Um sicher zu sein, daß die Tetramethyl- γ -fructose nicht noch durch Glucosederivv. verunreinigt war, wurde das Präparat durch Oxydation mit NaOJ nach WILLSTÄTTER von solchen Verunreinigungen befreit. Die so vorbereitete Tetramethyl- γ -fructose lieferte bei der Oxydation nach HIRST u. PURVES (Journ. Chem. Soc. London 123. 1352; C. 1924. I. 1657) neben Oxalsäureester in der Hauptsache nur noch ein anderes Prod., das jedoch Fehlingsche Lsg. reduzierte. Ähnliche Resultate wurden erhalten, wenn noch nachträglich mit alkal. KMnO_4 oxydiert wurde. Dieses Hauptprod. erwies sich als der Methylester einer Dimethoxyketobuttersäure, $\text{CH}_2\text{OMe}\cdot\text{CO}\cdot\text{CHOMe}\cdot\text{COOMe}$ oder $\text{CH}_2\text{OMe}\cdot\text{CHOMe}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOMe}$. Vf. stellt daher für die Oxydation der Tetramethyl- γ -fructose folgendes Schema auf:



Die propylenoxyd. Struktur ergibt sich aus der Annahme, daß die n. Fructose eine 2,5-O-Brücke besitzt (vgl. dazu die vorst. Ref.). — *Methylester der Dimethoxyketobuttersäure*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_8$, Sirup vom $\text{Kp.}_{0,18}$ 115°, $n_D = 1,4542$, OMe 49,0° (ber. 52,3%).

II. *Die Oxydation der d-Arabinose*. Vf. wiederholt die Verss., die HIRST u. ROBERTSON an der l-Arabinose angestellt haben, mit der d-Arabinose. Die Ergebnisse sind denen der zit. Autoren völlig analog. Die Darst. der d-Arabinose erfolgte auf dem Wege: d-Glucose \rightarrow d-Gluconsäure \rightarrow d-Gluconsäureamid \rightarrow d-Arabinose nach bekannten Verff. Reinigung über das Diphenylhydrazon. Die Angaben früherer Bearbeiter werden bestätigt. — α -Methyl-d-arabinosid, aus CH_3OH Krystalle vom F. 168°; $[\alpha]_D^{16} = -241,07$ (W.; c = 1,12). — Trimethyl- α -methyl-d-arabinosid, Sirup

vom Kp.₃₀ 126°, der alsbald krystallisiert. F. 43—45°; $n_D^{25} = 1,4452$ (für die unterkühlte Schmelze), $[\alpha]_D^{16} = -217,53$ (CH₃OH; c = 1,164). — *Dimethylester der d-Arabortrimethoxyglutarsäure*, C₁₀H₁₈O₇, Sirup vom Kp.₁₅ 143°, $n_D^{16} = 1,4375$, $[\alpha]_D^{16} = -47,5^{\circ}$ (CH₃OH; c = 1,98) = $-42,5^{\circ}$ (W.; c = 1,259). — *d-Arabortrimethoxyglutaramid*, F. 232—233°, $[\alpha]_D^{16} = -49,54^{\circ}$ (W.; c = 0,545). — Daraus geht also eindeutig hervor, daß die von HAWORTH bei der Oxydation von Tetramethyl- γ -fructose erhaltene Substanz nicht der Dimethylester der d-Arabortrimethoxyglutarsäure gewesen sein kann. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1737—46. 1747—50.) OHLE.

Max Bergmann und **Ewald Knehe**, *Über die individuelle Atomgruppe des Inulins*. PRINGSHEIM (z. B. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1281; C. 1921. III. 297) hatte bei der Acetylierung des Inulins mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Py ein Acetylinulin erhalten, das bei der Mol.-Gew.-Best. nach der Kryoskop. Methode in Eg., Phenol u. Naphthalin, sowie nach BARGER-RAST in Eg. Werte ergab, die alle für den Zusammenschluß von 9 Fructoseresten C₆H₁₀O₅ sprachen. Vff. haben die Acetylierung des Inulins bei niedrigerer Temp. vorgenommen u. die Mol.-Gew.-Bestst. in verdünnter Lsg. ausgeführt u. stets Gefrierpunktsdepressionen bekommen, die einer Teilchengröße von C₁₂H₁₄O₁₀Ac₆, also 2 Fructoseresten entsprechen. Acetylinulin zeigt also in verschiedenen Lösungsm. denselben mittleren Verteilungsgrad, den SCHMID u. BECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1968; C. 1926. I. 4.) u. andere für die Lsg. des freien Inulins in fl. NH₃ kryoskop. u. tensimet. ermittelt haben. — Die Frage, ob das krystallisierte Inulin nur aus Atomgruppen C₁₂H₂₀O₁₀ aufgebaut ist, oder ob es sich bei den Bestst. nur um Mittelwerte zwischen weit auseinanderliegenden Größen handelt, kann durch die üblichen Mol.-Gew.-Bestst. nicht entschieden werden. Bei der fraktionierten Diffusion einer völlig dispergierten Lsg. der Acetylverb. in Essigsäure gegen reinen Eg. werden aus verschiedenen Schichthöhen Präparate von der gleichen Teilchengröße C₁₂H₁₄O₁₀Ac₆ erhalten. Das Inulin ist also ein *Difruktoseanhydrid*, das durch eine kräftige Tendenz zur Ausbildung übermolekularer Verbände ausgezeichnet ist. — Experimentell läßt es sich nicht entscheiden, ob diese Gruppen C₁₂H₂₀O₁₀ Aggregate von kleineren Gruppen sind.

Versuche. *Inulin*, C₁₂H₂₀O₁₀; 1. Handelspräparat („H“), $[\alpha]_D^{17} = -36,55^{\circ}$ (in W.); 2. aus Cichorienwurzel („C“), $[\alpha]_D^{22} = -36,2^{\circ}$. — *Hexacetylinulin*, C₂₄H₃₂O₁₆; 2 g (bei 0,1 mm getrocknetes) Inulin in 20 ccm Essigsäureanhydrid u. 35 g wasserfreiem Py gel. (bei 20° in 8, bei 37° in 1—2 Tagen), eingießen in Eiswasser; aus Methylalkohol, mikrokrystallin. M., Erweichen ab ca. 78°, F. ca. 135°. Aus H bei 20°: $[\alpha]_D^{23} = -39,5^{\circ}$, bei 37° $[\alpha]_D^{21} = -39,4^{\circ}$, bei 60° $[\alpha]_D^{18} = -39,6^{\circ}$; aus C bei 37°: $[\alpha]_D^{24} = -39,6^{\circ}$ (alle in Eg.). — *Vers. zur Fraktionierung von Hexacetylinulin durch Diffusion*. 5 g Inulin in 50 ccm Eg. bei 27° gegen 100 ccm Eg.; nach 1½ Tagen enthielt die Mittelschicht bei der Mol.-Gew.-Best. ein auf C₂₄H₃₂O₁₆ stimmendes Präparat. In einem 2. Vers. nach 3 Tagen die Oberschicht ein ebensolches. — Das Hexacetylinulin ließ sich quantitativ in Inulin zurückverwandeln: $[\alpha]_D^{21} = -38,30^{\circ}$; erneutes Acetylieren gab: $[\alpha]_D^{20} = -39,5^{\circ}$ (in Eg.). (LIEBIGS Ann. 449. 302—12. Dresden, Kaiser Wilh.-Inst. für Lederforsch.) W. WOLFF.

Benno Ripp, *Über die Bildung von Karamelkörpern bei Gegenwart von stickstoffhaltigen Substanzen*. Es wird die Rk. zwischen reduzierendem Zucker u. Aminosäuren auf chem. u. opt. Wege verfolgt. Durch Erhitzen von *Lävulose*lsgg. auf dem Wasserbade gehen das Polarisationsvermögen u. das Reduktionsvermögen zurück. Der Rückgang ist bei konz. Lsgg. größer als bei verdünnten u. wird durch die Höhe der Temp. u. die Dauer der Einw. bedingt. — Das *Lävulosekaramel*, C₁₂H₁₈O₉, ist der Formel nach ident. mit dem Karamelan von GELIS (Ann. de Chimie [3] 52. 352). Es besitzt im Molekül 4 alkoh. OH-Gruppen u. verhält sich wie ein Kohlenhydrat. Mit Acetanhydrid entsteht eine *Tetraacetylverb.*, C₂₀H₂₆O₁₃, mit Phenylhydrazin *Verb.* C₃₀H₃₂O₁₂N₂. Die Hydrolyse des *Lävulosekaramels* liefert *Lävulinsäure*, *Oxymethylfurfur* u. *Glucose*.

Die Spaltung des Lävulosekaramels stellt damit eine neue Möglichkeit des Übergangs einer Ketose in eine Aldose vor. — *Verb.* $C_{12}H_{21}O_9N$, Karamelkörper aus Lävulose u. NH_3 , entspricht dem Karamelan von GELIS mit Anlagerung von 1 Mol. NH_3 . Der Körper hat andere Eigenschaften als Karamelan u. wurde aus dem methylalkoh. Auszug des Reaktionsprod. aus Lävulose u. NH_3 gewonnen. — *Verb.* $C_{36}H_{59}O_{25}N_3$, aus dem in CH_3OH unl. Teil des Karamelisierungsprod., ll. in H_2O , besitzt reduzierende Eigenschaften. — *Verb.* $C_{12}H_{15}O_6N$, aus Lävulose u. Glykokoll, schwarzer Körper. — Eine Reihe weiterer Karamelsubstanzen aus Lävulose u. *Alanin, Asparagin, Glutamin, Harnstoff, Hexamethylentetramin, Asparagin-* u. *Glutaminsäure* besitzen zwar reduzierende Eigenschaften, verhalten sich aber nicht wie Kohlenhydrate. Die Verss. ergaben, daß der N-Gehalt der gebildeten Karamelkörper nicht allein für die Farbtiefe maßgebend ist. — Beim Erhitzen von Lävulose- u. Glucoselsgg. mit Aminosäuren tritt die Aminosäure in Rk., u. die Färbung des entstehenden Körpers wird durch Bindung von Stickstoff hervorgerufen. Eine direkte Proportionalität zwischen der Farbtiefe u. dem gebundenen Stickstoff ist jedoch nicht vorhanden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1926. 627—62. Inst. für Zuckerind.) SIEBERT.

Julius v. Braun, Martin Kühn und Josef Weismantel, Haftfestigkeit organischer Reste. V. (IV. vgl. S. 391.) Bei dem Vergleich der Reste p-Cl-, p-Br- u. p-J-Benzyl in bezug auf ihre Haftfestigkeit am N miteinander zeigte sich, daß sie in der genannten Reihenfolge wächst; in der Benzylreihe wird also der lockernde Einfluß von R' auf die Endvalenz in $R'-\textcircled{R}-CH_2 \dots$, wobei \textcircled{R} eine Äthylen- oder aromat. Lücke bedeutet, keinesfalls durch die Gesamtmasse von R' bedingt (vgl. LIEBIGS Ann. 436.*) 299; C. 1924. II. 633); der Unterschied z. B. zwischen p- CH_3 - u. p- C_2H_5 -Benzyl ist vielmehr dadurch bedingt, daß jedes der Atome, aus denen CH_3 - u. C_2H_5 - zusammengesetzt sind, für sich einen Einfluß auf die Affinitätsverhältnisse des Benzolkerns ausübt. — In der Allylreihe ließen sich merkliche Unterschiede zwischen den Resten $Cl \cdot CH : CH \cdot CH_2$ - u. $Br \cdot CH : CH \cdot CH_2$ - u. ebenso zwischen $CH_2 : C(Cl) \cdot CH_2$ - u. $CH_2 : C(Br) \cdot CH_2$ - in der Leichtigkeit, mit der sie vom N abgelöst werden, nicht nachweisen. — Die Stellung des Halogens dagegen macht sich in der Allylreihe bemerkbar: die das Halogen in β -Stellung tragenden Reste werden vom N fester gebunden, als die das Halogen in γ -Stellung enthaltenden, die ihrerseits in der Festigkeit der Bindung dem halogenfreien Allyl überlegen sind. — In der Benzylreihe werden entsprechend der o-, m- u. p-Chlorbenzylrest vom N weniger leicht als das Benzyl abgelöst; sie zeigen eine mit der Annäherung des Cl an die Methylengruppe wachsende Festigkeit der Bindung. — Die experimentelle Beantwortung der Fragen geschah teils in der Weise, daß Vff. gemischte sek. Basen, die zwei miteinander zu vergleichende Reste enthielten, benzoilylierten, die Benzoylverb. in die Amidchloride verwandelten u. diese bei Temp. von etwas über 100° dem partiellen Zerfall unterwarfen oder, daß sie tertiäre Basen synthetisierten, die neben einem an sich belanglosen Rest, z. B. CH_3 -, zwei der zu untersuchenden Reste enthielten, u. daß sie ähnlich wie in früheren ähnlichen Verss. feststellten, welcher Rest mit BrCN als Bromalkyl abgelöst wird; beide Rkk. führten zu einem konformen Resultat. — Bzgl. der Eingliederung der neu untersuchten Reste in die früher aufgestellte Haftfestigkeitsreihe begnügten sich Vff. damit, ihre Stellung gegenüber dem Benzyl u. Methyl festzulegen; die erhaltenen Resultate werden in einem Schema zusammengefaßt, aus dem folgt, daß die Halogensubstitution des Allylrestes viel mehr, u. zwar in festigendem Sinne seine Haftfestigkeit beeinflußt, als die analoge Substitution des Benzylrestes, während die lockernde Wrkg. durch Einführung von CH_3 , C_2H_5 u. C_6H_5 sich umgekehrt viel mehr beim Benzyl als beim Allyl bemerkbar macht.

Versuche. 1 Mol. β -Chlorallylchlorid gibt mit 3 Mol. $NH_2 \cdot CH_3$ in Bzl. sek.

*) Im Original steht irrtümlich 432.

u. tert. Base. — *Methyl-β-chlorallylamin*, C_4H_8NCl , farblos, Kp. 112°; ll. in W.; durch das Halogen etwas gemilderter bas. Geruch; Chlorhydrat, sl. in W., l. in A., Blättchen, aus A.-Ä., F. 156°; Pikrat, F. 110°. — *Di-β-chlorallylmethylamin*, $C_7H_{11}NCl_2$, Kp.₁₄ 70°; riecht süßlicher als die sek. Base; Chlorhydrat, sehr hygroskop.; F. 125°; Pikrat, F. 95°; Jodmethylat, aus A., F. 130° (Zers.). — Die Base gibt mit 1 Mol. BrCN *Tri-β-chlorallylmethylammoniumbromid*, $C_{10}H_{15}NCl_3Br$, aus A.-Ä., F. 133°, eine allylbromidähnlich riechende, die Schleimhäute stark reizende Fl. vom Kp.₇₀₀ 119—120° u. das süßlich riechende *β-Chlorallylmethylcyanamid*, $C_5H_7N_2Cl$, Kp.₁₃ 104—106°. Das Bromid gibt mit alkohol. Trimethylaminlg. das *quartäre Bromid* $C_6H_{13}NClBr = CH_2 : C(Cl) \cdot CH_2 \cdot N \cdot (CH_3)_3Br$, F. 147°. — *β-Bromallylbromid* gibt mit $NH_2 \cdot CH_3$ sek. u. mehr tert. Base. — *β-Bromallylmethylamin*, C_4H_8NBr , Kp. 135°, farblos, l. in W., riecht noch süßlicher als die Cl-Base; Chlorhydrat, sehr hygroskop., F. 160°; Pikrat, F. 134—135°. — *Di-β-bromallylmethylamin*, $C_7H_{11}NBr_2$, Kp.₁₄ 100—102°; riecht ausgesprochen süßlich, kaum noch aminartig; Chlorhydrat, F. 160°, ll. in W., nicht hygroskop.; Pikrat, aus A.-Ä., F. 96—98°; Jodmethylat, farblose Nadeln, färbt sich bei 150° gelb, F. 163°. — Umsetzung mit BrCN gibt *Tri-β-bromallylmethylammoniumbromid*, $C_{10}H_{15}NBr_4$, F. 162°, *β-Bromallylbromid*, Kp. 145° (gibt das Trimethylaminanlagerungsprod. vom F. 202°) u. *β-Bromallylmethylcyanamid*, $C_5H_7N_2Br$, Kp.₁₃ 114—116°. — 2 Moll. *β-Chlorallylmethylamin* u. 1 Mol. *β-Bromallylbromid* geben *β-Chlorallyl-β-bromallylmethylamin*, $C_7H_{11}NClBr$; Kp.₁₄ 88°; Chlorhydrat, sl. in A. u. W., F. 151°; Pikrat, F. 95°. — Gibt mit BrCN nur wenig quart. Prod., ein Gemisch von *β-Chlorallylbromid* + *β-Bromallylbromid* u. ein Gemisch von *β-Chlorallyl-* u. *β-Bromallylmethylcyanamid*. — *β-Bromallylmethylbenzylamin*, $C_{11}H_{14}NBr$, aus 2 Moll. Methylbenzylamin u. 1 Mol. *β-Bromallylbromid*; Kp. 125—130°; riecht unangenehm bas.; Chlorhydrat, Nadeln, aus A.-Ä., F. 140°; Pikrat, aus A., F. 124°; Jodmethylat, schwach gelblich, F. 141°. — Gibt mit BrCN ein öliges, in Ä. unl. Prod., Benzylbromid (mit Trimethylamin: *Benzyltrimethylammoniumbromid*, F. 132° [an anderer Stelle wird 232° angegeben]) u. *β-Bromallylmethylcyanamid*. — Die in ihrer Haftfestigkeit gleichen Reste *β-Chlorallyl* u. *β-Bromallyl* nehmen also ihren Platz zwischen dem CH_3- u. dem $C_6H_5CH_2-$ Rest ein. — 1 Mol. *γ-Chlorallylchlorid* u. 3 Moll. $CH_3 \cdot NH_2$ geben sek. u. tert. Base, die reinen Amingeruch zeigen. — *Methyl-γ-chlorallylamin*, C_4H_8NCl , Kp. 125°; Pikrat, F. 91°. — *Di-γ-chlorallylmethylamin*, $C_7H_{11}NCl_2$, Kp.₁₆ 88°. — Gibt mit BrCN eine ölige quart. Verb., *γ-Chlorallylmethylcyanamid*, $C_5H_7N_2Cl$, Kp.₁₄ 113—114° u. *γ-Chlorallylbromid*, C_3H_4ClBr , Kp. 130°; gibt mit Trimethylamin ein sehr hygroskop. quart. Salz; das ihm entsprechende Au-Salz hat F. 172°, gelbe Krystalle, das Pt-Salz, ockergelb, Zers. von 230° ab. — *γ-Chlorallyl-γ-bromallylmethylamin*, $C_7H_{11}NClBr$, aus 2 Moll. *γ-Chlorallylmethylamin* u. 1 Mol. *γ-Bromallylbromid*; Kp.₁₄ 102—103°; reiner Amingeruch. — Gibt mit BrCN ein öliges quart. Prod. u. ein Gemisch von *γ-Chlorallylbromid* + *γ-Bromallylbromid* u. *γ-Chlorallyl-* u. *γ-Bromallylcyanamid*. — *γ-Chlorallylmethylbenzylamin*, $C_{11}H_{14}NCl$, aus 2 Moll. *γ-Chlorallylmethylamin* + 1 Mol. Benzylbromid; Kp.₁₄ 120°; riecht unangenehm bas. Gibt mit BrCN ein öliges quart. Br-Prod., Benzylbromid u. *γ-Chlorallylmethylcyanamid*. — Die untereinander in ihrer Haftfestigkeit am N gleichen Reste *γ-Chlorallyl* u. *γ-Bromallyl* kommen, wie die beiden *β*-halogenhaltigen, zwischen $C_6H_5CH_2-$ u. CH_3- zu stehen. — *β-Bromallyl-γ-bromallylmethylamin*, $C_7H_{11}NBr_2$, aus 2 Moll. *β-Bromallylmethylamin* u. 1 Mol. *γ-Bromallylbromid*; Kp.₁₄ 110—112°; Pikrat, aus A.-Ä., F. 166°; Jodmethylat, aus k. A., F. 140°. Gibt mit BrCN ein öliges quart. Prod., *γ-Bromallylbromid* u. das Cyanamidprod. $C_5H_7N_2Br$, das den *β-Bromallyl*-rest enthält. — *β-Chlorallyl-γ-bromallylmethylamin*, $C_7H_{11}NClBr$, aus *β-Chlorallylmethylamin* (2 Moll.) u. 1 Mol. *γ-Bromallylbromid*; Kp.₁₄ 98—100°; riecht bas.; Jodmethylat sehr hygroskop. Gibt mit BrCN *γ-Bromallylbromid*, $C_3H_4Br_2$, Kp. 155° u. *β-Chlorallylcyanamid*, $C_5H_7N_2Cl$, Kp.₁₅ 106—110°. — Die *β*-Halogensubstitution des Allylrestes erhöht also seine Bindungsfestigkeit am N mehr als die *γ*-Substitution. —

β -Bromallylsenfö, C_4H_7BrNS , aus β -Bromallylbromid in A. + Rhodanammonium, Kp.₁₄ 98—100°. Gibt mit Anilin Verb. $C_{10}H_{11}N_2SBr = C_6H_5NHCSNHCH_2CBr = CH_2$, aus A., F. 110°. — β -Bromallylphenyläther, C_9H_9OBr , aus Phenol in Aceton + β -Bromallylbromid u. K_2CO_3 ; Kp.₁₄ 115—116°; riecht angenehm. Gibt mit Dekalin (2 Teile auf 10) vermischt bei 215° β -Bromallylphenol, C_9H_9OBr (vermutlich mit o-Stellung der Substituenten); schwach gelbes Öl, Kp.₁₄ 135°; riecht kresolähnlich. — *p*-Chlorbenzonitril gibt bei der katalyt. Hydrierung mit Ni unter Druck bei ca. 160° in Dekalinlsg. prim. u. sek. Base. Die Chlorhydrate der Dibenzylamine sind im Gegensatz zu denen der prim. Benzylamine unl. in h. W. — *p*-Chlorbenzylamin, Kp.₁₅ 106—107°; Pikrat, F. 210°. — *Di-p*-chlorbenzylamin, Kp.₁₅ 230°; erstarrt zu einer farblosen Krystallmasse, F. 31°; Pikrat, F. 187°; Benzoylverb., $C_{21}H_{17}ONCl_2$, Blättchen aus verd. A., F. 119°. Dio Benzoylverb. gibt mit PCl_5 beim Zusammenschmelzen u. Vakuumdest. Benzonitril u. *p*-Chlorbenzylchlorid, Kp.₁₅ 96°; F. 31°. — 2 Moll. *p*-Chlorbenzylamin gibt mit 1 Mol. Benzylchlorid, ebenso Benzylamin mit *p*-Chlorbenzylchlorid Benzyl-*p*-chlorbenzylamin, $C_{14}H_{14}NCl$, Kp.₁₃ 195—196°; Chlorhydrat, Blättchen, aus absol. A., F. 268°; Pikrat, F. 140°; Benzoylverb., Prismen, aus A., F. 82°. Gibt mit PCl_5 wie oben Benzyl- + *p*-Chlorbenzylchlorid, wenn man mit PCl_5 zusammenschmilzt, auf 110° erwärmt u. W.-Dampf durchleitet, nur Benzylchlorid (Benzyltrimethylammoniumchlorid, F. 236°) u. *p*-Chlorbenzylbenzoylamin, $C_{14}H_{12}ONCl$, aus A., F. 143°. — *p*-Brombenzonitril gibt bei der katalyt. Hydrierung prim. u. sek. Base. — Brombenzylamin ist im Vakuum unzersetzt destillierbar, Kp.₁₅ 126—127°; F. 20°; Chlorhydrat, F. 279°; Pikrat, F. 221°; Benzoylverb., F. 143°. — Die Benzoylverb. der sek. Base, Blättchen, F. 187°, gibt mit PCl_5 beim Zusammenschmelzen u. Überdestillieren *p*-Brombenzylchlorid, F. 40°. — *p*-Chlorbenzyl-*p*-brombenzylamin, $C_{14}H_{13}NClBr$, B. mit *p*-Chlorbenzylchlorid; Kp.₁₄ 235—238°; F. 34°; Chlorhydrat, F. 280°; Pikrat, F. 191°; Benzoylverb., F. 118°. Gibt bei der Imidchloridspaltung bei 130° ohne Benzonitrilbildung ein mit Wasserdampf flüchtiges Prod., das mit Trimethylamin *p*-Chlorbenzyltrimethylammoniumchlorid, $C_{10}H_{15}NCl_2$, F. 235°; gibt; der Rückstand der Wasserdampfdest. ist *p*-Brombenzylbenzamid, $C_{14}H_{12}ONBr$, F. 143°. — *p*-Chlorbenzylchlorid gibt mit 3 Moll. $NH_2 \cdot CH_3$ in Bzl. Methyl-*p*-chlorbenzylamin, $C_8H_{10}NCl$; Kp.₁₅ 120—123°; Chlorhydrat, Nadeln, aus A., F. 193°; Pikrat, F. 130°. — 2 Moll. der sek. Base geben mit w. *p*-Brombenzylchlorid (1 Mol.) Methyl-*p*-chlorbenzyl-*p*-brombenzylamin, $C_{15}H_{15}NClBr$; Chlorhydrat, F. 182°; Pikrat, Nadeln, aus A., F. 142°. — Gibt mit BrCN bei 50—60° ein Prod., das mit Trimethylamin *p*-Chlorbenzyltrimethylammoniumbromid, $C_{10}H_{15}NClBr$, F. 195°, gibt u. *p*-Brombenzylmethylcyanamid, $C_8H_9N_2Br$, Kp.₁₇ 155—157°. — *p*-Brombenzyl-*p*-jodbenzylamin, $C_{14}H_{13}NBrJ$, aus *p*-Brombenzylamin u. *p*-Jodbenzylbromid (Kp.₁₅ 140°), aus A., F. 105—106°; Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}NClBrJ$, Blättchen, F. 248°; Pikrat, F. 197°; Benzoylverb. $C_{21}H_{17}ONBrJ$, F. 119°. Gibt mit PCl_5 , Schmelzen bei 130° u. Wasserdampfdest. *p*-Brombenzylchlorid, F. 40° u. als Rückstand der Wasserdampfdest. Benzoyl-*p*-jodbenzylamin, $C_{14}H_{12}ONJ$, F. 133°. — *p*-Jodbenzylbromid (1 Mol.) gibt mit 3 Moll. Dimethylamin in Bzl. *Di-p*-jodbenzyl-dimethylammoniumbromid, $C_{16}H_{18}NBrJ_2$, F. 229°; wl. in k. A. u. Dimethyl-*p*-jodbenzylamin, $C_9H_{12}NJ$, Kp.₁₃ 126—127°, riecht schwach bas., etwas süßlich, F. 32°; Chlorhydrat, ll. in A., F. 210°; Pikrat, wl., F. 148°. — Gibt mit BrCN *Di-p*-jodbenzyl-dimethylammoniumbromid, Dimethylcyanamid u. *p*-Jodbenzylbromid. — Die 3 *p*-Halogenbenzylreste sind also zwischen Benzyl u. CH_3 — einzuordnen; ihre Bindungsenergie am N wächst mit steigendem At.-Gew. — *p*-Chlorbenzyl-*m*-chlorbenzylamin, $C_{14}H_{13}NCl_2$, aus *p*-Chlorbenzylamin (2 Moll.) u. *m*-Chlorbenzylchlorid (1 Mol.) oder *p*-Chlorbenzylchlorid + *m*-Chlorbenzylamin; Chlorhydrat, aus A., F. 236°; Pikrat, F. 156°; Benzoylverb. $C_{21}H_{17}NCl_2$, F. 196°. — *m*-Chlorbenzylamin, C_7H_9NCl , aus *m*-Chlorbenzonitril durch katalyt. Hydrierung bei 130°; Kp.₁₇ 110—112°; Chlorhydrat, F. 225°; Pikrat, F. 203°; Benzoylverb. $C_{14}H_{12}ONCl$, aus A., F. 214°. — Daneben entsteht *Di-m*-chlorbenzylamin, $C_{14}H_{13}NCl_2$; Chlorhydrat $C_{14}H_{14}NCl_3$, F. 233°; Pikrat, F. 126°; Benzoylverb.

$C_{21}H_{17}ONCl_2$, F. 100°. — Die Benzylverb. gibt mit $FeCl_5$ beim Zusammenschmelzen, Vakuumdest. u. Übertreiben mit Wasserdampf u. Verseifen mit konz. HCl *m*-Chlorbenzylchlorid, $C_7H_6Cl_2$, Kp. 209—211°. — *p*-Chlorbenzyl-*m*-chlorbenzylbenzoylamin gibt mit PCl_5 bei 110° etc. *m*-Chlorbenzylbenzamid, F. 113°, u. *p*-Chlorbenzylchlorid. — *p*-Chlorbenzylbenzamid, F. 143°. — *m*-Chlorbenzyl-*o*-chlorbenzylamin, $C_{14}H_{13}NCl_2$, aus *m*-Chlorbenzylamin u. *o*-Chlorbenzylchlorid; Chlorhydrat, F. 172°; Pikrat, F. 137°; Benzoylverb. $C_{21}H_{17}ONCl_2$, F. 74°. Gibt bei der PCl_5 -Spaltung *o*-Chlorbenzylbenzamid, $C_{14}H_{13}ONCl$, F. 114° u. *m*-Chlorbenzylchlorid, *o*-Chlorbenzonnitril gibt bei der Hydrierung *o*-Chlorbenzylamin u. *Di*-*o*-chlorbenzylamin, $C_{14}H_{13}NCl_2$, Kp.₁₄ 211—213°; Chlorhydrat, F. 289°; Pikrat, F. 136°; Benzoylverb. $C_{21}H_{17}ONCl_2$, F. 86°. Gibt mit PCl_5 *o*-Chlorbenzylchlorid. — *p*-Chlorbenzyl-*o*-chlorbenzylamin, $C_{14}H_{13}NCl$, Kp.₁₆ 200—202°; Chlorhydrat, F. 220°; Pikrat, F. 129°; Benzoylverb., F. 92°. Diese gibt mit PCl_5 bei 110° *o*-Chlorbenzylbenzamid u. *p*-Chlorbenzylchlorid. — *o*-Chlorbenzyl-dimethylamin, $C_9H_{12}NCl$, aus *o*-Chlorbenzylchlorid u. Dimethylamin bei 100° im Rohr; Kp.₁₃ 90°; Chlorhydrat, F. 203°; Pikrat, F. 146°, wl. in A. — Gibt mit $BrCN$ das *Di*-*o*-chlorbenzyl-dimethylammoniumbromid, $C_{16}H_{18}NCl_2Br$, ll. in w. A., F. 185°, Dimethylcyanamid u. *o*-Chlorbenzylbromid, Kp.₁₃ 103—104°; reizt die Schleimhäute. Gibt mit $(CH_3)_3N$ *o*-Chlorbenzyltrimethylammoniumbromid, $C_{16}H_{18}NClBr$, F. 160°; ll. in W., A. — Die Chlorbenzylreste ordnen sich also zwischen $C_6H_5CH_2$ — u. CH_3 — ein u. ihre Bindungsenergie am N wächst mit der Verschiebung des Cl aus der *p*- in die *m*- u. dann in die *o*-Stellung. (LIEBIGS Ann. 449. 249—77. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

Henry Gilman und Ferdinand Schulze, *Organocalciumjodide*. Verss. ergaben, daß die Organocalciumhaloide im allgemeinen für Rkk. nicht die wertvollen Eigenschaften der Organomagnesiumhaloide besitzen. Zunächst ist die B. auf die Jodide beschränkt Weiterhin treten nur primäre Alkyljodide mit Ca in Rk., Benzyljodid hingegen schon nicht mehr. Die Rk. zwischen den Alkyljodiden u. Ca verläuft sehr langsam u. unregelmäßig; sie ist nicht immer sicher u. die Ausbeuten sind nicht zufriedenstellend. Schließlich sind die Organocalciumjodide weniger reaktionsfähig als die entsprechenden Mg-Verbb. Im Gegensatz zu BECKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 904) fanden die Vff., daß die Organocalciumjodide in Ä. ll. sind. Die feste Verb., die sich bei ihrer B. ausscheidet, ist wahrscheinlich das *Diätherat des CaJ₂*.

Versuche. Der Verlauf der Rk. zwischen Ca u. Jodid hängt von der Art des Ca u. dem Reinheitsgrad ab. Geraspelttes Ca (Kahlbaum) war etwas weniger akt. als frisch gedrehte Ca-Späne. Selbst dieselbe Sorte Ca gab ungleichmäßige Ergebnisse, wenn dieses mit der Atmosphäre in Berührung kommt. Das Metall muß unter Petroleum aufbewahrt werden, u. die Gefäße müssen fest verschlossen sein. Bei Ca braucht man eine höhere Konz. von J in Ä. als Katalysator, als beim Mg. Der Beginn der Rk. zeigt sich durch Verschwinden der J-Farbe an. Als Farbenrk. zur Kontrolle der B. von Organo-CaJ eignet sich die Rk. mit *Michlerschem Keton* nach GILMAN u. SCHULZE (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2002; C. 1925. II. 1781). Die Rk. zwischen Äthyljodid u. Ca in Ä. beginnt nach 15 Min. bis 6 Stdn., die mit *n*-Butyljodid nach 10—48 Stdn., wenn in der üblichen Weise gearbeitet wird. Wird aber letzteres Jodid im geschlossenen Rohr geschüttelt, so tritt schon nach 2 Stdn. positive Rk. ein, bei *n*-Octyljodid hingegen erst nach 24 Stdn. Äthylbromid, Isopropyljodid, tert. Butyljodid, Benzylbromid u. -jodid gaben nach dem Schütteln mit Ca keine positive Rk. auf Organocalciumhaloid. Um sek. Rkk. der Organometallverb. mit Alkyljodiden zu vermeiden, wurde die Arbeitsweise von GILLILAND u. BLANCHARD (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 410; C. 1926. I. 2689) bei der Herst. der Verb. angewendet, die hier aber nicht zum Ziele führte. — Äthyl-CaJ. Den weißen Nd., der sich bei der Rk. von Ca mit Äthyljodid bildet, hatte BECKMANN als *Monoätherat des C₂H₅CaJ* angesprochen. Die Verb. gibt aber keine positive Rk. auf Organocalciumjodid u. die Analyse deutet auf ein *Diätherat des CaJ₂* hin. Bei den Verss. wurden nur geringe Mengen Äthyl-CaJ erhalten. —

n-Butyl-CaJ. Die Einw. von 12 g Ca auf 55,2 g *n*-Butyljodid in 100 ccm Ä. lieferte erhebliche Mengen einer unl. Verb. u. ca. 2 l Gas, das hauptsächlich aus *n*-Butan bestand. Nach 2 Tagen ergab das Rk.-Gemisch bei der Hydrolyse mit verd. HCl 29,2% *n*-Octan neben *n*-Butylalkohol. *n*-Butyl-CaJ reagiert mit α -Naphthylisocyanat unter Ber. von *n*-Valeryl- α -naphthalid. — *n*-Octyl-CaJ. Das Rk.-Prod. von 0,05 Mol. Ca u. d. entsprechenden Menge *n*-Octyljodid lieferte bei der Hydrolyse 17,8% Hexadecan, $C_{16}H_{34}$. — Phenyl-CaJ lieferte beim Erhitzen mit Phenylisocyanat u. Diäthylsulfat u. darauffolgender Hydrolyse des Rk.-Prod. Benzanilid. Ein Iminoäther konnte nicht erhalten werden. Wurde Phenyl-CaJ mit Benzoylchlorid 24 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, so waren beide Verbb. noch nachweisbar. Bei der Hydrolyse des Rk.-Prod. konnte Jodbenzol u. Triphenylmethan erhalten werden. Letztere Verb. ist wahrscheinlich aus Triphenylcarbinol entstanden, das bei der Hydrolyse durch die Rk. von unverändertem Ca mit W. reduziert wurde. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2463—67. Amer. Journ. State College.)

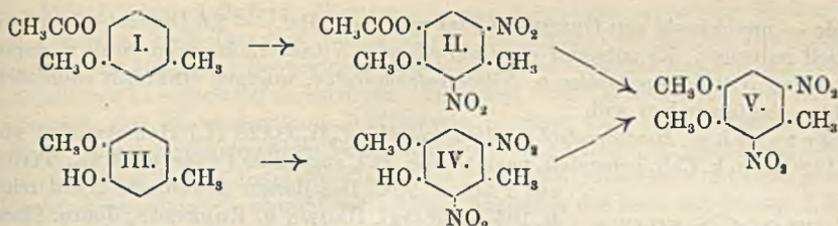
KINDSCHER.

Herbert Henry Hodgson und John Samuel Wignall, Darstellung von 3,5-Dihalogensphenolen. Als Ausgangsmaterial dient 1,3,5-Trinitrobenzol, dargestellt durch Oxidation von 2,4,6-Trinitrotoluol unterhalb 45°. — 5-Nitro-3-aminoanisol. Aus 3,5-Dinitroanisol u. Na_2S_3 in sd. A. (4 Stdn.), mit W. fallen, Nd. mit sd. verd. HCl ausziehen. Orangefarbige Nadeln aus W., F. 120°. — 3-Halogen-5-nitroanisole aus vorigem nach SANDMEYER. Nadeln aus A. 3-Iod-5-nitroanisol, $C_7H_6O_3NJ$, F. 84°. — 3-Halogen-5-nitrophenole aus den vorigen mit h. konz. H_2SO_4 (2 Stdn.), aus verd. Mineralsäure umkrystallisieren. Benzoate aus A., Acetate aus W. oder verd. A., Tribromderiv. aus verd. Essigsäure oder A. umkrystallisieren; sämtlich Nadeln. 3-Chlor-5-nitrophenylbenzoat, $C_{13}H_8O_4NCl$, F. 78°. Acetat, $C_8H_6O_4NCl$, F. 84°. 3-Brom-5-nitrophenylacetat, $C_8H_6O_4NBr$, F. 99°. 3-Iod-5-nitrophenol, $C_6H_4O_3NJ$, hellgelbe Nadeln aus CCl_4 oder W., F. 136°. Benzoat, $C_{13}H_8O_4NJ$, F. 100,5°. Acetat, $C_8H_6O_4NJ$, F. 110°. 2,4,6-Tribromderiv., $C_6HO_3NBr_3J$, Platten, F. 176°. — 3-Chlor-5-aminoanisol, C_7H_8ONCl . Aus der NO_2 -Verb. mit Sn u. HCl. Nadeln aus PAe., F. 33°. — 3-Brom-5-aminoanisol, C_7H_8ONBr . Ebenso. F. 52°. — 3-Iod-5-aminoanisol, C_7H_8ONJ . Mit Fe u. verd. HCl (Wasserbad), nach Alkalisieren mit Dampf dest. Nadeln aus PAe., F. 86,5°. — 3,5-Dihalogensanisole aus den vorigen nach SANDMEYER. Sämtlich (außer dem ersten) aus PAe. 3-Chlor-5-jodanisol, C_7H_6OClJ , Kp. 267—268°, bei 0° fest. 3,5-Dijodanisol, $C_7H_6OJ_2$, F. 85°. 3-Chlor-5-bromanisol, C_7H_6OClBr , F. 33°. 3-Brom-5-jodanisol, C_7H_6OBrJ , F. 54°. — 3,5-Dihalogensphenole aus den 3-Halogen-5-aminoanisolen durch Entmethylierung mit konz. H_2SO_4 , dann nach SANDMEYER. Sämtlich Nadeln aus PAe., mit Dampf ziemlich flüchtig. Benzoate, Acetate u. Tribromderiv. Nadeln aus A. oder verd. A. 3,5-Dichlorphenylbenzoat, $C_{13}H_8O_2Cl_2$, F. 55°. Acetat, $C_8H_6O_2Cl_2$, F. 38°. 3,5-Dibromphenol, F. 81°. Benzoat, $C_{13}H_8O_2Br_2$, F. 77°. Acetat, $C_8H_6O_2Br_2$, F. 53°. 3,5-Dijodphenylbenzoat, $C_{13}H_8O_2J_2$, F. 93°. 2,4,6-Tribrom-3,5-dijodphenol, $C_6HOBr_3J_2$, F. 226—228°. 3-Chlor-5-bromphenol, C_6H_4OClBr , F. 70°. Benzoat, F. 62°. Acetat, F. 45°. 3-Chlor-2,4,5,6-tetra-bromphenol, $C_6HOClBr_4$, F. 205°. 3-Chlor-5-jodphenol, C_6H_4OClJ , F. 60°. Benzoat, F. 54°. Acetat, F. 47°. 2,4,6-Tribromderiv., $C_6HOClBr_3J$, F. 195°. 3-Brom-5-jodphenol, C_6H_4OBrJ , F. 82,5°. Benzoat, F. 76°. Acetat, F. 46°. 2,3,4,6-Tetrabrom-5-jodphenol, C_6HOBr_4J , F. 220—221°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2077—79. Huddersfield, Techn. Coll.)

LINDENBAUM.

Franz Robert Graesser-Thomas, John Masson Gulland und Robert Robinson, Über Derivate des Homobrenzcatechins. I. OBERLIN (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 263. 641; C. 1926. I. 1971) hat das 2,6-Dinitrohomoveratrol (V.) vom Acetylkreosol (I.) aus dargestellt. Vff. haben V. nach dem gleichen Verf. u. außerdem vom Isokreosol (III.) aus erhalten. Die beiden Verff. werden kurz durch das folgende Schema I.—V. wiedergegeben.

Versuche. Isokreosol, $C_8H_{10}O_2$ (III.). 3-Amino-4-methoxytoluol (m-Kresidin)



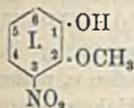
in verd. H_2SO_4 diazotieren, Lsg. auf festes $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, das sich in einem Bad von 17° befindet, tropfen lassen, gleichzeitig Dampf durchblasen, Destillat in Ä. aufnehmen. [Später wurde die Diazolsg. bei tiefer Temp. mit CuCO_3 neutralisiert; Ausbeute ca. 65%.] Fraktion 200—220° ist genügend rein. Die reine Verb. zeigte Kp. 217 bis 218°, Platten, F. 35—36° (vgl. DE VRIES, Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 276 [1909]). FeCl_3 -Rk. in A. grün, dann bläulichgrün. *Acetylderiv.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$, Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 56—57°. *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Platten aus A., F. 80—81°. — *2,6-Dinitroisokreosol*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$ (IV.). Man überschichtet wss. NaNO_2 -Lsg. mit äth. Lsg. von III., gibt unter Schütteln allmählich HCl zu, wäscht am folgenden Tag die äth. Lsg. mit W. u. Na-Acetatlg., rührt sie in konz. Sodalsg. ein u. zerlegt das ausgefallene Na-Salz. Hellgelbe Nadeln aus W. oder Bzl.-PAe., F. 152—153° (Zers.). FeCl_3 -Rk. rötlichbraun. H_2SO_4 -Lsg. orangefarbig. *Na-Salz*, gelbe Nadeln aus A. IV. ist in k. Acetanhydrid unverändert l., liefert aber beim Kochen das *Acetylderiv.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2$, Nadeln aus A., F. 106°. IV. gibt nach Red. mit Phenanthrenchinon kein Phenanthrophenazinderiv. *Phenylhydrazinsalz*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Darst. in Toluol; orangefarbige Nadeln aus A., F. 109°. *Hydroxylaminsalz*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2 \cdot \text{NH}_3\text{O}$, hellorangefarbige Nadeln aus W., Erweichen bei 166°, F. 208°; zerfällt bei 100° glatt in die Komponenten. — Das für die folgenden Verb. nötige Kreosol wird durch Fraktionierung von Buchenholzkreosot gewonnen, Fraktion 219—222° über das Na-Salz gereinigt. — *6-Nitroacetylkreosol* oder *6-Nitro-4-acetoxy-m-tolylmethyläther* (vgl. CARDWELL u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 107. 256 [1915]). Aus Acetylkreosol (I.): 1. Durch Eintragen in HNO_3 (D. 1,42) bei -10° (HNO_3 vorher kochen u. eine Spur NaNO_2 zugeben). 2. Lsg. von HNO_3 (D. 1,42) in wenig Acetanhydrid (+ Spur Harnstoff) eintragen in Mischung von I. u. Acetanhydrid bei -10° , dann W. zugeben. Seidige Nadeln aus A., F. 136—137°. — Extrahiert man die Bzl.-Lsg. des rohen Nitroprod. mit wss. NaOH , so erhält man aus der alkal. Lsg. durch Säure u. Extraktion mit Chlf. etwas *2,6-Dinitrohomobrenzcatechin*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2$, gelbe Prismen aus W., F. 172° (Zers.). Alkal. Lsgg. kirschrot. FeCl_3 -Rk. blaugrün. Liefert durch Methylierung V. — *2,6-Dinitroacetylkreosol* oder *2,6-Dinitro-4-acetoxy-m-tolylmethyläther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2$ (II.). Aus dem 6-Nitroderiv. mit HNO_3 (D. 1,5) unterhalb 10° . Platten aus A., F. 103°. — *2,6-Dinitrokreosol*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$. Aus II. mit h. wss.-alkoh. Soda. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 108°. Gibt nach Lösen in k. HNO_3 (D. 1,42) mit W. keinen Nd., jedoch mit Lsg. von Chinolin in verd. H_2SO_4 ein *Chinolinsalz*, schokoladenbraune Nadeln aus Essigsäure, F. 110° (Zers.). Das zum Vergleich dargestellte *Chinolinsalz des 3,5,6-Trinitroguajacols* (vgl. POLLECOFF u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 118. 645; C. 1919. I. 723), $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_4$, bildet gelbe Nadeln aus A., F. 185° (Zers.). — *2,6-Dinitrohomoveratrol*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$ (V.). Aus dem Na-Salz von IV. oder Dinitrokreosol mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. K_2CO_3 (125°, 2 Std.). Nadeln aus A. oder PAe., F. 92°. — *Anhydrokotarnin-2,6-dinitrohomoveratrol*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{N}_3$. Aus den Komponenten in sd. CH_3OH . Orange gelbe, diamantähnliche Platten aus A., F. 141°, zl. in Bzl. Zerfällt mit sd. Eg. in die Komponenten. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1971—76.)

LINDENBAUM.

John Masson Gulland und Robert Robinson, *Über Derivate des Homobrenzcatechins*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) In der Absicht, 2-Nitrohomoveratrol darzustellen, wurde zuerst das *Sulfonylchlorid* I. nitriert, jedoch das *5-Nitroderiv.* erhalten. Darauf

Albert Edward Oxford, *Über neue 3- und 6-Substitutionsprodukte des Guajacols und Veratrols*. Nach FRANCIS (Journ. Chem. Soc. London 89. 1; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3798 [1906]) ist Benzoylnitrat bei -15° ein vorzügliches Reagens, um Phenole u. ihre Äther in o-Stellung zu nitrieren. Allerdings wird Veratrol nicht, wie FRANCIS behauptet, zum 3-, sondern zum 4-Nitroderiv. nitrirt. Läßt man Benzoylnitrat auf o-Methoxyphenylacetat einwirken, so entsteht nur wenig 3-Nitro-, hauptsächlich 5-Nitroderiv. Dagegen liefert Acetylnitrat bei -15° die beiden Nitroderiv. in etwa gleichen Mengen, u. es gelingt so, obwohl mit mäßiger Ausbeute, das noch unbekannte 3-Nitroguajacol (I.) darzustellen. Die Konst. folgt aus der Methylierung zum 3-Nitroveratrol u. der Verschiedenheit vom 6-Nitroguajacol. — Bei weiterer Nitrierung liefert I. 3,4- u. 3,6-Dinitroguajacol sowie wenig 3,4,6-Trinitroguajacol, welch letzteres besser direkt aus I. oder der 3,6-Dinitroverb. erhalten wird. Weitere Nitrierung des 5-Nitroguajacols führt zum 4,5,6-Trinitroguajacol, von KOHN u. LÖFF (Monatshefte f. Chemie 45. 605; C. 1925. II. 2262) auf anderem Wege erhalten. Die Konst. der Dinitroverb. wurde durch Überführung in die Dinitro- u. Diaminoveratrole bewiesen; das 3,6-Diamin kondensiert sich nicht mit Phenanthrenchinon.

Versuche. 3-Nitroguajacol, $C_7H_7O_4N$ (I.). Lsg. von 30 g o-Methoxyphenylacetat u. 25 ccm CH_3COCl in 60 ccm CCl_4 mit 31 g äußerst fein gepulvertem $AgNO_3$ 3 Std. rühren (Kältemischung), Filtrat nach Schütteln mit W. trocknen, Prod. fraktionieren. Unter 20 mm erhalten die Fraktionen 140—170, 170—190, 190—200°. Die dritte ist fast reines 5-Nitro-2-methoxyphenylacetat, Nadeln aus A., F. 101—102°. Die beiden ersten werden zusammen mit h. 2-n. NaOH unter Schütteln schnell verseift, angesäuert, ausgeäthert, Prod. aus PAe., dann dreimal aus CS_2 umkrystallisiert. Gelbliche rhomb. Nadeln (krystallograph. Unters. vgl. Original), F. 68,5—69,5°, ll. außer in W., CCl_4 , PAe., CS_2 , ziemlich flüchtig mit Dampf. $FeCl_3$ -Rk. violett. Na-Salz, dunkelrote mkr. Fäden aus Soda + NaOH, sl. in W. Acetylderiv., hellgelbes Öl, Kp._{12,5} 168—169°. Benzoylderiv., Platten aus A., F. 88—89°, wl. in k. CH_3OH ; auch aus o-Methoxyphenylbenzoat u. Acetylnitrat erhältlich. Methyläther (3-Nitroveratrol), aus verd. CH_3OH , F. 64—65°. — 3-Aminogujacol; mit h. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. oder Zn u. wss.-alkoh. HCl; Nadeln aus PAe., F. 95—96°; bräunt sich am Licht; $FeCl_3$ -Rk. braun. — 6-Aminogujacol, $C_7H_9O_2N$. Aus 6-Nitroguajacol (nicht erhältlich aus Guajacol u. Acetylnitrat) mit sd. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. Silberglänzende Blättchen aus PAe., F. 83,5°. $FeCl_3$ -Rk. portweinfarbig. Triacetylderiv., $C_{13}H_{15}O_6N$, Nadeln aus PAe., F. 122—124°. — 3,6-Dinitroguajacol, $C_7H_6O_6N_2$. Aus I. mit HNO_3 (D. 1,42) in Eg. (Eiskühlung), sofort mit W. fallen, teilweise neutralisieren. Gelbe Prismen aus CS_2 , mehrmals W., dann PAe., F. 69—70°, ll. außer in CS_2 , PAe. Gibt keine $FeCl_3$ -Rk. Orangerote Lsg. in Soda gibt mit NaOH das Na-Salz, orangerote Stäbchen. Red. mit Zn u. wss.-alkoh. HCl liefert das Diamin; dieses zeigt permanganatfarbige $FeCl_3$ -Rk. Acetylderiv., gelbliche Nadeln aus A., F. 56°. Benzoylderiv. nicht erhältlich. — 3,6-Dinitroveratrol, $C_9H_8O_6N_2$. Mit $(CH_3)_2SO_4$ u. K_2CO_3 in sd. Xylol. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 56°, zl. in k. CH_3OH , swl. in PAe. — 3,6-Diaminoveratrol, $C_8H_{12}O_2N_2$. Mit Zn u. wss.-alkoh. HCl. Nadeln aus PAe., F. 82°, sl. in W. Wird an der Luft sofort grau. $FeCl_3$ -Rk. permanganatfarbig. Triacetylderiv., $C_{14}H_{18}O_6N_2$, Prismen aus PAe., F. 96—97°. — 3,4-Dinitroguajacol, $C_7H_6O_6N_2$. Aus der wss. Mutterlauge des 3,6-Isomeren durch Extraktion mit Ä. Nach Auskochen mit CS_2 mkr. Platten aus CCl_4 , F. 109,5—110°, wl. in k. W., CS_2 , CCl_4 , PAe., auch sonst weniger l. als das 3,6-Isomere. $FeCl_3$ -Rk. rotbraun. Na-Salz, gelbe, haarförmige Nadeln aus Soda + NaOH. Acetylderiv., Blättchen aus A., F. 99—100,5°. Benzoylderiv., Prismen aus verd. A., F. 132—133°. Methyläther (3,4-Dinitroveratrol), F. 91°. 3,4-Dinitroguajacol u. -veratrol liefern mit Zn u. wss.-alkoh. HCl Diamine, welche sich mit Phenanthrenchinonbisulfid zu Azinen kondensieren. Letztere fluorescieren grün in Bzl. u. lösen

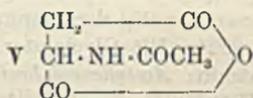
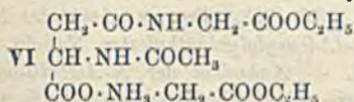
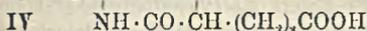
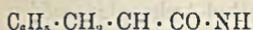


sich in konz. H_2SO_4 magentafarbig. *3,4-Diaminoguaajacol* gibt permanganatfarbige $FeCl_3$ -Rk., doch weniger tief als das 3,6-Isomere. — *3,4,6-Trinitroguajacol*, $C_7H_5O_8N_3$. Aus I. mit k. HNO_3 (D. 1,42) oder aus 3,6-Dinitroguajacol u. k. konz. HNO_3 . Die Verb. ist dimorph: hellgelbe Blättchen aus W. oder CCl_4 bei langsamer Ausscheidung, F. 108—109°, u. gelbliche Nadeln aus konz. CCl_4 -Lsg. oder Bzl. + wenig PAe., F. 113,5°, besonders aus letzterem Solvens große monokline Krystalle (krystallograph. Unters. vgl. Original). Die höher schm. Form zers. sich schon von 131° ab, die andere erst zwischen 145 u. 175°. Unterhalb 131° erstarren beide Schmelzen zur höher schm. Form. Die Verb. ist wl. in W., löst sich in Soda unter CO_2 -Entw. u. ist gegen Lauge viel empfindlicher als die bekannten Isomeren. Das gelbe *Na-Salz* gibt mit NaOH tiefrote Lsg., welche $NaNO_2$ enthält. Methylierung mit $(CH_3)_2SO_4$ u. K_2CO_3 in sd. Xylol gelingt nicht. *Benzoylderiv.*, Nadeln aus verd. A., F. 146—147°. *Chinolinsalz*, $C_7H_5O_8N_3$, C_9H_7N , fällt aus der verd. wss. Lsg. mit Chinolinsulfat sofort aus u. bildet tiefgelbe Prismen aus Chlf.-PAe., Erweichen bei 185°, Zers. 190°. *Pyridinsalz*, undeutliche, gelbe Prismen aus CH_3OH , Erweichen bei 146°, F. 150—153° (Zers.). — *4,5,6-Trinitroguajacol*, $C_7H_5O_8N_3$. Aus 5-Nitroguajacol wie das vorige (Eiskühlung). Gelbliche Nadeln aus Chlf.-PAe., F. 144—147° (Zers.), wl. in W. (orangefarbig), ll. in Soda unter CO_2 -Entw. u. Ausscheidung des gelben, voluminösen *Na-Salzes*. *Benzoylderiv.*, F. 140—143°. *Chinolinsalz*, gelbe Plättchen aus Chlf.-PAe., F. 207—209° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2004—11. Manchester, Univ.) LINDENB.

Frederick George Soper und **Gilbert Freeman Smith**, *Halogenierung von Phenolen*. Vff. besprechen den Mechanismus der Halogenierung von Phenolen u. prüfen die Ansicht verschiedener Autoren, daß das positive Halogenion die Halogenierung bewirke, nach. Sie lassen $HOCl$ u. Cl_2 auf *Phenol*, *o*-, *m*- u. *p*-Kresol, *o*- u. *p*-Chlorphenol, *3*-Chlor-*p*-kresol, *o*-, *m*- u. *p*-Nitrophenol, *1,3,4*-Xylenol, *Salicylsäure*, *Phenetol*, *Anisol* u. *Anissäure* einwirken u. verfolgen den Verlauf der Rk. durch Titrierung des durch die $HOCl$ aus KJ gebildeten J_2 in saurer Lsg. Für die Einw. von $HOCl$ ergibt sich, daß die Chlorierung nicht durch das positive Halogenion bewirkt wird. Vff. nehmen an, daß Cl_2 u. $HOCl$ als ganze Moleküle reagieren u. intermediär eine Verb. mit dem Phenoxydion bilden. Je stärker sauer ein Phenol ist, desto geringer ist die Rk. zwischen seinem Ion u. $HOCl$. Diese reagiert nicht mit Phenoläthern, da diese kein Phenoxydion bilden können. — Die für die Chlorierung bewiesenen Anschauungen lassen sich sinngemäß auf die Bromierung u. Jodierung übertragen. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1582—91. Bangor, Univ.) RAECKE.

Max Bergmann, **Ferdinand Stern** und **Charlotte Witte**, *Über neue Verfahren der Synthese von Dipeptiden und Dipeptidanhidriden*. Eine ganze Reihe von funktionell verschiedenen Derivv. acetylierter Aminosäuren läßt sich in Peptidbindung überführen; aus den acetylierten Peptiden kann die Acetylgruppe hydrolyt. abgespalten werden, ohne daß zugleich auch die Peptidbindung völlig aufgelöst wird. — Läßt man das Azlacton der α -Acetaminozimtsäure in Ggw. geeigneter Lösungsm. auf alkal. Lsgg. von Aminosäuren einwirken, so erhält man — bei nachfolgender katalyt. Hydrierung — die Acetylverb. eines oder mehrerer stereomerer Dipeptide, aus denen die freien Dipeptide oder deren Anhydride gewonnen werden können. Bei Verwendung der *d*-Glutaminsäure spielt sich folgender Rk.-Verlauf ab: Azlacton der Acetaminozimtsäure + *d*-Glutaminsäure \rightarrow α -Acetaminozinnamonyl-*d*-glutaminsäure (I) $\xrightarrow{+H_2}$ *N*-Acetyl-*d*- (u. -l)-phenylalanyl-*d*-glutaminsäure (II) $\xrightarrow{-CH_3CO}$ *d*- (u. l)-Phenylalanyl-*d*-glutaminsäure (III) $\xrightarrow{-H_2O}$ *l*-Phenylalanyl-*d*-glutaminsäureanhydrid (IV). Durch die Hydrierung von I erhält II ein zweites asymm. C-Atom u. man bekommt (in nahezu gleicher Menge) zwei stereoisomere Dipeptide, die leicht voneinander getrennt werden können; durch n. HCl werden sie dann zu den opt.-aktiven Dipeptiden III hydrolysiert. Es wird also das Phenylalanin quasi in statu nascendi durch Peptidbindung

mit der d-Glutaminsäure in seine beiden räumlich entgegengesetzten Formen zerlegt, die entweder als akt. Peptide oder nach Totalhydrolyse in Form von opt. reinem d- u. l-Phenylalanin getrennt gewonnen werden können. In der Möglichkeit, nur die eine für die Peptidbildung notwendige Aminosäure in opt. akt. Zustand einzusetzen u. doch zu völlig einheitlichen Peptiden zu kommen, u. andererseits mehrere isomere Peptidformen nebeneinander gewinnen zu können, liegen die Vorzüge dieses Verf. — Die beiden Säuren III unterscheiden sich von den bisher in dieser Richtung untersuchten Dipeptiden durch ihr Verh. bei der Alkalititration: schon in wss. Lsg. verhalten sie sich nahezu als zweibas. Säuren. — Dipeptidanhidride lassen sich bequem ohne Isolierung von Zwischenstufen aus den Acetylverb. darstellen; auf diese Weise wurden d- (u. l-) Phenylalanyl-l-tyrosinanhidrid synthetisiert. Die d-Verb. wird von k. n. NaOH bei kürzerem Stehen nicht aufgelöst, in warmer löst sie sich erst u. bildet beim raschen Abkühlen eine Gallerte, überschüssige Lauge spaltet zum Dipeptid. — Auch das Azlacton des Acetylphenylalanins kann zur Peptidsynthese dienen; es wird dargestellt, indem man Phenylalanin mit Essigsäureanhydrid acetyliert u. gleichzeitig anhydriert. Mit seiner Hilfe wurde Phenylalanylglycin erhalten. Ebenso läßt sich Leucin ins Azlacton seiner Acetylverb. verwandeln u. mit Alanin zum Acetyl-leucylalanin vereinigen. — Ein dritter Typ von Anhydriden acetylierter Aminosäuren der wahrscheinlichen Formel V wurde aus l-Asparaginsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten, die sich mit 2 Moll. Glycinester zu einem Glycinestersalz eines N-Acetyl-asparaginylglycinesters VI verbindet.



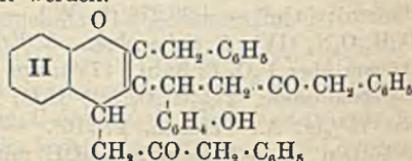
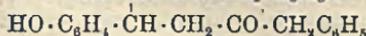
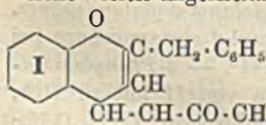
Versuche. α -Acetaminocinnamoyl-d-glutaminsäure, $C_{16}H_{18}O_6N_2$ (I); Schütteln von d-Glutaminsäure in NaOH mit Acetaminozimtsäureazlacton u. Aceton; aus A., Nadeln, F. 170° (korr., nach vorherigem Sintern); $[\alpha]_D^{22} = -4,6^{\circ}$ (in Py.). — N-Acetyl-l-phenylalanyl-d-glutaminsäure, $C_{16}H_{20}O_6N_2 + H_2O$ (II); Red. von I in Eg. mit H u. Pd-Schwarz; aus W., Nadeln oder Prismen, F. 140° (korr.); $[\alpha]_D^{22} = +5,6^{\circ}$ (in abs. A.). Mit Diazomethan: Dimethylester, $C_{18}H_{21}O_6N_2$; aus Essigester, rhomb. Tafeln, F. 135° (korr.); $[\alpha]_D^{21} = -9,2^{\circ}$ (in abs. Methylalkohol). — N-Acetyl-d-phenylalanyl-d-glutaminsäuredimethylester, $C_{18}H_{21}O_6N_2$; die in den Mutterlaugen von II befindliche d-Säure läßt sich nicht krystallisiert gewinnen; daher Veresterung mit Diazomethan; aus Essigester, Nadeln, F. 129°; $[\alpha]_D^{24} = -21,2^{\circ}$ (in abs. Methylalkohol). — l-Phenylalanin, $C_9H_{11}O_2N$; durch Hydrolyse der linksdrehenden Verb. II mit sd. konz. HCl, Verestern, Entfernen der Glutaminsäure; aus W.; $[\alpha]_D^{22} = -35,03^{\circ}$ (in W.). — Analog: d-Phenylalanin; $[\alpha]_D^{21} = +35,00^{\circ}$ (in W.). — l-Phenylalanyl-d-glutaminsäure, $C_{14}H_{18}O_5N_2$ (III); Verseifen der l-Form von II mit sd. n. HCl (50 Min., im Bad von 130°), öfters Eindampfen im Vakuum unter Zusatz von W.; beim Stehenlassen über Nacht bei 0° scheidet sich unveränderte II ab; das Filtrat wird von HCl mit Ag-Acetat befreit u. im Vakuum eingeeengt (dabei erhält man unter Umständen zuerst beträchtliche Mengen IV); aus A. oder W., Prismen, F. 235° (korr., nach vorherigem Sintern); $[\alpha]_D^{20} = +20,27^{\circ}$ (in W.). — Anhydrid der l-Phenylalanyl-d-glutaminsäure, $C_{14}H_{16}O_4N_2$ (IV); 1. siehe oben. 2. Erhitzen von l-Phenylalanyl-d-glutaminsäure bei 0,6 mm über P_2O_5 (2 Stdn., 175°); aus W., Nadeln, F. 242—244°. — d-Phenylalanyl-d-glutaminsäure, $2 C_{14}H_{18}O_5N_2 + H_2O$; Verseifung der d-Form von II mit n. HCl; aus 75% ig. A., Prismen, F. 216°. — α -Acetaminocinnamoyl-l-tyrosin, $C_{20}H_{20}O_5N_2$; Schütteln von l-Tyrosin in NaOH mit Acetaminozimtsäureazlacton u. Aceton, Filtrieren, Versetzen mit n. HCl (dabei fällt eine Substanz, F. 280°, in geringer Menge aus), Einengen. Reinigung durch Fällen der Lsg. in HCl mit NH_3 , F. 217—218° (korr.);

$[\alpha]_D^{20} = +47,1$ (in wasserfreiem Py.). 10 g davon werden in einer Mischung von 25 ccm Eg., 25 ccm W. u. 50 ccm abs. A. gel. u. mit 0,5 g Pd-Schwarz hydriert; unter diesen Bedingungen läßt sich *N*-Acetyl-*d*- (u. *l*-) phenylalanyl-*l*-tyrosin, $C_{20}H_{22}O_6N_2$, getrennt erhalten; die *d*-Verb. scheidet sich aus; $F. 237^0$ (korr.); $[\alpha]_D^{20} = +25,1^0$ (in Py.); Verarbeitung der Lsg. nach dem Eindampfen zur Trockene siehe unten; es entsteht ein Gemisch der beiden Isomeren. — *d*-Phenylalanyl-*l*-tyrosinanhydrid, $C_{18}H_{18}O_3N_2$; Erhitzen der Acetylverb. mit Essig- u. Salzsäure (1 Stde. im Bad von 130^0), mehrmaliges Eindampfen mit W. u. Methylalkohol im Vakuum, Stehenlassen mit methylalkohol. HCl (über Nacht, bei 0^0), Verdampfen, Übergießen mit methylalkoh. NH_3 ; aus Methylalkohol durch Zusatz von W., Nadeln oder Prismen, $F. 267^0$ (korr., unter Zers.); h. NaOH liefert einen Körper der Zus. eines Dipeptids aus Thyrosin u. Phenylalanin, $C_{18}H_{20}O_4N_2$. — *l*-Phenylalanyl-*l*-tyrosinanhydrid, $C_{18}H_{18}O_3N_2$; das oben erwähnte Acetylpeptidgemisch wird durch Veresterung u. nachfolgende Behandlung mit methylalkoh. NH_3 in ein Gemisch von *d*- u. *l*-Phenylalanyl-*l*-tyrosinanhydrid verwandelt, aus dem die *d*-Verb. mit Methylalkohol extrahiert wird. $F. 300^0$ (unter Aufschäumen). — Azlacton des *N*-Acetyl-*d,l*-phenylalanins [*d,l*-2-Methyl-4-benzylloxazolin-(4,5)-on-(5)], $C_{11}H_{11}O_2N$; aus *d,l*-Phenylalanin u. Essigsäureanhydrid, $Kp_{0,8} 118^0$. Geht beim Stehen mit W. in Acetyl-*d,l*-phenylalanin, $F. 150-151^0$, über. Gibt mit NH_3 das Amid des *N*-Acetylphenylalanins, $C_{11}H_{14}O_2N_2$, Nadeln, $F. 165^0$. — Acetyl-*d,l*-phenylalaninglycinäthylester, $C_{15}H_{20}O_4N_2$; aus *d,l*-2-Methyl-4-phenylloxazolidon u. Glycinester, $F. 135^0$. Verseifung mit sd. HBr liefert *d,l*-Phenylalanylglycinbromhydrat, $C_{11}H_{14}O_3N_2$, HBr; aus Eg.-Lsg. durch Fällen mit Ä., $F. 211^0$. — Azlacton des *N*-Acetyl-leucin, analog der Alaninverb., $Kp_{0,4} 73-75^0$. Daraus: Amid des *N*-Acetyl-leucin, $F. 202^0$. Mit Glycinester: *N*-Acetyl-*d,l*-leucylglycinäthylester, Nadeln, $F. 121^0$. Mit *d,l*-Alanin: Acetylleucylalanin, $F. 203^0$. — Anhydrid der *N*-Acetyl-*l*-asparaginsäure, $C_6H_7O_4N$; Kochen von Asparaginsäure mit Essigsäureanhydrid bis zur Lsg., Abkühlen, Verdampfen bei 0,5 mm; aus Eg., sechsseitige Prismen, $F. 141^0$. Mit Glycinäthylester entsteht scheinbar das Glycinestersalz des *N*-Acetyl-asparaginoylglycinesters, $C_{14}H_{25}O_8N_3$; aus A., Nadeln, $F. 142^0$. (LIEBIGS Ann. 449. 277 bis 302.)

W. WOLFF.

Shozo Yamaguchi, Über die katalytische Wirkung von reduziertem Kupfer auf Oxime. XV. Mitt. über die Beckmannsche Umlagerung. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto Serie A. 9. 427—37. — C. 1926. I. 3538.) LINDENBAUM.

Robert Dickinson, Die Kondensation von Benzylmethylketon mit Salicylaldehyd. Untersucht wurde die Kondensation von Benzylmethylketon mit Salicylaldehyd unter dem Einfluß von Aminen u. NaOH. Mit Piperidin oder Diäthylamin entsteht eine Verb. $C_{16}H_{14}O_2$, welche als 2-Oxystyrylbenzylketon aufzufassen ist. Die Konstitution folgt aus der Verschiedenheit des Methyläthers von dem aus 2-Methoxybenzaldehyd u. Benzylmethylketon mit HCl zugänglichen Prod. Bei der Kondensation mit alkoh. NaOH entstehen fünf Verb., welche alle der Formel $C_{14}H_{10}O_4$ entsprechen. Wahrscheinlich leiten sie sich von dem intermediär entstehenden $\alpha,\gamma,\varepsilon$ -Triphenylacetyl- β,δ -di-o-oxyphenylpentan, $C_6H_5 \cdot CH_2CO \cdot CH[CH(C_6H_4OH)] \cdot CH_2CO \cdot CH_2C_6H_5$, durch H_2O -Abspaltung ab. Es entstehen hierbei vielleicht Pyranderivv. der Formeln I u. II, welche vielen Eigenschaften der Verb. gerecht werden.



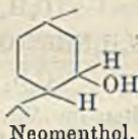
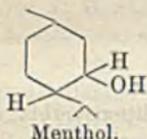
Versuche. Benzylmethylketon kondensiert sich bei Ggw. von Piperidin mit Salicylaldehyd zu 2-Oxystyrylbenzylketon, $C_{16}H_{14}O_2$, aus A., $F. 181^0$; Semicarbazon,

Ä., unl. in h. Äthylacetat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2399—2404. Ames [J.], State Coll.)

KINDSCHER.

Otto Zeitschel und Harry Schmidt, *Über die Raumisomerie in der Mentholreihe.*

Die von VAVON (S. 198) beschriebene, auf dem Begriff der sterischen Hinderung beruhende Methode zur Best. der cis-trans-Isomerie cycl. Verb. läßt sich anscheinend nicht ohne weiteres auf Menthol-Neomenthol anwenden. VAVON u. COUDERC (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 405 [1924]; C. 1924. II. 1790) schreiben dem Neomenthol auf Grund seiner schwierigen Veresterung u. schwierigen Verseifung des Esters die Konst. eines cis-Alkohols zu, im Gegensatz zum Menthol, der trans-Verb. Vff. haben Verss. über das Verh. der beiden Stereoisomeren gegenüber wasserabspaltenden Mitteln gemacht: Neomenthol geht dabei viel leichter in Menthan über als Menthol, was mit der räumlich benachbarten Stellung eines OH u. eines tertiären H-Atoms erklärt wird; auch bei der Einw. von PCl_5 oder SOCl_2 auf Neomenthol entsteht vorwiegend Menthan, während sich die OH-Gruppe des Menthols im ersteren Falle glatt durch Cl ersetzen läßt bzw. im zweiten Falle sich beständig zeigt, indem Menthol zurückgewonnen wird. — Bei der Einw. von HNO_2 auf l-Menthylamin entsteht l-Menthol, auf d-Menthylamin Menthan nach WALLACH (z. B. LIEBIGS Ann. 276. 296 [1893]); letzterer führt dieses Verh. auf die nähere oder entferntere Lage von Substituent u. tertiärem H-Atom zurück. Dementsprechend halten Vff. das d-Menthylamin für das dem d-Neomenthol zugehörige Amin, zumal auch die Konstanten der beiden Amine u. ihrer Derivv. in den Rahmen der Regel von v. AUWERS u. SKITA fallen. — Aus den physikal. Konstanten von Menthol u. Neomenthol läßt sich kein Schluß auf die Lage der OH-Gruppe ziehen; für l-Menthol u. d-Isomenthol ergeben diese Konstanten nach der Auwers-Skitaschen Regel die Konfiguration einer trans- bzw. cis-



Verb.; die entsprechenden Alkohole haben daher nebenstehende räumliche Strukturformeln. Die Tatsache der schwierigen Veresterung des Neomenthols muß unerklärt bleiben.

Versuche. *l-Menthol*, aus japan. Pfefferminzöl, mit folgenden Konstanten: F. 42—43°; Kp.₇₆₀ 216°; D.¹⁵₂₀ 0,900; $\alpha_D^{31} = -43,75^\circ$; $[\alpha]_D = -48,5^\circ$; $n_D^{27} = 1,45\ 412$; $n_D^{20} = 1,46\ 096$. *Formiat*, F. +9°; Kp.₇₆₀ 220—223°; D.¹⁵₁₅ 0,940; $\alpha_D = -75^\circ$; VZ. 303. *Acetat*, Kp.₇₆₀ 228°; D.¹⁵₁₅ 0,930; $n_D^{20} = 1,445\ 62$; $\alpha_D = -72,60^\circ$; VZ. 282. α -*Naphthylurethan*, Nadeln, F. 126°. — *Inakt. Menthol*. Nadeln, F. 34°; Kp.₇₆₀ 216°; D.¹⁵₂₀ 0,900; $n_D^{20} = 1,46\ 150$; Mol.-Refr. 47,6. *Acetat*, farblose Fl., Kp.₇₆₀ 228—229°; D.¹⁵₁₅ 0,931; $n_D^{20} = 1,44\ 600$; Mol.-Refr. 57,02; VZ. 282. *Phenylurethan*, Nadeln, F. 103—104°. — *d-Neomenthol*, durch Austausch der Oxydationstufen von l-Menthol mittels Isopropylalkohol u. Al-Isopropylat, längerer Erhitzen obiger Substanzen, W.-Dampfdest., phthalisieren des Reaktionsprod., fraktioniertes Verseifen; farblose Fl., F. -15°; Kp.₇₆₀ 211,5—211,8°; D.¹⁵₁₅ 0,903; $\alpha_D = +17,7^\circ$; $[\alpha]_D = +19,6^\circ$; $n_D^{20} = 1,46\ 030$; Mol.-Refr. 47,6. Auch aus japan. Pfefferminzöl erhältlich. *Acetat*, Prismen, F. 37,2—37,8°; Kp.₇₆₀ 227°; D.¹⁵₂₅ 0,921; $\alpha_D^{32} = +38,1^\circ$; $n_D^{25} = 1,44\ 381$; Mol.-Refr. 57,13; VZ. 283. *Formiat*, farblose Fl., F. -21°; Kp.₇₆₀ 221—222°; D.¹⁵₁₅ 0,940; $\alpha_D = +42,80^\circ$; $n_D^{20} = 1,44\ 902$; VZ. 302,4. *Propionat*, Kp.₇₆₀ 239—240°; D.¹⁵₁₅ 0,922; $\alpha_D = +35,0^\circ$; $n_D^{20} = 1,44\ 560$; VZ. 265. *Phenylurethan*, aus Lg., Nadeln, F. 108°. α -*Naphthylurethan*, weiße Nadeln, F. 126°. *Allophansäureester*, Erhitzen von d-Neomenthol mit Harnstoff auf 150° (12 Stdn., 150 mm), aus Bzl., Nadeln, F. 215,5°. — *Inakt. Neomenthol*, analog dem d-Neomenthol, aus PAe., Prismen, F. 51°; Kp.₇₆₀ 211,4—211,8°; D.¹⁵₁₅ 0,903; $n_D^{20} = 1,46\ 040$; Mol.-Refr. 47,6. *Acetat*, Fl., die beim Abkühlen zu prismat. Krystallen erstarrt; F. 27°; Kp.₇₆₀ 227°; D.¹⁵₁₅ 0,928; $n_D^{20} = 1,44\ 580$; VZ. 283. *Phenylurethan*, Nadeln, F. 114°. α -*Naphthylurethan*, Nadeln, F. 132°. — Die Resultate von ver-

gleichenden Verss. über Wasserabspaltung aus l-Menthol u. d-Neomenthol sind in einer Tabelle zusammengestellt. — Bei Behandlung eines Gemisches von l-Menthylacetat u. d-Neomenthylacetat mit Eg. u. H_2SO_4 (Verseifung u. teilweise Abspaltung von W.) u. nachfolgender Oxydation wird l-Menthol ($\alpha_D = -39^\circ$) erhalten. — Einw. von PCl_5 auf l-Menthol bzw. d-Neomenthol in PAe. bei 0° führt ersteres zum großen Teil in ein Chlorid, letzteres in *Menthen* ($\alpha_D = +32^\circ$, $D_{15}^{15} = 0,840$) über, während Thionylchlorid l-Menthol unverändert läßt bzw. Neomenthol in *Menthen* (Kp.₇₆₀ 168—169°; $D_{15}^{15} = 0,818$; $\alpha_D = +65,75^\circ$; $[\alpha] = +80,5^\circ$; $n_D^{20} = 1,45420$) verwandelt. — *l-Menthon*. a) nach BECKMANN (LIEBIGS Ann. 250. 375 [1888]) aus l-Menthol; F. -7° ; Kp.₇₆₀ 210°; $D_{15}^{15} = 0,8972$; $\alpha_D = -25,40$; $n_D^{20} = 1,45038$. *Semicarbazon*, F. 184°. *Oxim*, F. 58°. b) analog aus d-Neomenthol unter guter Kühlung. Durch Vakuumdest. über Borsäure werden alkoh. Bestandteile entfernt. — *d-Isomenthon*, durch Oxydation von d-Isomenthol in alkohol. Lsg. nach BECKMANN unter Eiskühlung. Nach Dest. über Borsäure: F. ca. -35° ; Kp.₇₆₀ 212°; $D_{15}^{15} = 0,902$; $\alpha_D = +85,10^\circ$; $[\alpha]_D^{100} = +95^\circ$; $n_D^{20} = 1,45302$; Mol.-Refr. 46,19. *Semicarbazon*, Blättchen, F. 164°. *Oxim*, flüssig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2298—2307. Hamburg, Billbrook, Anton Deppe Söhne.) W. WOLFF.

Harushige Inoue, *Über katalytische Wirkung japanischer saurer Erde*. II. *Wirkung auf Oxime*. (I. vgl. S. 2032.) Erhitzt man 20 g *Acetophenonoxim* mit 10 g japan. saurer Erde, so erfolgt bei 180° heftige Rk., wobei ein Teil überdest. Isoliert u. nachgewiesen wurden: *Essigsäure*, *Benzoesäure* (zusammen 0,69 g), von bas. Prodd. (0,81 g) *Anilin*, NH_3 , von neutralen Prodd. (4,20 g) *Benzonitril* (0,55 g), *Acetophenon*, ferner *Acetanilid* (1,33 g). — Aus 12,5 g *Benzophenonoxim* bei 145° : *Benzoesäure* (0,12 g), bas. Prodd. (0,63 g), darunter NH_3 , neutrale Prodd. (4,81 g), davon *Benzonitril* (0,04 g), *Benzanilid* (2,04 g). — Aus 12,9 g *Menthonoxim* bei 200° : *Decylensäure* (0,46 g), bas. Prodd. (0,60 g), darunter NH_3 , neutrale Prodd. (5,81 g), davon *Menthonitril* (0,55 g), *Menthon*. — Vf. ist wegen der relativ hohen Ausbeuten an Acet- u. Benzanilid der Ansicht, daß die Hauptrk. eine BECKMANNsche Umlagerung ist. Das Anilin entsteht durch Hydrolyse der Anilide. In der Tat lieferten Verss. mit Acet- bzw. Benzanilid u. saurer Erde bei 300° Anilin, Säuren, Nitril u. NH_3 . Das Acetophenon kann aus der Hydrolyse des Oxims oder von intermediär gebildetem Methylphenylketimin herführen (vgl. LACHMAN, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1477; C. 1924. II. 1188). (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 177—79. Tokio, Imp. Industr. Lab.) LINDENBAUM.

Ernst Weitz und Heinz Werner-Schwechten, *Über den Ammoniumcharakter der Triarylamine*. VII. Mitt. *über freie Ammoniumradikale*. (VI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 432; C. 1926. I. 2795.) Triarylamine lassen sich als Ammoniumradikale auffassen u. bilden als solche mit Säureresten Salze, sog. *Triarylaminiumsalze* von der Zus. $[Ar_3N] \cdot X$. Diese Salzbildung erfolgt, entsprechend dem ziemlich edlen Charakter des Triarylaminradikals, nicht mit Säuren unter H_2 -Entw., sondern nur unter der Einw. oxydierender Agenzien. So erhielt WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4268 [1907]. 43. 699 [1910]) mit Br ein sehr zersetzliches Tribromid des Tri-tolylamins u. a. Verbb. Vff. gelingt es jetzt, Aminiums Salze mit nur einem Säurerest darzustellen. — *Tri-p-tolylaminumpikrat*, $[(C_7H_7)_3N] \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, entsteht bei der Oxydation des entsprechenden Amins mit Bleidioxid bei Ggw. von Pikrinsäure in stark gekühlter Bzl.-PAe.-Lsg., aus Chlf. mit Ä. gefällt, metallglänzende, tiefblaue Kristalle. Wegen seiner Zersetzlichkeit läßt es sich nur indirekt analysieren; es wird 1 Äquivalent Reduktionsmittel auf 1 Mol. Tri-p-tolylamin verbraucht. — *Tri-p-tolylaminumperchlorat*, $[(C_7H_7)_3N] \cdot (ClO_4)$, kann nicht analog obiger Verb. dargestellt werden, sondern bildet sich bei der Einw. von Chlortetroxyd (nach GOMBERG, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 398; C. 1923. III. 895) auf das Amin; ersteres wirkt also ganz wie ein Halogen, d. h. als Anionradikal, das die Tendenz hat, in den Ionenzustand überzugehen. Man versetzt eine Lsg. von Tri-p-tolylamin u. J in Ä.

unter Kühlung mit einer Lsg. von Silberperchlorat in Ä., aus Chlf. durch Zusatz von Ä., violettblaues, feines Krystallpulver, F. 123°. Verpufft bei höherer Temp., wl. in W., l. in Alkoholen u. Eg., sl. in Chlf.; die Lsgg. sind, besonders in der Wärme, zersetzlicher als die feste Substanz. Red.-Mittel wirken wie oben. — Einw. von z. B. PbO_2 auf eine Lsg. von Tri-p-tolylamin in Eg. führt zu einem *Tritolylaminiumacetat*. — Die Existenz dieser Salze ist eine Stütze für die Anschauung von der Radikalnatur der sog. Dihydrodipyridyle. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, daß hier einwertige Ammoniumradikale, die ihrer Zus. nach gesätt. Verb., u. Salze, die Radikale sind, vorliegen. Die Triarylaminiumsalze können als „quaternäre“ Salze der von WIELAND gefundenen Diarylnstickstoffradikale betrachtet werden. — Auch das Tri-o-aminotriphenylamin läßt sich vermutlich mit Bleitetraacetat in Eg. bei Ggw. von Pikrinsäure zu einem merichinoiden u. weiterhin zu dem holochinoiden *N,N'-Tetraphenylbenzidinsalz* oxydieren; auch schon durch Silberperchlorat allein wird es zu einem Farbsalz oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2307—14. Halle, Univ.)

W. WOLFF.

C. Porlezza und U. Gatti, *Einwirkung von Calciumhydrid auf einige organische Verbindungen*. III. Mitt. *Acetophenon*. (II. vgl. Gazz. chim. ital. 55. 224; C. 1925. II. 1515.) In der Kälte ist die Einw. von CaH_2 auf *Acetophenon* bei allmählicher Zugabe kleiner Mengen von W. auch bei Fortdauer eines Vers. bis zu 2 Wochen nur sehr gering. Nach Extraktion des Rk.-Prod. mit Ä. wurde bei der Dest. einer sehr kleinen Menge einer einheitlichen organ. Substanz vom F. 273° gewonnen, die in den meisten organ. Lösungsm. unl. u. wahrscheinlich mit einem von DELACRE (vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 470 [1891]; 27. 36 [1894]; 29. 849 [1895]; 32. 95. 946 [1896]) bei Einw. von Zinkäthyl auf *Acetophenon* ebenfalls in sehr kleinen Mengen gewonnenen Prod. ident. ist. Bei Einw. von CaH_2 auf sd. *Acetophenon* (Versuchsdauer $3\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$, 15 Stdn.) wurden bei nachfolgender Dest. des Rückstandes vom Ä.-Extrakt neben einer kleineren zwischen 100 u. 200° übergelenden Fraktion (I) als Haupt-Rk.-Prodd. eine Fraktion von 300—370° (II) u. ein Dest.-Rückstand (III) gewonnen. Aus II wurde bei weiterer Dest. unter 22—23 mm Druck bei 224—226,5° *Dypnon*, $C_{16}H_{14}O$, isoliert u. durch das *Phenylhydrazon* vom F. 177—177,5° identifiziert; ferner wurde aus II durch Behandeln mit Essigsäure eine geringe Menge *symm. Triphenylbenzol*, F. 170—170,5° gewonnen. III gab beim fraktionierten Herauslösen mit Ä. nach Umkrystallisieren aus A. eine kleine Menge einer Verb., $C_{32}H_{26}O$, die nach ihrem F. (135°) wahrscheinlich das auch von DELACRE als Kondensationsprod. isolierte α -*Dypnopinakolin* ist, ferner enthielt III ebenfalls *symm. Triphenylbenzol* (durch fraktionierte Krystallisation aus Essigsäure), und ein Gemisch zweier nahe beieinander schm. Substanzen vom F. 131 bis 132° bzw. 144—145°, aus deren Analysen keine sicheren Schlüsse über die Zus. gezogen werden konnten. In der Fraktion I fand sich unverändertes *Acetophenon* u. weitere Zers.-Prodd. der primären Kondensationsprodd., in der Hauptsache des *Dypnons*, so *Athylbenzol*, wie durch Best. der Mol.-Gew. u. FF. der einzelnen Unterfraktionen wahrscheinlich gemacht wurde. (Gazz. chim. ital. 56. 265—77. Pisa, Univ.)

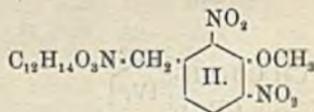
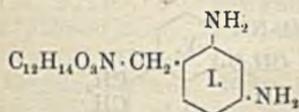
LEHMANN.

Frank Howorth Gornall und Robert Robinson, *Über 2,3,4-Trinitrotoluol*. Wird rohes Trinitrotoluol mit k. A. gereinigt u. der A. verdampft, so hinterbleibt eine braune, weiche M. (ca. 10% des ursprünglichen Materials), aus deren Schmelze sich bei 18 bis 20° zunächst eine Mischung von 2,4-Dinitrotoluol u. 2,3,4- oder β -Trinitrotoluol (I) abscheidet, während erst später die α - u. γ -Isomeren folgen. Man setzt der geschm. M. (21—23 kg) ca. 10 g obigen Krystallgemisches zu, zentrifugiert nach 5—7 Tagen u. krystallisiert aus 3 Teilen konz. H_2SO_4 (Lösen bei 80—100°) um. Das erhaltene I zeigt F. 108°, bei Wiederholung 112°. Ausbeute 11—13%, bei Arbeiten in großem Maßstab nur 6—7%. — 2,4-Dinitrotoluol-3-sulfonsaures Natrium, $C_7H_5O_7N_2SNa + 2,5 H_2O$. Aus I mit konz. Na_2SO_3 -Lsg. bei 75°. Bernsteingelbe Rhomboeder aus verd.

NaCl-Lsg. (vgl. BRADY, HEWETSON u. KLEIN, Journ. Chem. Soc. London 125. 2402; C. 1925. I. 649). Gibt beim Erwärmen mit NaOH permanganatartige Färbung u. grünlänzende Krystalle. — *m-Toluyldiamin-3-sulfonsaures Natrium*, $C_7H_9O_3N_2SNa$. Aus dem vorigen mit Fe u. HCl, mit NaOH alkalisieren, im Vakuum einengen. Platten aus W., perlige Blättchen aus 80%ig. A., Zers. bei 264°, sll. in W., wl. in absol. A. Gibt mit Sulfanilsäure orangeroten, mit Benzidin roten Azofarbstoff; ersterer färbt Wolle u. Seide aus saurem Bade hellorangerot, letzterer ist substantiv für Baumwolle u. ein empfindlicher Indicator (blau mit Säure). Mit Acetanhydrid liefert das Na-Salz ein *Monoacetylderiv.* der freien Säure, Nadeln aus W., geeignet zur Darst. von Azofarbstoffen. *Benzoylderiv.*, $C_{14}H_{14}O_4N_2S$, Nadeln aus W. — *2,4-Dinitro-3-sulfobenzoesaures Natrium*, $C_7H_5O_9N_2SNa + 1,5 H_2O$. Durch $KMnO_4$ -Oxydation des oben beschriebenen Salzes bei 98°, einengen, ansäuern (kongo) u. aussalzen. Nadeln u. Prismen aus verd. NaCl-Lsg. Die freie Säure ist als Azokomponente brauchbar. — *2,3,4-Triaminotoluol*, $C_7H_{11}N_3$. I wird mit h. alkoh. NH_4OH zu 2,4-Dinitro-m-toluidin u. dieses mit Fe u. konz. HCl in h. A. weiter reduziert. Nach Entfernung des A. u. Ausfällung des Fe Reinigung über das *Hydrochlorid* (wasserhaltige Prismen). Prismen aus Ä., F. 106°, sll. in W., A., Bzl. $FeCl_3$ -Rk. violett. Sehr oxydabel, brauchbar als photograph. Entwickler in Ggw. von NaOH. — *2,4-Dinitro-3-methoxytoluol*, $C_8H_8O_3N_2$. 1. Zu I in CH_3OH bei -4° allmählich $NaOCH_3$ -Lsg. oder methylalkoh. KOH geben, dann weiter bei Zimmertemp.; mit SO_2 ansäuern, CH_3OH entfernen, nach Zugabe von etwas W. auf 70–80° erwärmen, wodurch unverändertes I in sulfonsaures Na übergeführt wird. 2. I nach dem Verf. von BRADY, HEWETSON u. KLEIN (l. c.), weniger gut über das 2,4-Dinitro-m-toluidin in 2,4-Dinitro-m-kresol (F. 100°) überführen, dieses methylieren. Da 2,4-Dinitro-m-toluidin durch Entaminierung 2,4-Dinitrotoluol liefert, so ist die Stellung des OCH_3 bewiesen. Blättchen aus verd. A., F. 86°. Gibt mit überschüssiger NaOH in CH_3OH indigoblaue Färbung, die auf Zusatz von W. verschwindet. — *2,6-Dinitro-3,4'-dimethyldiphenylamin*. Aus I u. p-Toluidin. Erweichen 147°, F. 152° (RYAN u. O'RIORDAN, Proc. Roy. Irish Acad. 34. 175 [1918], geben 131° an). — Darst. der folgenden Verbb. analog. — *2,4-Dinitro-3-benzylaminotoluol*, $C_{14}H_{13}O_4N_3$, gelbe Täfelchen aus Essigester, F. 115–116°. — Mit Dibenzylamin gelbe Stäbchen aus A., F. 87–88°. — *2,4-Dinitro-m-tolylpiperidin*, $C_{12}H_{15}O_4N_3$, gelbe Blättchen aus A., F. 101°. — *2,4-Dinitro-m-tolyl- α -naphthylamin*, $C_{17}H_{13}O_4N_3$, Nadelrossetten aus A.-Essigester, F. 169–170° (Zers.). H_2SO_4 -Lsg. tiefblau. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1981–84.)

LINDENBAUM.

Robert Robinson und Helen West, Über Derivate des 1-Benzyltetrahydroisochinolins. Für die Synthese von Alkaloiden der Phenanthrengruppe (vgl. nachst. Ref.) war die Darst. von Monoacylderiv. der Verbb. vom Typus des *Anhydrohydrastinin-2,4-diaminotoluols* wünschenswert. Verss. mit dem entsprechenden *Kotarninderiv.* (I.) waren jedoch erfolglos. — Noch einige ähnliche Kondensationsprodd. werden beschrieben.



Versuche. *Anhydrokotarnin-2,4-diaminotoluol*, $C_{15}H_{23}O_3N_3$ (I.). Durch Red. der Dinitroverb. (HOPE u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 99. 2114 [1911]) mit $SnCl_2$, Sn u. konz. HCl in k. Eg., mit KOH fällen. Prismen aus Bzl., dann CH_3OH , F. 119°. Gibt mit HNO_2 zum Teil orangefarbigen Nd.; das Filtrat kuppelt mit alkal. β -Naphthol zu scharlachrotem Farbstoff. Acetylierung unter allen Bedingungen führt direkt zum *Diacetylderiv.*, $C_{23}H_{27}O_5N_3$, Nadeln aus A., F. 211°. — *Anhydrokotarnin-2,4-dinitro-3-methoxytoluol*, $C_{20}H_{21}O_8N_3$ (II.). Aus Kotarnin u. 2,4-Dinitro-

von „Lodal“ (Laudaliniumchlorid) u. 2,4-Dinitro-3-methoxytoluol in h. CH_3OH abkühlen u. NaOCH_3 -Lsg. zugeben. Orangegelbe Prismen aus CH_3OH , F. 111—112°. *Hydrochlorid*, Platten aus A. — *Anhydrolaudalin-2,4-diamino-3-methoxytoluoldihydrochlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}_3$, 2 HCl. Aus II. mit SnCl_2 , Sn u. konz. HCl in Eg. (Eiskühlung), dann mit KOH alkalisieren, mit Bzl. extrahieren, HCl-Gas einleiten. Nadeln aus A., F. 236—237°. — *Anhydrolaudalin-2-nitro-4-amino-3-methoxytoluol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_3$ (III.). 1. Alkoh. Lsg. von II. mit NH_4OH versetzen, unter Kühlung die nötige Menge H_2S einleiten, $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzen, später Base mit Bzl. extrahieren. 2. Mit SnCl_2 in gesätt. alkoh. HCl (Kaltmischung). Gelbe Platten oder Prismen aus Bzl. mit 0,5 C_6H_6 , dann CH_3OH , F. 144—145°. Das Diazoniumsalz gibt mit β -Naphthol hochroten Farbstoff. *N-Acetylderiv.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_3$; mit k. Acetanhydrid + wenig H_2SO_4 , mit NH_4OH fallen; hellgelbe Nadeln aus Ä., F. 151°. — Wird jedoch III. mit Acetanhydrid 1 Stde. erhitzt, so entsteht *Verb.* $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{N}_3$ (wahrscheinlich VI.), mkr. Nadeln aus A., F. 194°, nicht bas. — *Anhydrokotarnin-2-nitro-4-amino-3-methoxytoluol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_3$. Aus der Dinitroverb. (vorst. Ref.) mit alkoh. SnCl_2 wie oben. Gelbe Prismen aus Bzl. mit 0,25 C_6H_6 , F. 184°. *N-Acetylderiv.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$, hellgelbe Prismen aus Ä., F. 134°. — *Acet-2-nitro-3-methoxy-p-tolidid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. 2,4-Dinitro-3-methoxytoluol mit alkoh. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ wie oben reduzieren, Base mit Bzl. extrahieren, mit HCl-Gas das *Hydrochlorid* (aus A., F. 205°) ausfällen, ölige Base aus diesem mit Acetanhydrid + Spur H_2SO_4 behandeln. Hellgelbe Nadeln oder Prismen aus CH_3OH oder W., F. 108 bis 109°. — *2-Nitro-4-acetamino-3-methoxybenzoesäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$. Durch Oxydation des vorigen oder des obigen Anhydrokotarnin-2-nitro-4-acetamino-3-methoxytoluols mit wss. KMnO_4 in Ggw. von MgSO_4 bei 75—80°, bei der zweiten Verb. auch in k. verd. Aceton. Nadeln aus CH_3OH , dann W., F. 228—229°. — *2-Nitro-m-tolylmethyläther*. Durch Diazotierung obigen Hydrochlorids vom F. 205° in A. u. Erhitzen auf 40—50°, dann Dampfbad. Nach Dampfdest. Prismen aus PAe., F. 50°. — *Anhydrolaudalin-2-amino-4-acetamino-3-methoxytoluol*, $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (IV.). Aus der N-Acetylverb. von III. mit Fe in Essigsäure (Kühlung), besser durch Hydrierung in Eg. (+ PdCl_2), dann mit NaOH alkalisieren, mit Ä. extrahieren. Nadeln aus Essigester, Sintern 105°, F. 110°, meist ll. *Pikrat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}_3$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$, hellgelbe Prismen aus Essigester, F. 168—169°. — *Dehydroanhydrolaudalin-4-acetamino-3-methoxytoluoljodmethylat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}_2\text{J} + 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (V.). Durch Diazotierung von IV. in 2,5-n. H_2SO_4 u. Behandlung mit Cu-Pulver, dann nach Zusatz von NH_4OH ausäthern, CH_3J zugeben. Nadeln aus Aceton, Sintern bei 205°, F. 210° (Zers.). H_2SO_4 -Lsg. violett, beim Erhitzen rot. — *Isoapomorphindimethyläthermethosulfat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{NS}$ (I.). 1-[6-Nitrohomoveratryl]-2-methyl-1,2-dihydroisochinolin (ROBINSON u. ROBINSON, l. c.) wird mit Sn u. konz. HCl in H-at zu 1-[6-Aminohomoveratryl]-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin reduziert. Die ölige Base gibt mit FeCl_3 tiefblaue Färbung. Sie wird diazotiert u. mit Cu behandelt, der rohe Isoapomorphindimethyläther über das Pikrat gereinigt u. mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ kombiniert. Mkr., wasserhaltige Nadeln aus W., dann A., F. 246°. Gibt mit FRÖHDES Reagens schön blaue Färbung. — *6,7-Dimethoxy-1-[\beta-dimethylaminocäthyl]-phenanthren*, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$. Aus I. mit sd. wss. NaOH. Blättchen aus CH_3OH , verd. CH_3OH u. PAe., F. 111°, ll. außer in PAe. Mit FRÖHDES Reagens tiefgrüne Färbung. H_2SO_4 -Lsg. hellrot, schnell verschwindend, darauf mit MANDELINS Reagens epheugrüne Färbung. *Hydrochlorid*, Nadeln, wl. in verd. HCl. *Jodmethylat*, Nadeln aus A.; wird von sd. wss. NaOH in $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ u. eine neutrale kristalline Substanz zerlegt. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1987—95. Liverpool u. Manchester, Univ.)

LINDENBAUM.

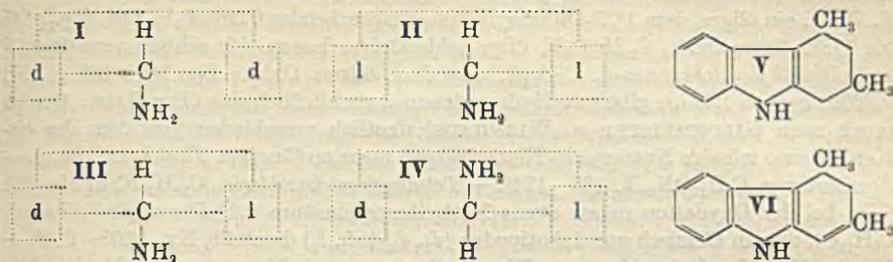
Albert Green, *Einwirkung von Thionylchlorid auf Oxyanthrachinone*. III. (II. vgl. S. 1417.) Purpurin liefert mit SOCl_2 ein dem Thionylalizarin (1. Mitt.) sehr ähnliches Prod. — Im Anthrapurpurin reagiert auch das OH in 7 unter B. der Gruppe $\text{O}\cdot\text{SOCl}$. Die Verb. wird von Essig- u. Benzoesäure in die 2-Acylanthrapurpurine übergeführt.

— Die Thionylderiv. des Hystazarins u. Anthragallols verhalten sich gegen sd. Eg. anders als die bisherigen Verb. Ersteres gibt nur Hystazarin zurück, letzteres hauptsächlich Anthragallol u. etwas von dessen (wahrscheinlich) 3-Acetylderiv. Daß im Anthragallol die OH-Gruppen 2 u. 3 mit SOCl_2 reagieren, folgt daraus, daß die Verb., 10 Min. mit Acetanhydrid gekocht, 2,3-Diacetylanthragallol liefert, indem das ster. behinderte OH in 1 unangegriffen bleibt. — Anthrachinon, 1- u. 2-Oxy-, 4- u. 5-Chlor-1-oxy- u. 1,8-Dioxyanthrachinon reagieren nicht mit SOCl_2 . — Sämtliche Thionyl-deriv. werden an feuchter Luft mehr oder weniger schnell hydrolysiert.

Versuche. Darst. der Oxyanthrachinone aus ihren aus Pyridin oder Pyridin-Acetanhydrid umkrystallisierten Acetylderiv. mit konz. H_2SO_4 . — *Purpurin*, F. 257 bis 259°. *Triacetylderiv.*, F. 203—205°. — *1,2-Thionylpurpurin*, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$, nach 6-std. Kochen gelbbraune Krystallehen, F. 211—213°. Gibt mit sd. Eg. *2-Acetylpurpurin*, orangefarbene Krystalle aus Toluol, F. 168—170°. — *1,2-Thionyl-7-chlorthionylanthrapurpurin*, $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_7\text{ClS}_2$, nach 9-std. Kochen ockerfarbige Krystallehen, F. 179° (Zers.), swl. — *2-Acetylanthrapurpurin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6$. Aus vorigem mit sd. Eg. Gelbe Krystalle, F. 296—298° (Zers.). Gibt mit Acetanhydrid in h. Pyridin *Triacetylanthrapurpurin*, hellgelbe Platten, F. 226—228°. Dieses entsteht auch aus der Thionylverb. mit sd. Acetanhydrid. — *2-Benzoylanthrapurpurin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Mit Benzoesäure bei 170°. Mkr. gelbe Nadeln aus Tetrachloräthan, F. 203—205°, wl. in sd. Eg., Bzl., zl. in h. Toluol, ll. in sd. Tetrachloräthan. — *Thionylhystazarin*, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$, nach 12-std. Kochen hellgelbgrüne Platten, F. 200°. Gibt mit sd. Acetanhydrid langsamer als die anderen Thionylverb. (1 Stde.) *Diacetylhystazarin*, hellgelbe Nadeln, aus Pyridin hellgrün-gelbe Platten, F. 211—213°. — *Anthragallol*, F. 313—314°. *3-Acetylderiv.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6$, goldbraune Stäbchen aus Toluol, F. 210—212°. *2,3-Diacetylderiv.*, aus Aceton, F. 223 bis 224°. *Triacetylderiv.*, F. 188—189°. — *2,3-Thionylanthragallol*, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$, nach 12-std. Kochen grüngelbe Stäbchen, F. 218—220°. — *1- u. 2-Oxyanthrachinon*, FF. 191—192° u. 305°. *Acetylderiv.*, FF. 183—185° u. 160°. — *5-Chlor-1-oxyanthrachinon*, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$. 5-Chlor-1-aminoanthrachinon in konz. H_2SO_4 diazotieren, am nächsten Tag 5 Min. auf 130—140° erhitzen, dann in viel W. Rohprod. nach Umfallen aus 20%ig. NaOH mit Acetanhydrid in sd. Pyridin überführen in das *Acetylderiv.* ($\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$, hellprimelfarbige Nadeln, F. 205°), dieses mit H_2SO_4 in sd. A. verseifen. Hellgold-gelbe Platten, F. 223—224°. — *Chryszin*, F. 193°. *Diacetylderiv.*, F. 244—245°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2198—2204. Aberystwyth, Univ. Coll. of Wales.) LI.

Julius v. Braun und Werner Haensel, *Geruch und molekulare Asymmetrie*. III. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2210; C. 1926. I. 641.) Ziel vorliegender Arbeit war es, eine 2 asymm. Zentren aufweisende Carbonylverb. in die Meso- u. die Racem-form möglichst vollständig zu zerlegen, die beiden derselben Quelle entstammenden Formen im Geruch zu vergleichen u. zum Ausgangspunkt für weitere Verss. zu nehmen. Es wurde erreicht durch Zerlegung des 1,3-Dimethylcyclohexanons-5 durch Oximierung in zwei Bestandteile; das eine Keton muß dem Mesotypus entsprechen u. die CH_3 -Gruppen in cis-Stellung enthalten, das andere die Racemform mit den CH_3 -Gruppen in trans-Stellung. Sie unterscheiden sich in D. u. Lichtbrechung u. besitzen einen deutlich verschiedenen Geruch. — Die Entscheidung der Frage nach einer cis- oder einer trans-Anordnung der Substituenten konnte bei vorliegendem Stoffpaar in sicherer u. in einer bei hydroaromat. Ketonen noch nicht angewandten Weise gefunden werden. Die Red. der beiden Ketonoxime mußte die Basen I, II, III u. IV liefern (\boxed{d} u. $\boxed{1}$ bedeuten die die CH_3 -Gruppen tragenden asymm. C-Atome), wobei das cis-Dimethylhexanonoxim das inakt. in Antipoden nicht spaltbare Gemisch der Basen III u. IV, das Oxim des inakt. trans-Ketons dagegen das gleichfalls inakt., aber in seine Antipoden spaltbare Gemisch der Basen I u. II liefern mußte. Aus dem mit Weinsäure nicht zerlegbaren Gemisch der Basen III u. IV u. aus den Einzelbasen (mit Hilfe von

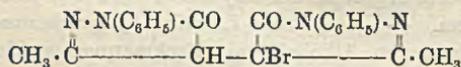
d-Weinsäure erhalten) I u. II lassen sich mit HNO_2 die zugehörigen Alkohole gewinnen, die sich in ihrem Geruch auch untereinander unterscheiden. — In einer Anmerkung weisen Vff. darauf hin, daß die von SKITA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2234; C. 1924. I, 39) für einheitliche Verbb. gehaltenen 2,6-Dimethylcyclohexan u. 2,6-Dimethylcyclohexanol zweifellos rac. Gemische der l,l- u. d,d-Komponenten darstellen.



Versuche. (Z. T. mitbearbeitet von E. Anton.) *Symm. m-Xylenol*, Kp._{14} 112°, wurde über die *Acetylverb.* gereinigt; Kp._{14} 115—117°. — *Ather*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O} = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, aus dem Phenol + Al bei 210—215°; Kp._{14} 181°; F. 60—61°; riecht angenehm. Gibt in $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ bei 0° die *Tetranitroverb.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_9\text{N}_4$, wl. in A., F. 206°; enthält die NO_2 -Gruppen vermutlich in o- u. p-Stellung zum Brücken-O. — Gibt bei der Hydrierung ohne Lösungsm. mit Ni u. H bei 230° ein Gemisch von 1,3-Dimethylcyclohexanol-5 u. 1,3-Dimethylcyclohexanon-5 (im Verhältnis 1:4). Bei der Hydrierung bis zur Aufnahme von 60% H der für 6 At. H ber. Menge sind in der Alkoholfraktion cis- u. trans-Form in fast äquivalenter Menge vorhanden; in der Ketonfraktion war das Verhältnis ca. 1:2. Wurde der Vers. bei Aufnahme von weniger H abgebrochen, so war in beiden Fraktionen der Gehalt an den trans-Formen größer, z. B. bei Aufnahme von 40% H im Ketonanteil auf 3 Moll. trans- nur 1 Mol. cis-Keton; die primäre H-Zufuhr bringt demnach vorwiegend die beiden CH_3 -Gruppen in trans-Form zueinander, sekundär erfolgt Umlagerung in die cis-Form. — *cis + trans-1,3-Dimethylcyclohexanol-5*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, Kp. 187—188°. Präparate mit trans- u. cis-Form in äquivalenter Menge: D._{15}^4 0,9015, $\text{n}_D^{20} = 1,4546$. *Essigsäureester*, Kp. 201—202°; $\text{n}_D^{20} = 1,4402$. — *1,3-Dimethylcyclohexylchlorid-5*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}$, aus dem Alkohol + konz. HCl bei 140° im Rohr; D._{15}^4 0,9499; Kp._{14} 60°. — *1,3-Dimethylcyclohexylbromid-5*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}$, Kp._{14} 82°; D._{15}^4 1,2155; haltbar. — *Saurer Phthalsäureester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$, F. 94—97°. — Der aus Xylenol katalyt. gewonnene Alkohol erstarrt zum Teil, F. 38°; der kristallisierte Teil enthält die beiden CH_3 -Gruppen in cis-Form u. gibt bei der Oxydation das 1°,3°-Dimethylcyclohexanon-5 in einheitlicher Form. — *cis + trans-1,3-Dimethylcyclohexanon-5*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, aus dem Gemisch der raumisomeren Alkohole mit Beckmannscher Chromsäuremischung oder unvollständig durch Überleiten über Cu bei 400°; Kp. 181—182°; Präparate aus ca. gleichen Teilen cis- u. trans-Form: D._{15}^4 0,8998; $\text{n}_D^{20} = 1,4436$. — *Semicarbazon*, F. 186—188°. — *Tetrahydrocarbazolderiv.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}$ (V), B. mit Phenylhydrazin; aus 50%ig. A., schwach rötlich, F. 96—99°. — Gibt bei der Dehydrierung durch Dest. über Bleioxyd im CO_2 -Strom bei 350° das *Carbazolderiv.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$ (VI), farblos, aus verd. A., F. 124—126°; *N-Nitrosoderiv.*, gelblich, F. 135° (unscharf). — 1,3-Dimethylcyclohexanon-5 gibt mit 40%ig. HNO_3 bei 100° *Methylbernsteinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$, aus W., F. 108—110°, Kp._{14} 120—130° u. α,β' -Dimethyladipinsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ (Gemisch der sämtlichen 4 stereoisomeren Formen). — *Athylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$, Kp._{14} 131 bis 132°; D._{15}^4 0,9900. — *Säurechlorid* $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2$, mit PCl_5 , Kp._{14} 127—131°; D._{15}^4 1,1730. — *Diamid*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, aus der Säure + NH_3 bei 200°, farblos, aus A.-Ä., F. 153 bis 159°. — *Dihydrazid*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$, mit Hydrazinhydrat bei 140° im Rohr; aus absol. A., F. 139—142°. — Gibt mit konz. HCl u. NaNO_2 u. A. ein Diurethan, das mit HCl bei 110° das Dichlorhydrat $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2$ (F. 155—172°) des Gemisches der 4 raum-

isomeren α, β' -Dimethyl- α, α' -diaminobutane gibt; die Base ist sl. in W. — 1,3-Dimethylcyclohexanon-5 gibt mit CaCO_3 u. H_2O u. Cl bei 30° 1,3-Dimethyl-4-chlorcyclohexanon-5, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}$, Kp.₁₄ 123—124°; D.¹⁵ 1,1472; reizt heftig die Augenschleimhäute. — Das cis + trans-1,3-Dimethylcyclohexanon-5 gibt ein krystallisiertes, dem 1^c,3^c-Dimethylketon entsprechendes Oxim, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$, F. 72°, Benzoylverb., $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, aus verd. A., F. 79° u. ein öliges, dem 1^c,3^t-Dimethylketon entsprechendes Oxim, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$, Kp.₁₄ 115 bis 118°, Benzoylverb., $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, ölig; beide Oxime lassen sich schwer verseifen. — 1^c,3^t-Dimethylcyclohexanon-5, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, aus dem öligen Oxim; Kp. 180—181°; D.¹⁵ 0,9032; $n_D^{21} = 1,4475$; gibt mit Hydroxylamin ausschließlich das ölige Oxim; Geruch (auch nach GILDEMEISTER u. WIENHAUS) deutlich verschieden von dem des cis-Ketons; eine minzige Nuance, cis-Ketondagegen mehr an Cineol u. Thujon erinnernd. — Semicarbazon, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}_3$, F. 193—194°. — Tetrahydrocarbazolderiv., $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}$, F. 85—86°. Gibt bei der Oxydation neben etwas Methylbernsteinsäure α, β' -Dimethyladipinsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, die ein Gemisch aus 2 Antipoden ($d_1, d_2 + l_1, l_2$) darstellt, Kp.₁₄ 208—212°. — Bei der Red. des Oxims des trans-Dimethylhexanons mit Na u. A. entsteht eine Base $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$, Kp. 167—168°; zieht an der Luft schnell CO_2 an. — Chlorhydrat, F. 198—200°, ll. in A. — Pikrat, F. 195—197°, ll. in A.; Benzoylverb. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON}$, aus verd. A., F. 140 bis 142°. — Die Base ist opt. inakt.; läßt sich mit d-Weinsäure in die opt. Antipoden spalten. — 1^c,3^c-Dimethylcyclohexanon-5, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, aus dem krystallisierten Oxim, Kp. 182—183°; D.¹⁵ 0,8942; $n_D^{20} = 1,4407$. — Semicarbazon, F. 202—203°. — Tetrahydrocarbazolderiv., F. 105—106°. — Gibt bei der Oxydation neben Methylbernsteinsäure Dimethyladipinsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, Kp.₁₄ 206—210°; ll. in Ä., l. in PAe., Krystalle, aus Ä. + PAe., F. 63—64°; ist opt. inakt. u. ein rac. Gemisch von d_1, l_2 u. d_2, l_1 . — Das Oxim des 1^c,3^c-Dimethylcyclohexanons gibt ein Amin $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$, Kp. 168°; Chlorhydrat, F. 230°; Pikrat, F. 195—197°; Acetylverb. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}$, Nadeln, aus W., F. 132°; Benzoylverb. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON}$, aus verd. A., F. 154°. — Läßt sich mit d-Weinsäure nicht spalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1999—2011. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

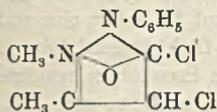
T. Shimidzu, Über die Einwirkung von Bromcyan auf Phenylmethylpyrazolon und seine Derivate. Erhitzt man je 1 Mol. Antipyrin u. BrCN auf dem Wasserbade, so erhält man unter HCN-Entw. ein bräunliches Öl, das mit Ä. fest wird. Es ist Bromantipyrin entstanden, Nadeln aus W., F. 117°. Chloroplatinat, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Br})_4 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, gelbliche Säulen, F. 177° (Zers.). Chloroaurat, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Br})_2 \cdot \text{HAuCl}_4$, orangefarbige Säulen, F. 173—174° (Zers.). — 3 g Phenylmethylpyrazolon u. 2 g BrCN (Wasserbad) liefern unter HCN-Entw. ein braunes Öl, das nach Entfernung von überschüssigem BrCN im Vakuum fest wird. Es liegt Bisphenylmethylpyrazolonbromid, $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}$ (nbenst.), vor, weißes Pulver aus A. + W., Schwärzung gegen 100°, Zers. gegen 199°, l. in A., Chlf., Eg.,



unl. in W., Ä. Liefert in sd. A., Bzl. oder Alkali unter HBr-Abspaltung Pyrazolblau. — Die Rk. der Pyrazolone mit BrCN kann auf zweierlei Weise erklärt werden. Entweder addiert sich BrCN zunächst an NCH_3 bzw. N, u. darauf spaltet HCN ab unter Übergang des Br zum C-Atom 4, oder das BrCN reagiert unmittelbar mit dem beweglichen H in Stellung 4. Beim basischeren Antipyrin herrscht vielleicht die erste, beim Phenylmethylpyrazolon die zweite Rk.-Art vor. Von dem intermediär gebildeten Phenylmethylbrompyrazolon treten sodann zwei Moll. unter HBr-Abspaltung zusammen. — Aus je 1 Mol. Pyramidon u. BrCN entsteht ein erst blaues, dann bräunliches Öl. Beim Behandeln des Rohprod. mit Ä. geht ein Teil in diesen über, ein Teil bleibt ungel. Das l. Prod. ist Cyanmethylaminoantipyrin, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_4$, Platten, F. 93°, l. in W., A., Ä.; liefert mit H_2S u. NH_4OH Methylantipyrylthioharnstoff, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ON}_4\text{S}$, Nadeln, F. 115—117°. Das unl. Prod. ist Pyramidonbrommethylat, Octaeder aus A., Zers. bei 212°. Das BrCN reagiert also nur mit der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe des Pyramidons

in bekannter Weise: $-N(CH_3)_2 + BrCN \rightarrow -N(CH_3)(CN) + CH_3Br$; $-N(CH_3)_2 + CH_3Br \rightarrow -N(CH_3)_3Br$. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. No. 527. 7—10.) LB.

H. Kondo und S. Ogawa, *Über die Chlorderivate des Antipyrins*. 10 g Antipyrin mit 11 g PCl_5 u. 40 g $POCl_3$ 1 Stde. kochen, $POCl_3$ im Vakuum entfernen, mit Eiswasser zers., ausäthern. Ä.-Rückstand liefert teilweise Krystalle (I). Aus dem fl. Anteil unter 35 mm erhalten Fraktionen 170—175° u. 175—180°. Erstere ist 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol (II), Kp. 263°, letztere erstarrt zu I. — Aus der sauren wss. Lsg. fällt 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-phosphinsäure aus, Blättchen, F. 192°. Mutterlauge, mit Soda alkalisiert, zur Trockne verdampft u. mit A. extrahiert, gibt das Chlormethylat von II, hellgelbe Nadeln, F. 113°, wasserfrei F. 220°. — I besitzt Formel $C_{11}H_{12}ON_2Cl_2$, bildet Prismen, F. 52°, Kp. 282°, Kp.₃₅ ca. 180°, ll. in Ä., Chlf., l. in A., Bzl., Aceton, PAe., unl. in Säuren u. Laugen. Liefert mit Na u. A. 1-Phenyl-3-methylpyrazol (III), F. 39—40°, u. 1-Phenyl-3-methylpyrazolin (IV), F. 75—76°, mit HJ u. P Verb. $C_{10}H_{10}N_2$, Nadeln, F. 37—39°, welche, obwohl sie von Na u. A. zu IV reduziert wird, nicht mit III ident. ist, sondern sich mit diesem bei Zimmertemp. verflüssigt. Erhitzt man I mit CH_3J 5 Stdn. auf 130°, so entsteht 1-Phenyl-3-methyl-4-jod-5-chlorpyrazoljodmethylat, $C_{11}H_{11}N_2ClJ_2$, F. 225°. Das Cl in I wird von feuchtem Ag_2O nicht abgespalten. Vff. erteilen I vorläufig vorst. Formel. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. No. 533. 51—53.) LINDENBAUM.



Erich Gebauer-Fülnegg und Eugen Riesz, *Über Chinonschwefelimine*. Als Chinonschwefelimine bezeichnen die Vff. eine Körperklasse, die aus Chinonimin durch Substitution im Iminwasserstoff durch einen Arylschwefelrest entsteht. Durch Einw. von Chinonimin auf ein Arylschwefelhalogenid konnte ein Chinonschwefelimin noch nicht isoliert werden, dagegen durch Oxydation des aus einem Arylschwefelhalogenid u. p-Aminophenol erhaltenen p-Oxyanilids (I \rightarrow II). Das so erhaltene 4-Chlor-2-nitro-



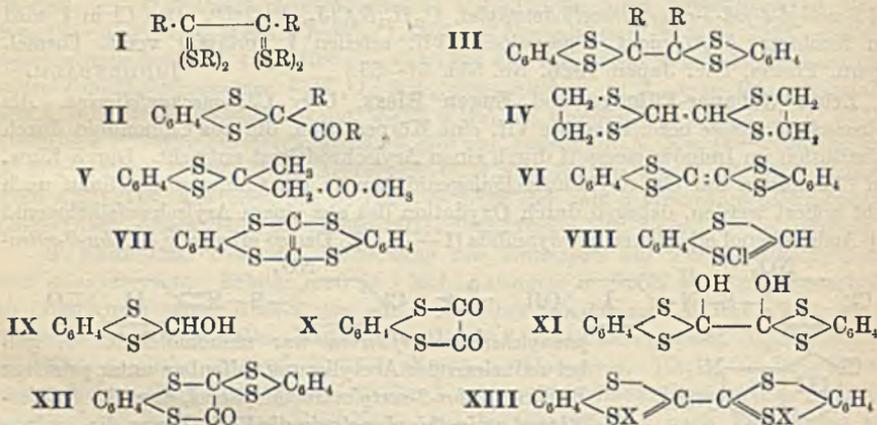
phenylchinonschwefelimin war monomolekular u. gab bei reduzierender Acetylierung, offenbar unter primärer B. von 4-Chlor-2-acetylaminothiophenol, dasselbe 4-Chlor-äthethyl-aminothiophenol wie die Verb. I, was die analoge Konfiguration beider Verb. beweist. Bei sehr gelinder

Red. entstand das p-Oxyanilid I. Die Vers. zur Darst. eines Oxims bzw. Hydrazons gelangen nicht, da dabei Spaltung zu 4-Chlor-2-nitrophenyldisulfid eintrat.

Versuche. 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid wurde durch Chlorieren von 4-Chlor-2-nitrophenyldisulfid erhalten. In Ä. mit p-Aminophenol zusammengebracht, gab es nach 1-std. Kochen u. Eindampfen des Filtrats das Oxyanilid des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids, $C_{12}H_9O_3N_2ClS$ (I), rote Blätter aus Bzl., F. 118—119°. — Die Oxydation wurde mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eg. vorgenommen u. gab aus 5 g p-Oxyanilid 4 g 4-Chlor-2-nitrophenylchinonschwefelimin, $C_{12}H_9O_3N_2ClS$ (II), orangefarbene Nadeln aus Eg., F. 194°. Mit Zn-Staub, Essigsäureanhydrid u. anhydr. Na-Acetat in Eg. gekocht ging es, wie auch das p-Oxyanilid, in 4-Chloräthethylaminothiophenol, C_8H_6NClS (III), über. Krystalline Blätter aus niedrig sd. PAe., F. 68°, mit Wasserdämpfen flüchtig. (Monatshefte f. Chemie 47. 57—61. Wien, Univ.) HARMS.

William Robert Hardy Hurtley und Samuel Smiles, 2,2'-Bis-1,3-benzdithiolen. (Vgl. S. 2177.) POSNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 493 [1902]) hat aus Monothiolverb. mit α -Diketonen Dimercaptole des Typus I erhalten, während mit Dithiolverb. bis jetzt nur Derivv. des Monomercaptoltyps (II) gewonnen werden konnten. FASBENDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1473 [1888]) gewann aus Glyoxal u. α, β -Di-

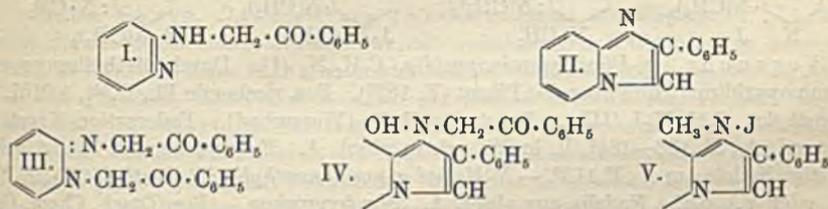
thioläthan [Dithioäthylenglykol] 2,2'-Bis-1,3-dithiolan (IV); doch schließen Vff. aus den vorliegenden Verss. auf eine verhältnismäßig große Instabilität des 2,2'-substituierten Systems, z. B. III. (Bemerkenswert ist auch die ausschließliche B. von V aus o-Dithiolbenzol u. Acetylaceton). Wegen der größeren Stabilität der ungesätt. Verb. dieses Typs stellen Vff. aus o-Dithiolbenzol u. Tetrachloräthylen 2,2'-Bis-1,3-benzdithiolen (VI) her. (Formel VII wurde durch folgende Synthesen entkräftet.) Die 2-Oxyderiv. des 1,3-Benzdithiolsystems verhalten sich wie Pseudobasen u. liefern mit Säuren Salze des 1,3-Benzdithyliums, so aus o-Dithiolbenzol u. Orthoameisensäureester 1,3-Benzdithylium-1-chlorid (VIII) als Chloroplatinat u. ZnCl₂-Doppelsalz isoliert. Wird das ZnCl₂-Doppelsalz mit Essigsäureanhydrid behandelt, so verliert die intermediär entstehende Pseudobase IX W. u. liefert 2,2'-Bis-1,3-benzdithiolen (VI) (s. o.). Aus o-Dithiolbenzol entsteht mit überschüssigem Oxalylchlorid das Oxalyl-deriv. X des 1,4-Benzdithiansystems, während sich mit überschüssigem Thiolbenzol die unbeständige Verb. XI bildet. Einw. saurer Reagenzien auf XI liefert eine stabile Verb. der Formel XII, welche durch die Synthese aus X u. o-Dithiolbenzol folgt. XII gibt auf 200—250° erhitzt 1,3-Benzdithiol-2-on u. VI. XI, als Pseudobase reagierend, liefert ein dunkelrotes Sulfat, welches bei der Hydrolyse XIII, in Ggw. von NH₃ VI liefert, woraus sich für das Salz das Bis-1,3-benzdithiolsystem XIII ergibt.



Versuche. Aus Diacetyl u. o-Dithiolbenzol mit HCl 2-Acetyl-2-methyl-1,3-benzdithiol, C₁₀H₁₀OS₂ (II), aus A., F. 156°. Analog aus Benzil 2-Benzoyl-2-phenyl-1,3-benzdithiol, C₂₀H₁₄OS₂ (II), aus A., F. 175°. Aus Benzil u. α,β-Dithioläthan wie oben 2-Benzoyl-2-phenyl-1,3-dithiolan, C₁₆H₁₄OS₂, aus A., F. 94—95°. Acetylaceton u. o-Dithiolbenzol geben mit alkoh. HCl 2-Acetonyl-2-methyl-1,3-benzdithiol, C₁₁H₁₂OS₂ (V), F. 119°, in H₂SO₄ rote Lsg. o-Dithiolbenzol u. Orthoameisensäureester liefern mit alkoh. HCl 1,3-Benzdithylium-1-chlorid (VIII), ZnCl₂-Doppelsalz, 2·C₇H₅ClS₂·ZnCl₂; Chloroplatinat (C₇H₅S₂)₂·PtCl₆, Verfärbung bei 220°. Analog aus α,β-Dithioläthan Äthylentri-thioformiat, C₈H₁₄S₆, aus A., F. 104—105°. Aus Oxalylchlorid u. o-Dithiolbenzol: a) 1,4-Benzdithian-2,3-dion, C₈H₄O₂S₂ (X), aus Bzl., F. 160° (Zers.); b) 2,2'-Dioxybis-1,3-benzdithiol (XI); in benzol. Lsg. entsteht hieraus spontan VI, mit H₂SO₄ in Essigsäureanhydrid 2,2'-Bis-1,3-benzdithiolumsulfat, 2 C₁₄H₈S₄·SO₄·H₂SO₄·2·H₂O (XIII), aus 60% H₂SO₄ purpurrote Nadeln, F. 268—270° (Zers.). o) 3-Keto-1,4-benzdithian-2,2'-spiro-1',3'-benzdithiol, C₁₄H₈OS₄ (XII), aus Aceton, F. 168°. Durch Zers. von XII bei 200—250°, aus o-Dithiolbenzol u. Tetrachloräthylen u. aus VIII mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht 2,2'-Bis-1,3-benzdithiolen, C₁₄H₈S₄ (VI), aus Bzl., F. 234°; mit einer benzol. Lsg. von J ein Tetrajodid, in H₂SO₄ durch Oxydation XIII. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2263—70. London, Kings Coll.)

TAUBE.

A. Tschitschibabin, Tautomerie des α -Aminopyridins. V. Über das 2-Phenylpyrimidazol und über die Darstellungsbedingungen von Pyrimidazolhomologen. (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1704; C. 1925. II. 2317.) Die Einw. von Phenacylbromid auf α -Aminopyridin ist schon früher von PALAZZO u. MAROGNA (Gazz. chim. ital. 43. 44 [1913]) beschrieben worden. Das Rk.-Prod. soll danach eine Base vom F. 135° u. der Konst. I. sein. Vf. erhielt zunächst ein Hydrobromid, dessen Zus. — ebenso wie die des Chloroplatinats — allerdings der Formel I. entsprechen würde. Die zugehörige Base, welche aus dem Hydrobromid schon durch Soda abgeschieden wird u. zweifellos mit der genannten Autoren ident. ist, enthält jedoch H_2O weniger als I., ist demnach das 2-Phenylpyrimidazol (II.). [Die ebenfalls denkbare Konst. eines 3-Phenylpyrimidazols ist höchst unwahrscheinlich.] Sie ist vor kurzem übrigens auch von SCHMID u. BANGLER (S. 426) beschrieben worden. Mit HBr u. H_2PtCl_6 liefert sie wieder die obigen Salze. Da das Hydrobromid bei 95° 1 H_2O , das Chloroplatinat bei 110° 2 H_2O verliert, da ferner Aufspaltung des Imidazolkerns durch W. ebenso wie Ringschluß durch Soda ausgeschlossen u. die Base auch nicht benzoilylbar ist, so handelt es sich nicht um Salze von I., sondern um solche von II. mit Krystallwasser. Die Pyrimidazole bilden sich also sehr leicht, u. die in der 4. Mitt. angegebenen hohen Temp. sind nicht notwendig. — Aus der Mutterlauge des Hydrobromids scheidet Lauge eine zweite Base ab, deren Zus. Formel III. oder IV. entspricht. Obwohl das Chloroplatinat sich von dem Salz der Ammoniumbase IV. ableitet u. Base wie Salz auch aus dem Additionsprod. von Phenacylbromid an II. gewonnen werden können, dürfte der freien Base wegen ihrer Schwerlöslichkeit in W., Beständigkeit u. Fallbarkeit durch Laugen doch die offene Formel III. zukommen. Laugen spalten den Ring in IV. auf, Säuren schließen ihn wieder. — Das Jodmethylat V. wird dagegen von Laugen unzers. ausgesalzen, u. die wss. Lsg. liefert mit Ag_2O eine stark bas. Lsg. der hier viel beständigeren Ammoniumbase, welche beim Verdunsten der Lsg. Zers. erleidet. — Die Einw. von Bromaceton auf α -Aminopyridin verläuft ähnlich. Hier bildet sich noch mehr der III. bzw. IV. entsprechenden Base, welche jedoch noch nicht rein erhalten werden konnte.

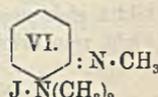
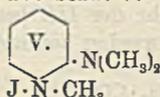
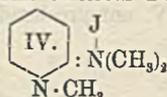
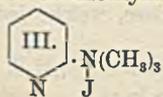


Versuche. 2-Phenylpyrimidazol, $C_{13}H_{10}N_2$ (II.). Aus je 1 Mol. der Komponente in wenig absol. A. (Wasserkühlung, über Nacht stehen lassen) entsteht das sofort reine Hydrobromid, $C_{13}H_{11}N_2Br + H_2O$, Krystalle aus A., F. 129°, ll. in W. Daraus mit Soda oder $NaOH$ die freie Base, Nadeln aus wenig Ä., F. 140°, swl. in k., wl. in h. W., ll. in A., Ä., Bzl., Säuren. Chloroplatinat, $(C_{13}H_{11}N_2)_2PtCl_6 + 2H_2O$, orangegelbes Pulver, Sintern bei 214°, wl. in W. Jodmethylat, $C_{14}H_{13}N_2J$ (V.), gelbliche, körnige Krystalle, F. 220—221° (Zers.), ll. in h., zwl. in k. W. — *N,N'*-Diphenacyl- α -pyridonimid, $C_{21}H_{18}O_2N_2$ (III.). 1. Mutterlauge obigen Hydrobromids vom A. befreien, Rückstand in W. lösen, Soda zugeben, ausgefallenes II. entfernen, ausäthern, wss. Lsg. mit $NaOH$ fallen. 2. II. mit Phenacylbromid auf Wasserbad verschmelzen, harziges Prod. in W. lösen, ausäthern, mit $NaOH$ fallen. Goldgelbe Blättchen aus W., F. ca. 120° zu roter Fl. Starke Base, zieht feucht CO_2 an. Zers. sich langsam an der Luft. Chlorid harzig. Chloroplatinat, $(C_{21}H_{17}ON_2)_2PtCl_6$, aus h. Lsg. orangegelbe Nadelchen, F. 242° (Zers.); entwickelt beim Erhitzen tränenreizende Dämpfe. — 2-Methylpyrimidazol, $C_8H_8N_2$ (vgl. 4. Mitt.). Bei Darst. mit W. kühlen,

dann A. verdampfen, Prod. in W. lösen, ausäthern, konz. Soda zugeben, in Ä. aufnehmen, im Vakuum fraktionieren. Kp.₂₀ 148—150°, D.^{23,4}₀ 1,1105, D.₀ 1,1263, mit W., A., Ä. mischbar, aus wss. Lsg. durch Soda fällbar. *Hydrobromid*, Krystalle. Die sauren Lsgg. geben mit HgCl₂ weißen, wl. Nd. — Die mit NaOH fallbare zweite Base ist ein dunkles Öl, wl. in Ä., ll. in Essigester, das Chloroplatinat in W. swl. — Nachzutragen ist, daß sich *Pyrimidazol* (4. Mitt.) mit W. in allen Verhältnissen mischt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2048—55.)

LINDENBAUM.

A. Tschitschibabin und R. Konowalowa, *Über Halogenalkylate des α-Aminopyridins*. Die Arbeit von MAGIDSON u. MENSCHIKOW (S. 589) veranlaßt Vf. zur Mitt. der folgenden Verss. — Da *α-Dimethylaminopyridin* (I) u. das isomere *N-Methyl-α-pyridonmethyylimid* (II) ebenso wie *α-Aminopyridin* selbst einsäurige Basen sind, so können von ihnen theoret. die vier *Jodmethylate* III.—VI. abgeleitet werden. III. kann nur aus I, VI. nur aus II hervorgehen, während IV. u. V. je aus I u. II entstehen können. IV. u. V. dürften leicht ineinander übergehen, vielleicht überhaupt nur in einer Form auftreten oder in Lsg. ein Gleichgewicht bilden. Zieht man nun in Betracht, daß *α-Amino- u. α-Methylaminopyridin* hauptsächlich am Ring-N u. N-Methylpyridonimid an der Iminogruppe methyliert werden (vgl. TSCHITSCHIBABIN, KONOWALOWA u. KONOWALOWA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 814; C. **1921**. I. 951), so wäre sowohl aus I wie aus II die B. von IV. bzw. V., viel weniger wahrscheinlich die von III. u. VI. zu erwarten. In Wirklichkeit liefern I u. II verschiedene Jodmethylate. Das aus I gibt beim Schütteln der wss. Lsg. mit Ag₂O die stark alkal. Lsg. einer Ammoniumbase. Dest. man diese Lsg. im Vakuum, so erhält man eine gewisse Menge I (Pikrat, F. 182°). Dieses Jodmethylat besitzt demnach Formel III. Das aus II wird von Laugen unter B. von NH(CH₃)₂ zers. Mit Ag₂O tritt teilweise Oxydation ein (Ag-Spiegel), u. die NH(CH₃)₂ enthaltende wss. Lsg. liefert bei der Vakuumdest. *N-Methyl-α-pyridon* (Kp.₈₀ 165—166°; Pikrat, F. 140—141°). Dieses Jodmethylat besitzt offenbar Formel IV. bzw. V.



Versuche. *α-Dimethylaminopyridin*, C₇H₁₀N₂ (I). Durch Methylierung von *α-Aminopyridinnatrium* über das Pikrat (F. 182°). Bas. riechende Fl., D.¹⁴₁₄ 1,0157. — *Jodmethylat*, C₈H₁₃N₂J (III.). Darst. im Rohr (Wasserbad). Federartige Krystalle aus verd. A., F. 183—184°, ll. in W., wl. in absol. A. Entsprechendes *Pikrat*, gelbe blättrige Nadeln aus A., F. 113°. — *N-Methyl-α-pyridonmethyylimidjodmethylat*, C₁₈H₁₃N₂J (IV. oder V.), dicke Nadeln aus absol. A., sehr hygroskop. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2055—58.)

LINDENBAUM.

S. Yamaguchi, *Beiträge zur Kenntnis der Methylhydrochinoline*. Nach v. BRAUN, GMELIN u. SCHULTHEISS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 1338; C. **1923**. III. 307) liefern im Benzolkern substituierte Chinoline bei der Hydrierung mit Ni unter Druck nur Py-Tetrahydrochinoline. Vf. erhielt jedoch, als er die Hydrojodide mit HJ (D. 1,98) u. P reduzierte, glatt Bz-Tetrahydrochinoline. Diese werden von Na u. A. zu Dekahydrochinolinen reduziert. — Ferner hat Vf. einige neue Py-Tetrahydrochinoline u. Hexahydrochinoline dargestellt. — Im allgemeinen wird der Kp. eines Chinolins durch Hydrierung des Pyridinrings nur unwesentlich, durch Hydrierung des Benzolrings um ca. 20°, durch Hydrierung beider Ringe um ca. 40° erniedrigt (Tabelle im Original). — Die Brechungsindices sind bei den Py-Tetrahydrochinolinen am höchsten, bei den Dekahydrochinolinen am niedrigsten. — Die EΣ-Werte sind bei den Py-Tetrahydrochinolinen positiv, bei den Bz-Tetrahydrochinolinen negativ, bei den Dekahydrochinolinen meist positiv.

Bz-Tetrahydrochinolin, C₉H₁₁N, Kp._{756,5} 218°, D.¹⁰₄ 1,0504, n_D¹⁰ = 1,57263, EΣ_D =

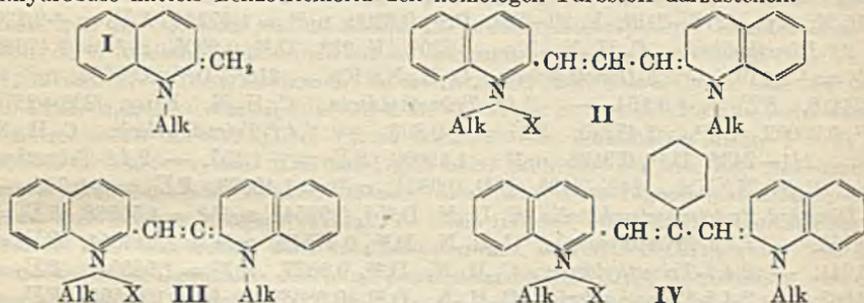
—0,129. — *2-Methyl*deriv., $C_{10}H_{13}N$, $Kp_{757,1}$ 224—225°, $D_{10}^{10} = 1,0071$, $n_D^{10} = 1,54016$, $E\sum_D = -0,460$. — *8-Methyl*deriv., $C_{10}H_{13}N$, $Kp_{761,5}$ 220—221°, $D_{10}^{10} = 1,0052$, $n_D^{10} = 1,53643$, $E\sum_D = -0,580$. — *2,4-Dimethyl*deriv., $C_{11}H_{15}N$, Kp_{759} 250—251°, $F. 19$ —20°, $D_{20}^{20} = 1,0043$, $n_D^{20} = 1,54147$, $E\sum_D = -0,445$. — *2,6-Dimethyl*deriv., $C_{11}H_{15}N$, Kp_{763} 236,5°, $F. 33$ °. — *2,7-Dimethyl*deriv., $C_{11}H_{15}N$, Kp_{760} 238°, $F. 37$ —38°. — *2,8-Dimethyl*deriv., $C_{11}H_{15}N$, $Kp_{755,9}$ 233—234°, $D_{31}^{31} = 0,99165$, $n_D^{31} = 1,53990$, $E\sum_D = -0,224$. — *2,4,6-Trimethyl*deriv., $C_{12}H_{17}N$, $Kp_{758,5}$ 256—257°, $D_{14}^{14} = 0,9845$, $n_D^{14} = 1,53007$, $E\sum_D = -0,460$. — *2,4,7-Trimethyl*deriv., $C_{12}H_{17}N$, $Kp_{760,3}$ 259—260°, $F. 20$ —21°, $D_{26,5}^{26,5} = 0,97559$, $n_D^{26,5} = 1,52111$, $E\sum_D = -0,627$. — *2,4,8-Trimethyl*deriv., $C_{12}H_{17}N$, Kp_{760} 251—252°, $D_{14}^{14} = 0,99196$, $n_D^{14} = 1,53575$, $E\sum_D = -0,411$. — *Dekahydrochinaldin*, $C_{10}H_{18}N$, Kp_{759} 206°, $D_{11}^{11} = 0,9147$, $n_D^{11} = 1,48175$, $E\sum_D = +0,1155$. — *6-Methyldekahydrochinolin*, $C_{10}H_{18}N$, Kp_{760} 213°, $F. 67$ °. — *7-Methyl*deriv., $C_{10}H_{19}N$, Kp_{756} 218°, $D_{31}^{31} = 0,9210$, $n_D^{31} = 1,48505$, $E\sum_D = +0,0587$. — *8-Methyl*deriv., $C_{10}H_{19}N$, Kp_{757} 208 bis 209°, $D_{31}^{31} = 0,9150$, $n_D^{31} = 1,479122$, $E\sum_D = -0,063$. — *2,4-Dimethyl*deriv., $C_{11}H_{21}N$, Kp_{759} 219°, $D_{31}^{31} = 0,90076$, $n_D^{31} = 1,474908$, $E\sum_D = -0,298$. — *2,6-Dimethyl*deriv., $C_{11}H_{21}N$, Kp_{757} 218—219°, $F. 20$ —21°, $D_{31}^{31} = 0,8909$, $n_D^{31} = 1,47234$, $E\sum_D = +0,226$. — *2,7-Dimethyl*deriv., $C_{11}H_{21}N$, $Kp_{757,5}$ 220°, $F. 29$ °, $D_{31}^{31} = 0,8905$, $n_D^{31} = 1,47068$, $E\sum_D = +0,149$. — *2,8-Dimethyl*deriv., $C_{11}H_{21}N$, $Kp_{757,5}$ 216°, $D_{31}^{31} = 0,89636$, $n_D^{31} = 1,474418$, $E\sum_D = +0,154$. — *2,4,6-Trimethyl*deriv., $C_{12}H_{23}N$, $Kp_{758,2}$ 236—237°, $D_{31}^{31} = 0,90062$, $n_D^{31} = 1,47775$, $E\sum_D = +0,803$. — *2,4,7-Trimethyl*deriv., $C_{12}H_{23}N$, $Kp_{761,5}$ 241—243°, $D_{20}^{20} = 0,9196$, $n_D^{20} = 1,49606$, $E\sum_D = +1,157$. — *2,4,8-Trimethyl*deriv., $C_{12}H_{23}N$, Kp_{760} 242—243°, $D_{24}^{24} = 0,9344$, $n_D^{24} = 1,49673$, $E\sum_D = +0,724$. — *2,7-Dimethyl-Py-tetrahydrochinolin*, $C_{11}H_{15}N$, $D_{26,5}^{26,5} = 0,99544$, $n_D^{26,5} = 1,55588$, $E\sum_D = +0,768$. — *2,4,6-Trimethyl*deriv., $C_{12}H_{17}N$, $D_{31}^{31} = 0,97548$, $n_D^{31} = 1,544354$, $E\sum_D = +0,741$. — *2,4,7-Trimethyl*deriv., $C_{12}H_{17}N$, $D_{20}^{20} = 0,9857$, $n_D^{20} = 1,55591$, $E\sum_D = +0,967$. — *2,4,8-Trimethyl*deriv., $C_{12}H_{17}N$, $D_{20}^{20} = 0,98639$, $n_D^{20} = 1,55598$, $E\sum_D = +0,947$. — *7-Methylhexahydrochinolin*, $C_{10}H_{15}N$, $Kp_{757,5}$ 235°, $D_{16}^{16} = 0,9506$, $n_D^{16} = 1,54098$, $E\sum_D = +1,775$. — *8-Methyl*deriv., $C_{10}H_{15}N$, Kp_{760} 237—238°. — *2,7-Dimethyl*deriv., $C_{11}H_{17}N$. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. No. 533. 53—56.) LB.

Ernest George, *Darstellung von Phthaleinen direkt aus Naphthalin*. Vf. untersucht die Kondensation von Phenolen mit mehrkernigen KW-stoffen u. heterocycl. Verb. in Ggw. von konz. H_2SO_4 ohne oder mit Oxydationsmitteln bezw. Katalysatoren. Von den Phenolen eignet sich Resorcin am besten, aber die Rk. verläuft langsam, indem nach 12- bis 14-std. Erhitzen eine Höchstausbeute von ca. 10% erzielt wird. Dargestellt wurden *Fluorescein* (mit Naphthalin), *Resorcinchinolinein* (mit Chinolin) u. *Resorcinphthalazinein* (mit Phthalazin). Bei allen Kondensationen entsteht reichlich schwarzes, nicht teeriges Prod. — Beispiel: 22,5 g Resorcin, 13 g Naphthalin, 60 ccm H_2SO_4 auf 160° erhitzen (Luftkühler). Zusatz von $HgSO_4$ oder $Fe_2(SO_4)_3$ u. besonders von Oxydationsmitteln, im obigen Falle z. B. 20 g MnO_2 , wirkt beschleunigend (7—8 Stdn.). Dann in W. gießen, Nd. mit verd. HCl auskochen, in 3%ig. NaOH lösen, Pb-Acetat zugeben, Nd. in 50%ig. wss. Pyridin mit H_2S zerlegen, Filtrat eindampfen, Fluorescein aus A. umkrystallisieren. — α -Naphthochinon u. Tetrachlor-naphthalin an Stelle von Naphthalin lieferten ebenfalls ca. 15% Fluorescein. (Journ. South African Chem. Inst. 9. No. 2. 3—5.) LINDENBAUM.

Erich Rosenhauer, *Über die Konstitution der Pinacyanole*. (Mitbearbeitet von A. Schmidt und H. Unger.) Zur Konst. der Pinacyanole (vgl. O. FISCHER u. E. ROSENHAUER, Ztschr. f. angew. Ch. 36. 330 [1923]) bringt vorliegende Arbeit weiteres Beweismaterial für die Mills-Hamersche Formel II gegenüber der älteren Fischerschen Formel III, u. zwar auf synthet.-analyt. Wege. Vf. gab zu der äth. Lsg. der gelben *Methylenbase des Chinaldins* Jodoform bei der Siedetemp. des Ä. u. erhielten *Pinacyanoljodid*. Analog wurden mit Chloroform *Pinacyanolchlorid* gewonnen. Die gleiche Rk. wurde auf die *Methylenbase des 2-Methyl-4-phenylchinolins*

übertragen, wobei das entsprechende *Pseudodicyanin*jodid gewonnen werden konnte. Bezüglich des Reaktionsmechanismus ist nur das Anfangsglied, die gelbe Chinaldin-anhydrobase (I), als definierter Körper bekannt; im übrigen dient ein hypothetisches Schema zur Erklärung.

Wichtiger war die Synthese eines in der Methinkette phenylsubstituierter Pinacyanols durch Ersatz des Chloroforms durch Benzotrichlorid. Hierbei muß erkennbar werden, ob eine Kohlenstoffbrücke aus 3 (II) oder 2 Kohlenstoffatomen (III) vorliegt. Die Einw. von *Benzotrichlorid* auf die Methylenbase des Chinaldins führt erwartungsgemäß zu einem blauen, pinacyanolartigen Farbstoffchlorid, das mikroanalyt. bestimmt wurde. Aus dem Chlorid wurde das Bromid u. hieraus das Pikrat hergestellt u. makrochem. analysiert. Beide Analysen bestätigen die Annahme einer Phenylmethingruppe im Farbstoffmolekül. Der neue Farbstoff ist wesentlich empfindlicher, vor allem gegen alkoh. Alkali in der Wärme. Somit ist für den Farbstoff Formel IV erwiesen. Ohne Erfolg blieb der Vers., aus der γ -methylsubstituierten Chinaldin-anhydrobase mittels Benzotrichlorid den homologen Farbstoff darzustellen.

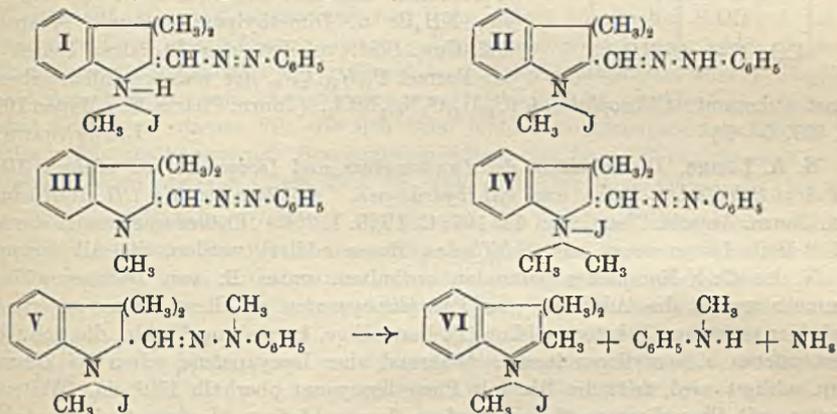


Versuche. Man löst das Dimethylsulfat-Anlagerungsprod. von reinem Chinaldin in wenig W. u. gibt verd. Natronlauge im Überschuß zu. Das *N-Methyl- α -chinolonmethid* fällt in gelben Flocken aus, wird abgesaugt u. neutral gewaschen. Kocht man die alkoh. Suspension der fein gepulverten Base mit der berechneten Menge Jodoform 1 Stde., so scheidet sich der Farbstoff kryst. aus. Nach dem Umkrystallisieren aus CH₃·OH zeigt *Pinacyanoljodid* Zers.-Punkt 276—278°. — Analog mit Chlf. die B. von *Pinacyanolchlorid*. Aus dem 1,2-Dimethyl-4-phenylchinoliniumjodid wurde ebenso die Methylenbase isoliert u. diese mit Jodoform (bezw. Chlf.) umgesetzt. In 35₀/ig. Ausbeute erhält man das blaue *Pseudodicyanin*jodid bzw. -chlorid. — Die getrocknete feinpulverige gelbe *Methylenbase des Chinaldins* (2 g) wird in wenig A. gespendiert u. bei starkem Sieden mit *Benzotrichlorid* (1 g) versetzt. Nach 3—4 Min. färbt sich die Lsg. tiefblau. Beim Erkalten scheidet sich das Farbstoffchlorid aus, das aus CH₃·OH in metallgrünlänzenden Prismen vom Zers.-Punkt 249° krystallisiert. Mit Salzsäure tritt die für Pinacyanole typ. Entfärbung ein, mit NH₃ wird die Farbe regeneriert. — Das aus Methylalkohol umkrystallisierte *Farbstoffbromid*, C₂₉H₂₅N₂Br, stellt metall. grünlänzende Prismen dar vom Zers.-Punkt 249°. — *Pikrat*, C₃₅H₂₇N₅O₇, Zers.-Punkt 285°, wl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2356 bis 2360.)

HORST.

E. Rosenhauer und A. Feilner, Über die Konstitution der Farbstoffe aus α -methylsubstituierten Indoleniniumsalzen und Phenylhydrazin. In einer früheren Mitteilung des Vfs. (vgl. E. ROSENHAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1192; C. 1924. II. 839) über die Rk. zwischen 1,2,3,3-Tetramethylindoleniniumjodid u. Phenylhydrazin wurde der erhaltene orangerote Farbstoff als eine Art Azofarbstoff aufgefaßt, bei dem die Benzolazogruppe in den α -Methylrest eingreift (Formulierung I). Wenn auch große Wahrscheinlichkeit hierfür auf Grund einer Synthese von W. KÖNIG (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 144. 891; C. 1924. I. 775. II. 41) durch Kuppeln

der entsprechenden Methylenbase mit Diazoniumsalzen bestand, so mußte doch auch die Formel eines Phenylhydrazons (II) in Erwägung gezogen werden. Vff. lagerten zunächst Jodmethyl an die kryst., dem Azocharakter entsprechende Farbbase III an. Die Konst. des Jodmethyl-Anlagerungsprod. wurde durch Spaltung mit Eisessig + Zinkstaub aufgeklärt. Die normale Anlagerung hätte die Azostruktur (IV) unter Wertigkeitsübergang erhalten, wobei unter den Reduktionsprodd. Anilin nachweisbar sein müßte. Doch wurde keine Spur Anilin nachgewiesen; hingegen Monomethylanilin neben 1,2,3,3-Tetramethylindoleniniumsalz (VI) u. Ammoniak. Somit ist für das Jodmethylat die Formel eines Methylphenylhydrazons (V) bewiesen. Der Träger der Rk. ist wohl auch in diesem Falle die Methylenbase, da beispielsweise auch die gelbe *Chinaldinanhydrobase* mit großer Leichtigkeit *Phenylhydrazin* u. *Anilin* zu farblosen kryst. Körpern anlagert.



Versuche. Darst. von Salzen aus 1,3,3-Trimethyl-2-[benzolazomethylen]-indolenin: *Pikrat*, $C_{24}H_{22}O_7N_6$, ziegelrote Prismen, die sich bei 203,5° zers. — *Chlorid*, $C_{18}H_{20}N_3Cl$, ziegelrote rhomboedr. Krystalle vom Zers.-Punkt 229°. — *Bromid*, $C_{18}H_{20}N_3Br$, rote Prismen vom Zers.-Punkt 223°. — Anlagerung von Jodmethyl an die Farbbase: Man versetzt mit überschüssigem Jodmethyl bis zur Lsg. u. läßt bis zum anderen Tage stehen, wobei das Jodmethylat quantitativ zur Abscheidung kommt. Waschen mit Ä., Umkrystallisieren aus abs. A.: *Methylphenylhydrazon des 3,3-Dimethylindolyl-2-methanaljodmethylats*, $C_{19}H_{22}N_3J$, goldbronzefarbene, prismenähnliche Krystalle vom Zers.-Punkt 253,5°, wl. in k. W. u. Aceton, ll. in h. A. u. Eg. — Reduktive Spaltung des Jodmethylats: 6 g des Jodmethylats werden mit 20 ccm Eg. u. nach u. nach mit Zinkstaub versetzt. Nach kurzem Erwärmen trennt man von unangegriffenem Zinkstaub; mit NaOH wird das Öl abgeschieden u. ausgeäthert. Durch Zusatz von Pikrinsäure erhält man ein gelbes *Pikrat der Methylenbase des 1,2,3,3-Tetramethylindoleniniumjodids*, Blättchen aus A. Zers.-Punkt 148°. Nebenher gebildetes *Monomethylanilin* wurde im Filtrat mit Essigsäureanhydrid als *Acetylmonomethylanilin*, F. 101°, nachgewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2413 bis 2416. Erlangen, Univ.)

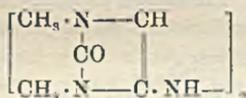
HORST.

H. Ojiyama, Y. Hasegawa und H. Matsumura, *Die Synthese neuer Derivate der Barbitursäure*. Man kondensiert nach LAPWORTH u. MC RAE (Journ. Chem. Soc. London 121. 1699; C. 1923. I. 1167) arom. Aldehyde mit Na-Cyanacetat u. Alkali zur entsprechenden Cyanaacrylsäure, $R \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$, reduziert diese nach BAKER u. LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. London 125. 2333; C. 1925. I. 646) mit Na-Amalgam zur Cyanpropionsäure, $R \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$, verseift zur Malonsäure, $R \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$, alkyliert deren Ester zu $R \cdot CH_2 \cdot CR'(CO_2C_2H_5)_2$ u. kondensiert mit Harnstoff

zur Barbitursäure. — Dargestellt wurden: *Benzyläthylbarbitursäure*, F. 206°. — *p-Methoxybenzyläthylbarbitursäure*, F. 171°. — *3,4-Methylendioxybenzyläthylbarbitursäure*, F. 220°. — *o-Oxybenzyläthylbarbitursäure*, F. 215°. — *m-Methoxy-p-oxybenzylbarbitursäure*, F. 193°. — *Furfurylbarbitursäure*, F. 193°. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. Nr. 533. 58—60.)

LINDENBAUM.

E. Yoshitomi, K. Miyanaga und S. Nagae, *Über ein neues Zersetzungsprodukt der Halogenkaffeine. (Studien über Kaffeinderivate. VI.)* (Vgl. YOSHITOMI, Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 524. 5; C. 1926. I. 1190.) Erhitzt man *Chlor-* oder *Bromkaffein* mit 1 Mol. n. KOH 8 Stdn. im Rohr auf 140°, so resultieren halogenfreie Nadeln, F. 321°, unl. in k. W., Alkali, etwas l. in h. W., ll. in Säuren. Gibt mit HNO₃ keine,

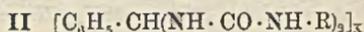
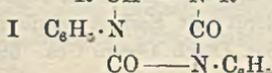


mit Chlorwasser positive Murexidrk., ferner Isonitril- u. Senfölk. Entfärbt Bromwasser in Eg. unter B. von NH₄Br u. Dimethylparabensäure. Analysen, Mol.-Gew.-Best. u. Zus. des Pt-Salzes führen zu der Formel C₁₀H₁₆O₂N₆, der wahrscheinlich nebenst.

Konst. zukommt. *Chloroplatinat*, (C₁₀H₁₇O₂N₆)₂PtCl₆. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. Nr. 527. 5—6.)

LINDENBAUM.

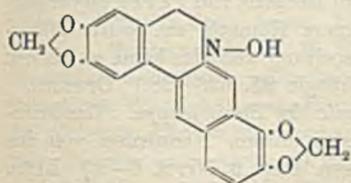
N. A. Lange, *Die Reaktion der Isocyan säure und Isocyanate mit einigen Alkyl- und Aryl-Schiffschen-Basen und mit Hydrazonen. Addition an die CH:N-Bindung.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 107; C. 1920. I. 756.) Früher war gezeigt worden, daß 2 Moll. *Isocyan säure* von *Schiffschen Basen* addiert werden, die Alkylgruppen am N des C:N-Komplexes gebunden enthalten, unter B. von *Diketocyanidinen*. Nunmehr wurde die Addition von *Phenylisocyanaten* an diese Basen untersucht. Auch hier entstehen *Diketocyanidine* (I), beständige, krystalline Verbb., die sich nicht hydrolysieren u. acetylieren lassen. Während aber *Isocyan säure* schon bei Zimmer-temp. addiert wird, tritt die Rk. mit *Phenylisocyanat* oberhalb 150° ein. Weiterhin konnten mit *Phenylisocyanat* die Butyl- u. Isoamylderivv. überhaupt nicht erhalten werden. Ebenso schlugen Verss. fehl, das *Methylderiv.* aus *Benzylidenmethylamin* durch Einw. von *Isocyan säure* in k. Eg. oder *Phenylisocyanat* bei erhöhter Temp. zu gewinnen. Verss. der Addition von *Phenylisocyanat* an N-Aryl-Schiffsche Basen führten nicht zu 6-gliedrigen Ringen. Die Rk.-Prodd. mit *Benzylidenanilin* u. *Benzyliden-p-toluidin* zeigten den Geruch der *Phenylisocyanate* u. gaben bei der Wasserdampfdest. die entsprechenden s. disubstituierten *Harnstoffe*. Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Rk. von *Isocyan säure* mit N-Aryl-Schiffschen Basen erhalten, doch kondensiert sich hier der *Harnstoff* weiter mit freiwerdendem Aldehyd unter B. weißer, unl. Ureide, die wahrscheinlich Polymere der einfachen Verbb. II sind. Gleiche Ureide wurden bei der Kondensation von Aldehyden mit disubstituiertem *Harnstoff* erhalten. Weiterhin wurden Verss. unternommen, eine Addition von *Phenylisocyanat* an die CH:N-Gruppe von *Benzyliden-* u. *Athyliden-asyymm.-diphenylhydrazonen* herbeizuführen, die aber zu keinem Ergebnis führten.



Versuche. *1-Athyl-3,5,6-triphenyl-2,4-diketohexahydrocyanidin*, C₂₃H₂₁O₂N₃. Aus *Phenylisocyanat* u. *Benzylidenäthylamin* bei 180—200° im geschlossenen Rohr. Ausbeute: nach 48 Stdn. 21,4%; nach 72 Stdn. 36,6%; nach 96 Stdn. 39%; nach 120 Stdn. 29%. Farblose Krystalle, F. 192°, corr., ll. in Äthylchlorhydrin u. Chlf.. l. in Äthylacetat, Bzl., Toluol, Xylol, Methylalkohol, A. oder Amylalkohol, wl. in CCl₄, unl. in W., Ä. u. P.Äe. Mol.-Gew. in Naphthalin 380. — *1-Propyl-3,5,6-triphenyl-2,4-diketohexahydrocyanidin*, C₂₁H₂₃O₂N₃. Aus *Phenylisocyanat* u. *Benzylidenpropylamin* bei 180—200° im geschlossenen Rohr. Ausbeute bis 10%. Farblose

Krystalle aus A., F. 156°, korr., l. in Bzl., Methylalkohol, A., CCl_4 u. Aceton, unl. in W., Ä. u. PAc. — 1-Äthyl-6-phenyl-3,5-di-*p*-tolyl-2,4-diketo-hexahydrocyanidin, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_3$. Durch Erhitzen von Benzylidenäthylamin mit *p*-Tolylisocyanat auf 180—200° während 118 Stdn. Ausbeute 21%. Farblose Krystalle, F. 173° korr., l. in Methylalkohol, A., CCl_4 u. Aceton. wl. in Bzl., unl. in W., Ä. u. PAc. — Benzylidenbis-*p*-tolylureid, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$ (II). Aus Benzyliden-*p*-toluidin in k. Eg. mit *K*-Cyanat oder aus *p*-Tolylharnstoff u. Benzaldehyd. Weißes Pulver, F. 206—208° korr., unl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. Gibt bei der Wasserdampfdest. in verd. HCl Benzaldehyd u. *p*-Tolylharnstoff. — Benzylidenbis-*o*-tolylureid, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$ (II). Aus Benzyliden-*o*-toluidin u. *K*-Cyanat oder aus Benzaldehyd u. *o*-Tolylharnstoff. Weißes Pulver, F. 199—200° korr., unl. in organ. Lösungsmm. Hydrolysiert bei der Wasserdampfdest. in verd. HCl. — Wird Phenylisocyanat mit Benzyliden-*p*-toluidin oder Benzylidenanilin 120 Stdn. auf 180—200° im geschlossenen Rohr erhitzt, so gibt das Rk.-Prod. bei der Wasserdampfdest. Benzaldehyd u. symm. *p*-Tolylphenylharnstoff bezw. symm. Diphenylharnstoff. — Beim Erhitzen von α -Benzyliden- β,β -diphenylhydrazon oder α -Äthyliden- β,β -diphenylhydrazon mit Phenylisocyanat auf 180—200° im geschlossenen Rohr entstehen hellbraune viscosc Fll., die sich beim Kühlen zu transparenten Harzen verfestigen. Hieraus konnte nur Benzylidenphenylhydrazon bezw. Phenylcyanurat isoliert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2440—44. Cleveland, Ohio.) KINDSCHER.

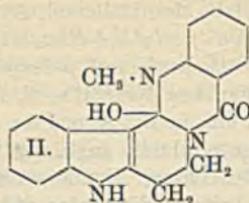
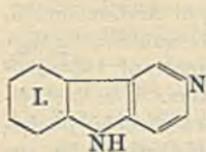
Zenjiro Kitasato, Über die Konstitution des Coptisins, eines neuen Alkaloids aus *Coptis japonica*. Die Wurzel dieser Pflanze, welche in Japan u. China als Stomachicum benutzt wird, enthält außer reichlich Berberin noch ein gelbes krystallin.



Alkaloid $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$, welches Vf. *Coptisin* nennt. Da es swl. ist, wurde es mit Zn u. H_2SO_4 zu *Tetrahydrocoptisin*, Nadeln aus A.-Chlf., F. 214—215°, reduziert u. aus diesem mit J regeneriert. Enthält kein OCH_3 , dagegen war die Phloroglucin- H_2SO_4 -Rk. auf O_2CH_2 stark positiv. Liefert mit alk. KMnO_4 Hydrastsäure u. eine isomere Säure. Coptisin ist demnach sehr wahrscheinlich *Bismethylendioxyprotoberberin* (nebenst.). Vers. der

Synthese aus Homopiperonylsäure u. Homopiperonylamin ergab eine Pseudoform (F.-Depression über 20°). Daher wurden nach SPÄTH u. QUIETENSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2267; C. 1926. I. 1203) die O_2CH_2 -Gruppen abgespalten, die resultierende unbeständige Phenolbase methyliert u. mit Zn u. H_2SO_4 reduziert. Die erhaltene Substanz, F. 150°, war ident. mit *Tetrahydropalmatin*, womit obige Formel bewiesen ist. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 124—25. Tokio, Univ.) LINDENBAUM.

Y. Asahina und **T. Ohta**, Überführung des Evodiamins in *Rutaecarpin*. (Vgl. ASAHINA u. FUJITA, Journ. Pharm. Soc. Japan 1921. Nr. 476. 1; C. 1922. I. 357, ferner ASAHINA, Acta phytochim. 1. 67; C. 1923. III. 248.) Kocht man 1 g Evodiamin (Formel vgl. l. c.) mit 5 g KOH u. 5 ccm A. 6 Stdn., so wird es in *N*-Methylanthranilsäure u. Dihydronorharman, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2$, harzige M., zerlegt. Pikrat vgl. l. c. Durch Oxydation der harzigen Base mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 15%ig. H_2SO_4 gelangt man glatt zum Norharman, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2$ (I.), Nadeln aus Bzl., F. 198,2°, in saurer Lsg. blau fluorescierend. Pikrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_5$, gelbe Nadeln, F. 260°. — Die Rückbildung von Evodiamin aus Isoevodiamin (Formel vgl. l. c.) gelingt besser als mit Acetanhydrid (l. c.), wenn man das trockene Oxalat der Isobase vorsichtig über freier Flamme schmilzt. — Erhitzt man trockenes Isoevodiaminhydrochlorid über freier Flamme, so spaltet es in H_2O , CH_2Cl u. *Rutaecarpin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ (Formel vgl. l. c.), schwach gelbliche Blättchen oder Nadeln aus A., F. 258°. Bei der Rk. ist Oxydation durch den Luft-O anzunehmen. — *Oxyevodiamin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ (II.). Aus 0,5 g Evodiamin in 220 ccm Aceton + 2 g



säure zerlegt. Hydrochlorid, gelbe Krystalle, Zers. bei 244°; zerfällt beim Schmelzen in H₂O, CH₃Cl u. Rutaecarpin. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. Nr. 530. 29—31.) LI.

Raymond-Hamet, *Über die Umwandlung von Ergotin in Ergotoxin in milchsaurer Lösung*. Diese schon in der Kälte vor sich gehende Umwandlung (vgl. KRAFT, Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 244. 351; C. 1906. II. 1571) wird durch die erhebliche Steigerung der pharmakodynam. Wrkg. einer milchsauren Ergotininslg. im Verlaufe von 2 Monaten unter Benutzung der vom Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1046; C. 1926. II. 2099) angegebenen Methode nachgewiesen. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 765—68. 2 Tafeln. Fac. de méd.) SPIEGEL.

S. Bleszynska, Ch. Dhéré und A. Schneider, *Über die Herstellung und die Eigenschaften der freien sauren Hämochromogene*. Das durch Zn oder Hydrosulfid in alkoh. saurem Milieu aus Hämatin entstehende Hämochromogen ist leicht oxydabel. Porphyrin entsteht nur bei genügender Alkaleszenz. (C. r. soc. de biologie 95. 623—26. Fribourg, Suisse, Inst. de physiol.) OPPENHEIMER.

Sophie Bleszynska und Ch. Dhéré, *Über das saure Hämochromogen, dargestellt in Gegenwart von Pyridin*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit dem Reagens von PUPPE (Hydrazinsulfat, W. u. Pyridin) entsteht bei Zusatz von reinem Hämatin ein saures Hämochromogen. Es handelt sich um ein gebundenes Hämochromogen, das keine so schönen Farbtonungen gibt, wie die freien. (C. r. soc. de biologie 95. 626—28.) OPPENH.

F. William Fox, *Kurzer Bericht über die Chemie der Steringruppe*. Geschichtlicher Überblick u. Darst. des gegenwärtigen Standes unserer Kenntnisse von den Sterinen u. Gallensäuren. (Journ. South African Chem. Inst. 9. Nr. 2. 6—9.) LIND.

Yuzuru Okuda, *Über die Anwesenheit der Cysteingruppe in Proteinmolekülen*. Verss. zeigten, daß bei längerer Hydrolyse von Proteinen mit HCl sich kein Cystein aus Cystin bildet, wohl aber der umgekehrte Vorgang stattfindet. Beide Substanzen sind primäre Prodd. der Proteinhydrolyse. — Proteine mit der Gruppe R·SH geben direkt die Nitroprussidrk., solche mit der Gruppe R·S·R erst nach der Hydrolyse, solche mit der Gruppe R·S·S·R allein überhaupt nicht. — Vf. hat in verschiedenen Proteinhydrolysaten Cystein u. Cystin nach dem J-Verf. (vgl. Journ. Biochemistry 5. 201. 217; C. 1926. I. 1462) bestimmt. Eialbumin u. Wolle enthalten nur wenig, frisch bereitetes Muskelprotein dagegen reichlich Cystein neben fast ebensoviel Cystin, wenn man im CO₂-Strom hydrolysiert. Bedenkt man, wie leicht sich Cystein zu Cystin oxydiert, so ist anzunehmen, daß im lebenden Muskelprotein das Cystein vorherrscht. — Weiter wurde eine Mischung von reinem Cystein u. Gelatine (kein Cystein enthaltend) der sauren Hydrolyse an der Luft unterworfen. Erst nach ca. 100 Stdn. war die Cysteinrk. negativ, dagegen bei dem gleichen Vers. mit Muskelprotein schon nach 20 Stdn. Daraus folgt, daß Cystein im Augenblick der Abspaltung leichter oxydiert wird, als wenn es fertig vorgebildet ist. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 277—79. Kyushu, Univ.) LINDENBAUM.

E. Biochemie.

E₂. Pflanzenchemie.

Y. Asahina, *Untersuchungen über Flechtenstoffe. II. Bestandteile von einigen in Japan einheimischen Flechten*. (Bearbeitet mit Yamashita, Okami, Mikumo

und Kōno.) (I. vgl. ASAHINA u. KUTANI, Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 519. 1; C. 1925. II. 1765.) Zehn verschiedene Flechten der Gattung Parmelia u. Usnea wurden in dem von SCHMALFUSS u. WERNER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 108. 355; C. 1925. I. 1107) angegebenen Extraktionsapp. erst mit Ä., dann noch mit anderen Lösungsm. extrahiert. Folgende Substanzen wurden isoliert: *Lecanorsäure*, *d-Usninsäure*, *Atranorin*, *Evernsäure*, *Cetratasäure* (?), *Salazinsäure*, *Conspersasäure* (?), *Barbatinsäure*, *Articulatsäure*, *Ramalinsäure*. — *Salazinsäure*. Soll die Rotfärbung der Flechten durch Alkali verursachen. Darst. durch Extraktion mit Aceton nach Entfernung aller ätherlöslichen Stoffe. Nach Krystallisation aus Aceton u. Eg. stimmten die Analysen — abweichend von älteren Formeln (ZOPF, HESSE) — auf $C_{18}H_{14}O_{10}$. Verkohlt, ohne zu schm., gegen 260° . Enthält kein OCH_3 . Das rote Umwandlungsprod. (*Salazininsäure* von HESSE) entsteht durch Kochen mit K_2CO_3 -Lsg. u. Sättigen mit diesem Salz in roten Nadeln. Mit Acetanhydrid bei 95° erhielten Vff. neben wenig α -Acetat, F. 206° (HESSE), ein Prod. vom F. 172° , welches noch rote $FeCl_3$ -Rk. gibt. Erschöpfende Methylierung gelang erst mit $(CH_3)_2SO_4$, dann $CH_3J + Ag_2O$. Die Substanz zeigte F. 80 — 95° , Mol.-Gew. 416, OCH_3 -Gehalt 23% . — *Conspersasäure*. Aus den in Ä. u. Chf. unl. Teilen. Stimmt auf $C_{20}H_{18}O_{10}$ (HESSE), verkohlt gegen 240° , unl. in Bzl., aus Eg. oder Aceton umkrystallisierbar. Gibt auch die rote Alkalirk. der *Salazinsäure* u. ist vielleicht ein Homologes der letzteren. — *Ramalinsäure*, $C_{18}H_{14}O_9$. Der *Salazinsäure* täuschend ähnlich (HESSE, ZOPF), vielleicht eine Desoxysalazinsäure. — *Articulatsäure* (HESSE). Ebenfalls der *Salazinsäure* sehr ähnlich, vielleicht mit dieser ident. oder ein Dihydroderiv. derselben. — *Cetratasäure*, $C_{22}H_{24}O_{14}$ (HESSE). Vff. erhielten Nadeln aus Aceton, F. 195 — 197° (HESSE: 178 — 180°), mit $8,35\%$ OCH_3 , swl. in Alkalicarbonat, l. in KOH (gelb, dann braun). Letzteres erinnert an Atranorin. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. Nr. 533. 47—51.) LINDENBAUM.

J. J. Sudborough, H. E. Watson und P. Ramaswami Ayyar, *Glyceride der Erucasäure enthaltende pflanzliche Öle*. Die Vff. untersuchten die Öle von Brassica campestris, Brassica juncea, Eruca sativa u. Tropaeolum majus auf den Prozentgehalt der einzelnen Säurekomponenten im natürlichen u. im gehärteten Zustand. *Rapsöl* (von Brassica campestris), $D_{15,5}^{16,5}$ 0,9147, $n_D^{20} = 1,4728$, SZ. 1,8, VZ. 172,4, Jodz. zahl 91,6 (WINKLER), AZ. 31, Unverseifbares 0,76. Die hohe AZ. ist hauptsächlich auf das V. von Mono- u. Diglyceriden zurückzuführen. Das Öl wurde nach Reinigung mit Alkali u. Fullererde mit alkoh. KOH verseift u. das Säuregemisch nach TWITCHELL (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 806; C. 1921. IV. 1041) analysiert. *Erucasäure* geht hierbei hauptsächlich in die festen Säuren, sie macht nach deren Jodzahl $86,8\%$ derselben aus. Die Unters. der fl. Säuren geschah ähnlich dem Verf. von JAMIESON u. BAUGHMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1372; C. 1921. III. 1168), sie lieferten *Linolensäurehexabromid*, F. 178 — 179° bzw. 180 — 181° , *Leinölsäuretetrabromid*, F. 112 bis 113° , u. *Erucasäuredibromid*. Aus der Jodzahl u. dem mittleren Mol.-Gew. der fl. Säuren ließ sich ihr Gehalt an den einzelnen Säuren berechnen (Werte s. unten). Die Unters. der festen Säuren durch Veresterung führte nicht zum Ziel. Verss. zu einer fraktionierten Bleisalzfallung nach TWITCHELL (l. c.) führten zu einer Säure, F. $75,2^{\circ}$, Mol.-Gew. 358, Methylester, F. $53,5$ — $54,0^{\circ}$ Es handelt sich im Gegensatz zu PONZIO (Journ. f. prakt. Ch. [2] 48. 487 [1893]) nicht um Arachinsäure. Daneben geringe Mengen einer bei 76 — $77,5^{\circ}$ schm. Säure. — Zur Unters. der festen Säuren wurde das Öl mit Ni-Kieselgur hydriert. Die Hydrierung verläuft langsam u. kommt erst in Gang, wenn der Katalysator erneuert wird. Das gehärtete Öl wird verseift, die Säuren verestert u. fraktioniert, die Zus. der einzelnen Fraktionen nach den weiter unten beschriebenen Schmelzpunktskurven für Stearinsäure + Behensäure bzw. Stearinsäuremethylester + Behensäuremethylester ermittelt. Hieraus u. aus der Zus. der fl. Säuren ergibt sich als Zus. des Säureanteils (die Zahlen in () gelten für das hydrierte Öl): *Myristinsäure* $1,5\%$ ($1,5\%$), *Stearinsäure* $1,6\%$ ($38,5\%$), *Behensäure* $0,5$ ($57,6$),

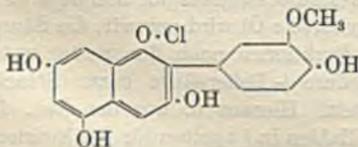
Lignocerin säure 2,4 (2,4), *Ölsäure* 20,2, *Erucasäure* 57,2, *Leinölsäure* 14,5, *Linolensäure* 2,1. — Das Unverseifbare aus dem gehärteten Öl enthält ein *Sterin*, F. 138—139° (aus A.), *Acetylverb.*, F. 134—136°, u. *Dihydrositosterin* (?), F. 170°, gibt eine unl. Verb. mit *Digitonin*.

Indisches Senföl (von *Brassica juncea*). D.^{15,5} 0,9178, (bezw. 0,9171), $n_D^{20} = 1,4736$ (1,4739), SZ. 0,95 (27,5), VZ. 179,8 (173,9), Jodzahl 109,7 (106,2), AZ. 17,1 (27,2). Unverseifbares 1,18 (1,4), Hehnerzahl 94,6 (94,9) (eingeklammerte Zahlen beziehen sich auf ein aus England bezogenes Prod.) Gang der Unters. wie bei Rapsöl. Zus. der Fettsäuren: *Myristinsäure* 0,5% (im hydrierten Öl 0,5), *Behensäure* 3,8 (46,3), *Lignocerin säure* 1,1 (1,1), *Ölsäure* 32,3, *Erucasäure* 41,5, *Leinölsäure* 18,1, *Linolensäure* 2,7%; im hydrierten Öl außerdem 52,1% *Stearinsäure*. Das Unverseifbare entspricht dem von WINDAUS u. WELSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 612; C. 1909. I. 908) im Rapsöl aufgefundenen *Sterin* (F. 142°, aus A.).

Jambaöl (von *Eruca sativa*). Extrahiertes Öl zeigte D.^{15,5}_{15,5} 0,9142, $n_D^{20} = 1,4720$, SZ. 5,0, VZ. 167,1, Jodzahl 89,2, AZ. 19,1, Unverseifbares 1,20; gepreßtes Öl D.^{15,5}_{15,5} 0,9171, $n_D^{20} = 1,4750$, SZ. 1,3, VZ. 170,9, Jodzahl 96,3, Hehnerzahl 96,3, AZ. 22,0, Unverseifbares 0,70. Das gepreßte Öl wurde untersucht. Die Hydrierung gelang erst nach zweimaligem Kochen des Öls mit 88%ig. A. Die Fettsäuren bestanden (im ursprünglichen Öl) aus 4,2% *Stearinsäure*, 4,5% *Behensäure*, 1,8% *Lignocerin säure*, 28,7% *Ölsäure*, 46,3% *Erucasäure*, 12,4% *Leinölsäure*, 2,1% *Linolensäure*. Das Unverseifbare enthielt *Sitosterin*, F. 137—138° (aus A.), *Acetylverb.*, F. 126°. Bei der Behandlung mit A. werden nur geringe Mengen Glyceride gel. — Durch *Maceration* des gepulverten Samens mit NaF-haltigem W. bei 37° u. Dampfdest. wurde das flüchtige Öl gewonnen. Nach mehrmaliger Dest. wurden aus 15 g 6 g einer bei 137—140° (9 mm) sd., schwach gelben, beweglichen Fl. gewonnen, die brennend schmeckt, die Haut reizt u. durchdringend riecht. Entfärbt Br u. $KMnO_4$, unl. in W., l. in organ. Mitteln, opt.-inakt. Mit *Benzylamin* entsteht *Verb.* $C_{19}H_{29}N_3S_3$, F. 83—84° (aus 70%ig. A.).

Öl von *Tropaeolum majus*, grünlich, D.^{15,5} 0,9092, $n_D^{40} = 1,4568$, VZ. 172,6, Jodzahl 77,5, Unverseifbares 1,1%. Erstarrt in Eiswasser; aus PAe. u. Bzl. + Chlf. *Tri-erucin*, F. 30,5—31,0°; in 35%ig. Ausbeute, $n_D^{40} = 1,4630$, $n_D^{60} = 1,4560$, $n_D^{81} = 1,4475$. Durch salpetrige Säure entsteht hieraus *Tribrassinidin*, F. 56—57°, $n_D^{60} = 1,4547$; durch Hydrierung mit Ni-Kieselgur *Tribehenin*, F. 81—81,5° (aus Chlf.), $n_D^{85} = 1,4391$, $n_D^{89} = 1,4375$. Daraus durch Verseifung dargestellte *Behensäure* zeigt F. 79,5—80°. — Im Gegensatz zu früheren Autoren, die den F. der *Behensäure* zu 81 bis 84° angeben, finden die Vff., bei verschiedenen, aus *Brassinsäure* oder *Erucasäure* durch Hydrierung dargestellten Säuren, F. 79,3—79,8°; Erstarrungspunkt 79,2°. — Die Schmelzkurve des Systems *Stearinsäuremethylester* (F. 36,6°)—*Behensäuremethylester* (F. 50,2°) zeigt Eutektikum 34,4° bei 10,6% *Behensäuremethylester*; das System *Stearinsäure* (F. 69,8°)—*Behensäure* (F. 79,8°) 62,6° (F.) bzw. 61,8° (Erstarrungspunkt) bei 28,0% *Behensäure*. (Journ. of the Indian Inst. of Science Serie A. 9. 25—70. Mit 2 Tafeln. Bangalore, Indian Inst. of Science.) OSTERTAG.

Takeo Kataoka, Über die *Anthocyaninfarbstoffe* von „*Morning Glory*“. I. Die Blüten dieser Blume, *Pharbitis Nil*, *Chois.*, enthalten *Anthocyanine*, welche n. Diglykoside sind. Letztere konnten selbst nicht krystallin. erhalten werden, wohl aber ihre zuckerfreien Komponenten. Das *Anthocyanidin* der blauviolett blühenden Art, welches Vf. *Cyanilidin* nennt, hat als Chlorid die Formel $C_{16}H_{13}O_6Cl$ u. ist der 3'-Methyläther des *Cyanidins* (nebenst.), da es bei der alkal. Spaltung *Vanillinsäure* liefert. Das *Peonidin* (WILLTSÄTTER u. NOLAN, LIEBIGS Ann. 408. 136; C. 1915. I. 735) ist also wahrscheinlich der isomere 4'-Methyläther. Das Antho-



cyanidin der rotblühenden Art, *Pharbitidin* genannt, steht konstitutionell dem Pelargonidin nahe. — Die trockenen Blütenblätter werden mit k. alkoh. HCl extrahiert, Anthocyanin mit Ä. gefällt, mit sd. 20%ig. HCl (3 Min.) hydrolysiert, Farbstoff mit absol. A. extrahiert, mit Pikrinsäure gefällt. *Cyanilidinpikrat* bildet braunrote Nadelchen aus A., dunkler gefärbte Nadelrosetten aus A. + schwach saurem W. mit $7\frac{1}{3}$ H₂O. Aus der h. konz. alkoh. Lsg. erhält man mit HCl (1:2) das *Chlorid*, dunkelrote bis graubraune Nadeln oder Platten aus verd. HCl mit 2 H₂O. Liefert viel schwerer als Cyanidinchlorid die violette Farbbase. Die mit Alkali erhaltene violette oder blaue Färbung geht erst nach einiger Zeit in grün, dann gelbbraun über. Cyanilidin gibt keine FeCl₃-Rk. — Wird das Pikrat mit 50%ig. KOH 2 Min. auf 100° erhitzt, so erhält man Vanillinsäure u. etwas Protocatechusäure, dagegen kein Phloroglucin. Letzteres konnte jedoch durch alkal. Zers. des Chlorids nachgewiesen werden, wobei die saure Komponente nur sirupös erhalten wird. Offenbar wirkt die Pikrinsäure oxydierend. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 274—76. Tokio, Imp. Agricult. Experim. Station.) LI.

Y. Murayama und **K. Shinozaki**, *Über die Alkaloide der Coptiswurzel*. Diese Wurzel stammt von *Coptis japonica* Makino u. wird in Japan als Stomachicum gebraucht. Sie enthält bis zu 6,7% *Berberin*, außerdem sehr wenig *Palmatin* u. ein *phenol*. *Alkaloid*. *Palmatinjodid*, C₂₁H₂₂O₄NJ, aus der Mutterlauge vom *Berberin*, F. 240°; Ausbeute 0,43%. Jodid des phenol. Alkaloids, F. 224°, ident. mit dem des Columbamins, doch liegt wahrscheinlich ein Gemisch vor. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. Nr. 530. 32.)

LINDENBAUM.

Y. Murayama und **K. Shinozaki**, *Über die Alkaloide der Rinde von Phellodendron amurense Rupr.* Dieselbe ist in Japan unter dem Namen „Obaku“ bekannt u. wird als Tonicum oder Stomachicum gebraucht. Der wss. Extrakt heißt „Dasasuke“ u. dient als Augewasser oder Stomachicum. Vff. haben aus Obaku außer 1,6% *Berberin* (als Chlorid) wenig *Palmatin* (als Jodid, F. 240°) isoliert. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. Nr. 530. 32. Tokio, Department of Home Affairs.)

LINDENBAUM.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

A. F. Dolloff, *Ein einfaches synthetisches Medium für Bakterienkultur*. In einem Medium aus 5 g NH₄-Tartrat, 5 g Lactose, 0,01—0,02 g (NH₄)₂HPO₄ u. 1000 cem dest. W. (pH = 5,0—5,2) gedieh eine Züchtung von *B. coli* scheinbar ungeschwächt durch ca. 20 Generationen. (Science 64. 254. Department of Public Health, Yale School of Medicine.)

KRÜGER.

P. L. Varney, *Eine einfache Methode zur Züchtung von Anaeroben mittels Phosphors*. Es wird eine leicht herzustellende Anordnung beschrieben, in der nach vollständiger Beschickung mit den geimpften Kulturen die O₂-Freiheit durch Verbrennen von P hergestellt wird. Das den P enthaltende Schälchen wird durch eine Asbestscheibe u. einen Zylinder aus Drahtnetz abgedeckt. Zur Absorption der entstehenden Dämpfe dient etwas W. auf dem Boden des Gefäßes, eines gewöhnlichen Präparatzylinders mit umgelegtem Rande, auf den der Deckel, aufgeschliffen oder durch einen Gummiring gedichtet, mittels eines Bügels mit Schraube aufgepreßt wird. Die Petrischalen befinden sich in einem Gestell aus Stahldraht mit etwas über dem unteren Rande befestigtem Drahtnetzboden u. werden noch mit einem Zylinder aus Papier oder Zinn zum Schutze gegen Beschmutzung umgeben. Dem Verf. wird Billigkeit, Schnelligkeit u. Sicherheit für Züchtung aller obligat anaeroben Keime nachgerühmt. Durch Verminderung der P-Menge läßt es sich auch für Züchtung von Mikroben, die nur geringerer O₂-Spannung bedürfen, verwenden. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 1183—86. St. Louis [Mo.], WASHINGTON Univ. school of med.)

SPIEGELHOCHSCHULE

M. Dainelli, *Die Wirkung von Traubenzucker in Nährböden*. In höheren Konzentrationen hemmt Traubenzucker die Entw. der Mikroorganismen. Vff. glaubt aber, daß die Abtötung nicht dem Traubenzucker selbst, sondern den aus ihm sich



bildenden Säuren zuzuschreiben sei. (Boll. d. accad. med. di Perugia 1925. 2—4; Ber. ges. Physiol. 36. 541. Ref. ROSENTHAL.) OPPENHEIMER.

Geo. H. Smith, *Die baktericide Wirkung des Serums im Gefolge von Adrenalininjektionen*. Auf die intraperitoneale oder subcutane Injektion von 0,5 bis 2 ccm Adrenalinlg. (Konz. nicht angegeben. D. Ref.) folgte bei n. Kaninchen eine Steigerung des baktericiden Vermögens im Serum, während große Adrenalingaben den entgegengesetzten Effekt hatten. Die Steigerung ist nicht spezif., obwohl sie sich gegenüber einzelnen Bakterienarten (*B. typhosus*) stärker äußert als gegenüber anderen (*Staph. aureus*). Die Wrkg. zeigt sich innerhalb 30 Min. nach der Injektion, erreicht ihr Maximum in 1 $\frac{1}{2}$ —2 Stdn., klingt dann allmählich wieder ab, so daß in ca. 24 Stdn. der ursprüngliche baktericide Wert des Serums annähernd wieder erreicht ist. Wiederholte Reizung durch tägliche Injektionen vermindert die Tendenz, darauf zu reagieren. — Die Erscheinung kann nicht auf Konz. des Blutes oder auf Mobilisierung der bekannten Antikörper zurückgeführt werden. Sie hängt auch nicht mit der Fähigkeit des Tieres, auf künstlich eingeführtes Antigen mit B. von Antikörpern zu reagieren, zusammen. (Journ. of Immunol. 12. 205—18. New Haven [Conn.], YALE Univ. school of med.) SPIEGEL.

W. Heubner und R. Siegel, *Bemerkung über Chinosol*. Gegenüber anderen Angaben wird mitgeteilt, daß Dosen von Chinosol über 0,1 g pro kg beim Kaninchen u. Meerschweinchen, bei Ratten u. Katzen über 0,05 g pro kg tox. wirken können, außerdem die subcutane Injektion von Lsgg. der Substanz wegen ihrer Acidität ($pH = 3$), da es aus äquivalenten Mengen $KHSO_4$ u. o-Oxychinolin besteht, Säurenekrosen hervorrufen kann. In bezug auf die Bakterienwrkg. ist es in der Entwicklungshemmung bei Staphylo- u. Streptokokken dem Phenol mehrfach überlegen, nicht bei Coli- u. Typhusbacillen, während die Bakterien abtötende Wrkg. gering ist. (Klin. Wchschr. 5. 1709. Göttingen, Pharmakolog. Inst.) MEIER.

J. J. van Loghem, *Bakteriophage und hämolytisches Endotoxin des Cholera-vibrio*. Vt. hat früher gezeigt, daß die vom Cholera-vibrio erst spät ausgelöste Hämolyse im Gegensatz zu der vom El Tor-Vibrio herbeigeführten, von einem Exohämolysin abhängigen, durch ein Endotoxin bedingt ist. In Bestätigung dieser Ansicht zeigen die jetzigen Verss., daß bei Ggw. von Cholera-bakteriophagen die Hämolyse in Cholera-kulturen einige Tage früher eintritt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 100. 19—21. Amsterdam, Univ.) SPIEGEL.

Nicolai Iwanow, *Über Harnstoff bei Bakterien*. *Bacterium megatherium* u. *Bacillus tumescens* bilden auf Pepton wachsend mit Gelatine, auf Aminosäurenährlg. (Alanin, Asparagin, Leucin, Tyrosin) wachsend mit Arginin beträchtliche Mengen von Harnstoff. (Biochem. Ztschr. 175. 181—84. Leningrad, Pflanzenphysiol. Inst.) OPPENHEIMER.

Hans Popper und Josef Warkany, *Über den Tyrosin- und Tryptophangehalt von Bouillon- und Asparagintuberkelbacillen*. Ein Beitrag zur Frage der Cyclopoiese durch Bakterien. Tuberkelbacillen enthalten etwa 1,1% Tryptophan u. 1,4% Tyrosin. Das V. der beiden Aminosäuren ist unabhängig von der Zus. des Nährbodens. (Zeitschr. f. Tuberkul. 43. 368—71. 1925; Ber. ges. Physiol. 36. 542. Wien, Physiol. Univ. Inst. Ref. v. GUTFELD.) OPPENHEIMER.

W. Ioffé und M. Linnikowa, *Weitere Angaben betreffend das Verhalten von Typhuskulturen gegenüber Xylose*. (Vgl. HARTOCH, SCHLOSSBERGER, IOFFE, Mikrobiolog. Journ. 1. [1925]). Von 123 frisch isolierten Typhusstämmen hatten nur 82 die Fähigkeit, Xylose zu vergären. Sonst aber konnte zwischen diesen u. den übrigen Stämmen kein Unterschied nachgewiesen werden (Verss. über Agglutination, B. des Agglutinins, Eigenschaften der Immunsere usw.). Bei der Züchtung im Laboratorium wird die fragliche Fähigkeit weder erworben noch verloren, so daß von xylosevergärenden

Stämmen ebensolche abstammen. (Arch. Sc. biolog. St. Péterb. 26. 31—52. Inst. f. exp. Medizin; Erismanns Krankenhaus.) BIKERMAN.

Johann Rudolf, *Über das Verhalten verschiedener tierischer Streptokokken in Lackmusmilch unter besonderer Berücksichtigung des Streptococcus mastitidis und Streptococcus lacticus.* *Str. lacticus* (I) zeigt auf 70⁰/₁₀ig. Lackmusmilch typ. Verh.; sie wird stets in den ersten 24 Stdn. bei gleichzeitiger Gerinnung weiß, dann setzt Rötung unter der unveränderten Rahmschicht ein u. schreitet verschieden schnell bodenwärts. — *Str. mastitidis* (II) bringt die Lackmusmilch meist innerhalb 24 Stdn. unter Rotfärbung zur Gerinnung. — I dürfte durch Virulenzsteigerung auch in der Lage sein, Mastitiden bei den Milchtieren hervorzurufen, wobei er dann auf Lackmusmilch Zwischenstufen zwischen I u. II zeigt. — Die Streptokokken, die Kälberkrankheiten hervorrufen, u. ein Teil derjenigen, die bei Ferkelerkrankungen gefunden wurden, verhalten sich wie echter I. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 100. 47—61. 1 Tafel. Wien, Tierärztl. Hochsch.) SPIEGEL.

N. Chudiakow, *Über die Adsorption der Bakterien durch den Boden und den Einfluß derselben auf die mikrobiologischen Bodenprozesse.* Zusammenfassendes Referat über im Bakteriolog. Laboratorium der Timirjasewschen Landwirtschaftlichen Akademie in den Jahren 1923—1926 ausgeführten Arbeiten. Danach findet sich die Hauptmasse der Bakterien im Boden im adsorbierten Zustande u. geht nur im Falle der Sättigung des Bodens mit Bakterien in die Bodenlsg. über. Dies kann im Falle verstärkter Vermehrung der Bakterien, besonders bei Einführung von organ. Verbb. in den Boden stattfinden, ferner, wenn ein Teil des Aggregatschlammes in Dispersionszustand übergeht. **Dianow** u. **Woroschilow** konstatierten außer den vorstehend geschilderten Verhältnissen weiterhin, daß die Adsorption der Bakterien eine starke Abnahme ihrer chem. Tätigkeit zur Folge hat, was sich besonders an der CO₂-Ausscheidung erkennen läßt. Die Wahrscheinlichkeit, daß auch die übrigen biochem. Prozesse durch die Adsorption beeinträchtigt werden, u. die möglichen Ursachen dieser Erscheinung werden erörtert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 68. 345—58. Moskau.) SP.

E_g. Tierphysiologie.

G. Schkawera, **A. Kusnetzow** und **W. Abramow**, *Über die Einwirkung des Adrenalins auf die Gefäße und die Sekretion der isolierten Nebenniere.* (Vgl. SCHKA-WERA u. KUSNETZOW, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 38. 37; C. 1924. I. 935.) Schwächere (10⁻⁶ bis 10⁻⁷) Adrenalinlsgg. beeinflussen die Gefäße u. die Sekretion isolierter Nebennieren (von Rindvieh) nicht. Stärkere Lsgg. (bis 1:250 000) wirken zwar oft vasomotor., erregen aber gleichfalls keine Sekretion. Die Innervation der sekretor. Tätigkeit von Nebennieren wird kaum vom n. splanchnicus besorgt. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. 26. 123—25. Inst. f. exper. Med.) BIKERMAN.

A. Kusnetzow, *Neue Angaben über die Funktion der isolierten Nebenniere.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird bewiesen, daß die B. von *Adrenalin* in der überlebenden Nebenniere ein wirklicher Sekretionsvorgang ist u. nicht durch das Auswaschen bereits vorgebildeten Adrenalins vorgetauscht wird. Man kann nämlich aus der isolierten Nebenniere, durch welche 5 Tage lang eine erregende Lsg. (*Nicotin* oder *BaCl₂*) durchgeleitet wurde u. die deshalb schon viel Adrenalin abgegeben hat, noch mehr Adrenalin extrahieren, als aus einer frischen, durch keine Angriffe veränderten Nebenniere. Eine Extraktion in Ggw. von *Nicotin* ergab ebensoviel Adrenalin wie ohne *Nicotin*, welches also nur auf die möglichst geschonte Drüse einwirken kann. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. 26. 127—32. Inst. f. exper. Med.) BIKERMAN.

Boden, **Determann** und **Wankell**, *Klinische und experimentelle Studien über den Antagonismus Insulin-Adrenalin.* Die nach *Insulin* konstant auftretende Leukocytose u. Abnahme der Lymphocyten ist als hormonale Wrkg. auf das Blutbild aufzufassen, im Gegensatz zu der Lymphocytose nach *Adrenalin*. Beim Menschen tritt unter *Insulin*

nach geringer Senkung eine Drucksteigerung ein, wie bei Adrenalin, dessen blutdrucksteigernde Wrkg. im engen Zusammenhang mit der Höhe des Blutzuckers steht. Im hypoglykäm. Zustand wirkt Adrenalin nicht mehr steigernd, sondern senkend auf den Blutdruck. Die elektrokardiograph. beim Menschen nachweisbare respirator. Ahythmie u. der positiv werdende Vagusdruckvers. nach Insulin sprechen für einen parasymph. Angriffspunkt des Insulins im Gegensatz zu Adrenalin. Die negativ-chronotrope, inotrope u. dromotrope Wrkg. von Insulin am isolierten Warmblüter-, Kaltblüter- u. Menschenherzen steht im Gegensatz zu der bekannten fördernden Wrkg. von Adrenalin am Herzen. Am isolierten Meerschweinchendarm zeigten die gegebenen Dosen phenolfreien Insulins Tonussteigerung u. Zunahme der Automatic. Dagegen zeigte Adrenalin die bekannte hemmende Wrkg. auf beide Qualitäten. (Klin. Wehschr. 5. 1761—62. Düsseldorf, Mediz. Akademie.)

FRANK.

John A. Killian, *Die antiketogene Wirkung des Insulins bei Diabetes mellitus*. Nach Darreichung von Insulin an Diabetiker erfolgt unmittelbar Abnahme der Ketonkörper im Blute, ihr Maximum in 4—6 Stdn. erreichend. Dieser Abnahme entspricht Erhöhung der Alkalireserve, vergesellschaftet mit entsprechender Erhöhung des pH -Wertes. Als Ursache dieser Erscheinungen ist die vollständigere Oxydation der Kohlenhydrate anzusehen. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 1132—39. New York, Postgraduate med. school and Hosp.)

SPIEGEL.

A. Charit, *Zur Kenntnis der Bedeutung innerer Organe beim Regulieren der Alkalireserve des Blutes*. Vf. bestimmte die gebundene CO_2 im Blut aus verschiedenen Gefäßen unter verschiedenen physiolog. Bedingungen. Während der Verdauung von Proteinen ist ihre Menge in V. portae u. V. renalis größer, in V. hepatica meist geringer, als im peripher. Blut. Wahrscheinliche Ursachen: Das Blut in V. portae ist reich an NH_3 u. anderen Basen aus den Proteinen; beim Durchgang durch die Leber werden die Basen durch andere Säuren gesätt.; beim Durchgang durch die Niere verliert das Blut an den Harn einen Teil seiner Säuren. Übrigens sind die Schwankungen an gebundener CO_2 in verschiedenen Blutgefäßen nicht groß: bis 17%. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. 26. 133—40. Inst. f. exper. Med.)

BIKERMAN.

Kanshi Fukushima, *Beiträge zur reversiblen Hämolyse*. Bei Reversion der Hypotonie, Hämolyse durch Zusatz hyperton. Lsgg. findet sich bei Zusatz von Phosphat ein größerer Teil des ausgetretenen Hämoglobins in den Blutkörperchen als bei Rohrzucker. (Journ. Biochemistry 6. 315—22. Osaka, II. med. Klinik.)

MEIER.

Adolph Bernhard und **Jacob J. Beaver**, *Die Elektrodiälyse des menschlichen Bluteserums*. Na u. K im Serum ist vollkommen dialysierbar. Mg, Ca u. P müssen zum Teil in komplexer Verb. vorhanden sein; sie finden sich sowohl im Anoden- wie Kathodenraum, Cl erscheint nur im Anodenraum. (Journ. Biol. Chem. 69. 113—24. New York, Columbia Univ. Lenox Hill Hosp.)

OPPENHEIMER.

Felix Klopstock, *Amboceptoren*. Vf. hat früher die Anschauung dargelegt, daß die Komplementwrkg. nicht an einen chem. greifbaren u. isolierbaren Körper geknüpft, sondern an eine kolloidale Zustandsform gebunden sei. Er sucht nun in entsprechender Weise den Amboceptorbegriff zu definieren. Danach ist die Amboceptornatur eines Antikörpers nicht in einem besonderen Bau, einer komplementophilen Gruppe begründet, sie tritt vielmehr dann in Erscheinung, wenn einmal sein Aggregat mit dem zugehörigen Antigen eine gewisse Teilchengröße überschreitet u. zweitens im kolloiden Lösungszustande verharrt, d. h. Träger einer elektr. Ladung bleibt. Derselbe Antikörper kann, je nachdem er im Aggregat mit seinem Antigen kolloidal gel. bleibt oder ausflokt, zum Amboceptor oder zum *Präcipitin* werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 100. 90—95. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biol.)

SPIEGEL.

S. L. Leiboff, *Verbindung zwischen Antigen und Antikörper bei der Wassermannprobe*. Sättigung der Doppelbindungen in den Fettsäuren des Lipoidantigens, das für die Komplementbindungsrk. in der Syphilisdiagnose benutzt wird, beeinträchtigt

dessen antigene Eigenschaften nicht wesentlich, die ungesätt. Fettsäuren des Lipoidmol. können daher die Spezifität der Wa Rk. nicht bedingen. Auch Verschuß der OH-Gruppen im Lipoidmol. durch Einführung der Acetylgruppe schädigt den Antigenwert nicht wesentlich. Da nun chem. Bindung höchstwahrscheinlich an den Doppelbindungen oder an den OH-Gruppen einsetzen müßte, so folgt aus diesen Beobachtungen, daß die Wa Rk. nicht auf chem. Rk. beruhen dürfte, daß vielmehr eher physikal. Erscheinungen dabei im Spiele sind. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 1164—70. New York City, Lebanon Hosp.) SPIEGEL.

Erich Meyer und Albert Reinhold, *Untersuchungen über die Gewebsatmung am Lebenden*. Als Maß für die Sauerstoffzehrung der Haut wird die Zeit genommen, die nach Abklemmung einer Hautfalte (Kaninchen, Hahn, Mensch) bei spektroskop. Beobachtung bis zur Umwandlung der Oxyhämoglobinstreifen in die des reduzierten Hämoglobins vergeht. Diese Zeit, beim N. ziemlich konstant, wird durch Urethannarkose nicht beeinflußt, Chinin u. Cyankalium verlängern sie, Injektion von Milch, Typhusimpfstoff u. Coffein verkürzen sie. In stark geschädigten u. infiltrierten Gewebe kann dauernd Reduktionsstreifen bestehen. (Klin. Wehschr. 5. 1692—96. Göttingen, Med. Klin.) MEIER.

L. Randoïn und R. Lecoq, *Über die käuflichen Varietäten des Dextrins und ihre Verwendung bei dem Aufbau künstlicher, zur biologischen Nahrungsmittelanalyse bestimmter Kostformen*. Fütterungsverss. an Tauben mit weißem u. gelbem Dextrin ergaben, wie zu erwarten war, eine Überlegenheit des gelben. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 4. 289—94. Station Centrale de rech. sur l'alimentation.) SPIEGEL.

Käthe Rieß, *Trockenmilch als Hilfe bei schwer ernährbaren Kleinkindern und Tuberkulösen*. Klin. Verss. mit den Trockenmilchpräparaten Dryco (Dryco-Compagnie, New York) u. Edelweißtrockenmilch (Milchwerke Kempton). Im Kleinkindesalter ist die Beigabe von Trockenmilch außer bei Fällen mit einfacher Appetitlosigkeit besonders bei Keuchhusten angezeigt. (Therapie d. Gegenwart 67. 445—47. Berlin, Kinderkrankenh.) FRANK.

C. B. Morison und R. H. Shaw, *Wo liegt der Sättigungspunkt?* (Vgl. Baking Technology 5. 49; C. 1926. I. 2932.) Fütterungsverss. mit Weizenvollkornbrot. Fütterung der Tiere mit Mahlzeiten aus Vollkornbrot zeigte keine bessere Wrkg. auf das Wachstum als mit Milchbrot unter ähnlichen Bedingungen. Die Forderung, die Milchbrotkost mehr durch Weizenvollkornbrot zu ersetzen, erscheint nicht berechtigt. (Baking Technology 5. 274—78.) GROSZFIELD.

Edward E. Swanson, *Die Wirkung von Harnsäureausscheidern auf die Harnsäureabsonderung dalmatinischer Hunde*. Wie sonst, zeigt sich auch im Verh. gegen Harnsäureausscheidungsmittel die Harnsäureausscheidung des Dalmatinerhundes der des Menschen vergleichbar, so daß dieses Tier zur Erprobung derartiger Mittel dienen kann. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 1156—60. Indianapolis [Ind.], LILLY res. labb.) SP.

Max Erdheim, *Galaktosetoleranz bei latenter Tetanie*. Entgegen den bei parathyreopriven Hunden gemachten Beobachtungen zeigte sich bei tetaniekranken Menschen die Toleranz gegen Galaktose nach Ausfall der Blutzuckerbest. nicht herabgesetzt, vielmehr verhältnismäßig etwas erhöht. Mittels Prüfung der Galaktosetoleranz läßt sich daher latente Tetanie beim Menschen nicht erkennen. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 1140—43. Wien, I. mod. Klin.) SPIEGEL.

Morie Aoki, *Die Bildung von Alkohol im Tierkörper*. II. *Über die Alkoholmenge in Blut und Leber asphyktisch gemachter Tiere*. (Vgl. Journ. Biochemistry 5. 71; C. 1925. II. 1612.) Der n. Gehalt an A. beträgt bei Hühnern im Durchschnitt im Blut 0,00279 v.-% in der Leber 0,00398 v.-%. Bei asphykt. gemachten Tieren beträgt er: Curarevergiftung. Blut: 0,00357 v.-%, Leber 0,00566 v.-%, CO-Erstickung: Blut 0,00345 v.-%, Leber 0,00485 v.-%, Strychninkampf, Blut 0,00318%, Leber 0,00678%, also in allen

Fällen deutliche Erhöhung. (Journ. Biochemistry 6. 307—14. Hokkaido Imperial Univ. Dep. of Medical Jurisprudence.) MEIER.

Maurice Appelmans, *Das Schicksal intravenös injizierten Bromids*. Kritik der üblichen Anschauungen, über die Vertretbarkeit des Cl' durch Br'. Versuch, experimentelles Material beizubringen, das die Unhaltbarkeit dieser Anschauung beweisen soll. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérapie 31. 145—57. 1925; Ber. ges. Physiol. 36. 544. Messina, Istit. di farmacol. e di terapia sperim. Ref. RENNEN.) OPP.

G. Spagnol, *Endotracheale Injektion von anorganischen Kolloiden*. Mkr. Unters. der Organe, besonders der Atemwege, nach Injektion von kolloidalem *Eisenoxydhydrosol* oder *HgS* in die Trachea. (Biochem. e terap. sperim. 13. 15—23; Ber. ges. Physiol. 36. 546. Padua, Istit. farmacol. Ref. RENNEN.) OPPENHEIMER.

Wendell H. Griffith, *Benzylierte Aminosäuren im Tierkörper*. III. *Eine Methode zur Bestimmung der Hippursäure und eine Untersuchung der Synthese der Hippursäure bei Kaninchen*. (II. vgl. GRIFFITH u. CAPPEL, Journ. Biol. Chem. 66. 683; C. 1926. I. 2598.) VI. fand früher bereits Hinweise, daß die Kombination von Benzoesäure beim Kaninchen nicht nur mit Glycin, sondern auch mit Glucuronsäure sich vollzieht. Für Best. der wirklich vorhandenen Hippursäure ergab sich ein bequemer Weg durch die Feststellung, daß bei kontinuierlicher Extraktion des (eiweißfreien) Harnes mit Ä., wofür eine handliche Modifikation des App. von CLAUSEN (Journ. Biol. Chem. 52. 263; C. 1922. IV. 531) angegeben wird, die Hippursäure leicht in den Ä. geht, der sonst von N-haltigen Substanzen nur Spuren von Harnstoff aufnimmt, die durch Br + NaBrO leicht zerstört werden.

Eine nunmehr vorgenommene Unters. über die Ausscheidung von freier Benzoesäure, Hippursäure u. kombinierter Benzoesäure bei Kaninchen nach Zufuhr von Na-Benzolat in 0,25—1 g Benzoesäure pro kg entsprechenden Mengen ergab folgendes: Der größte Anteil der Hippursäure an der Ausscheidung fand sich bei 0,5 g Benzoesäure pro kg. Nach Zufuhr von 1 g pro kg machte Hippursäure in dem Harn von 6 u. 24 folgenden Stdn. nur 65—90% der gesamten kombinierten Benzoesäure aus. (Journ. Biol. Chem. 69. 197—208. St. Louis, St. Louis Univ. school of med.) SP.

J. Régnier und P. Sallé, *Über einige mono- und dialkoxylierte Benzhydrylamine*. *Pharmakodynamische Studie*. Im Anschluß an noch nicht veröffentlichte Unters. von p-Alkoxybenzhydrylaminen nach der von RÉGNIER angegebenen Methode an der Kaninchenhornhaut (vgl. Bull. Sciences Pharmacol. 30. 580; C. 1924. I. 1410) werden hier untersucht die *o*-Methoxy-, *m*-Methoxy-, *m*-Äthoxy-, *m*-Propyloxy-, *m*-Isopropyloxy-, *m*-Butyloxy-, *m*-Isobutyloxy-, *3,4'*-Dimethoxy-, *3*-Methoxy-*4'*-äthoxy-, *3*-Methoxy-*4'*-propyloxy-, *3*-Methoxy-*4'*-butyloxy-, *3*-Methoxy-*4'*-isobutyloxy- u. *3*-Methoxy-*4'*-phenoxy-Derivv. des Benzhydrylamins. Sämtliche untersuchten Derivv. wurden in ihren HCl-Salzen lokal anästhet. wirksam befunden, diejenigen der *m*-Reihe bei weitem am stärksten. Innerhalb dieser Reihe wächst die Wirksamkeit mit wachsendem Gewicht des Radikals, beim Butylderiv. das ca. 17-fache der Wirksamkeit von Cocain erreichend. Alle besitzen mehr oder weniger starke Reizwrkg. u. eine annähernd konstante Giftigkeit, etwa 1½-mal so stark wie Cocainsalz. Zwischen dem Anesthesierungsvermögen u. der Löslichkeit der Benzhydrylaminosalze in W. scheint kein direktes Verhältnis zu bestehen. (Bull. Sciences Pharmacol. 33. 91—97. 148—64.) SPIEGEL.

I. Petrow, *Adsorption von kolloiden Farbstoffen und Suspensionen durch isolierte Organe*. Die isolierte Leber fängt aus der durchgeleiteten Fl. mehr Farbstoff auf als das isolierte Ohr oder Bein. Die Hunde- oder Katzenleber mehr als die von Kaninchen. *Chinatusche* wird stärker adsorbiert als *Carmin* oder *Trypanblau*. Die Adsorption ist größer aus der Ringer-Lockeschen Fl., als aus kolloidhaltigem Serum. Die durch KCN bezw. Formalin getötete Leber adsorbiert ebenso bezw. mehr, als die überlebende. In der überlebenden Leber lagern sich die Farbstoffe in den Wänden der Capillaren, in elast. Fasern u. im Stroma, nicht aber in den Kupfferschen Zellen,

die bei Verss. in vivo dagegen starke Adsorptionsfähigkeit aufweisen. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. 26. 181—93. St. Petersburg, Militärärztl. Akad.) BIKERMAN.

Kenzo Tamura, Kazutoshi Miyamura, Toshiro Nishina, Hajime Nagasawa, Fusao Fukuda, Makoto Hosoya und Kaneki Kishi, *Die Ausscheidung von Farben durch die Niere*. Werden der Kröte Farbstoffe injiziert, so wird *Carmin* (*Lithiumcarminat*) nach Unterbindung der Blutzufuhr zu den Glomerula nicht mehr ausgeschieden, während Farbstoffe, wie *Indigocarmin* u. *Phenolrot* auch dann noch ausgeschieden werden, allerdings in geringerer Konz. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 81—83. Tokyo, Imp. Univ. Pharmacol. Lab.) MEIER.

Max Berliner, *Über Eukodalismus*. Eukodal (salzsaures Dihydrooxykodeinon) ruft dem Morphinismus ähnliche Gewöhnungserscheinungen hervor. (Wien. klin. Wchschr. 39. 1045. Parksanatorium Hütteldorf-Hacking.) MEIER.

Harry J. Deuel jr., William H. Chambers und Adolph T. Milhorat, *Tierische Calorimetrie*. 33. Mitt. *Die Wirkung von Amytal auf den Stoffwechsel beim Hunde*. Unter technischer Beihilfe von **James Evenden**. (32. vgl. S. 1298.) *Amytal, Isoamyläthylbarbitursäure*, erscheint als ein Hypnoticum ohne wesentliche Einw. auf die Wärmeproduktion. Nach intraperitonealer Injektion von 50—75 mg pro kg Körpergewicht bei n. hungernden Hunden trat in 6—8 Stdn. keine Änderung des Blutzuckerspiegels auf. Die Narkose stellte sich durchschnittlich 7 Min. nach der Injektion ein, Gewöhnung fehlte. Der Grundstoffwechsel war meist nur ein wenig erniedrigt, blieb aber trotz Fallens der Körpertemp. um 2—3° auf konstanter Höhe. Der rapide Abfall der Temp., am stärksten meist nach 3—4 Stdn., ist dem Amytal mit anderen narkot. Mitteln gemeinsam. Die Temp. hält sich dann weitere 3—4 Stdn. auf gleicher Höhe, wenn kein Schüttelfrost eintritt. Dieser, die einzige Form von chem. Regulierung, kann zu Verdoppelung des Stoffwechsels führen. (Journ. Biol. Chem. 69. 249 bis 266.) SPIEGEL.

F. Hildebrandt, *Über die Ursache der vermehrten Blutung bei Operation in Narcylenarkose*. (Unter Mitwirkung von **Böllert** und **Eichler**.) Der wesentliche Faktor für die Blutverschiebung bei Operationen in *Narcylenarkose* ist die Kontraktion der Eingeweidegefäße u. dadurch bedingte Verdrängung des Blutes in das Hautmuskulgebiet. Letzteres ist daher capillar mehr durchblutet, der Blutstrom selbst dabei bedeutend verstärkt. (Klin. Wchschr. 5. 1756—58. Düsseldorf, Mediz. Akademie.) FK.

P. Henkels, *Äther gegen postnarkotische und andere Luftweegerkrankungen*. Ä. wirkt in kleinen Dosen nicht nur auf den excitomor. Herzapp., sondern er belebt gleichzeitig das Gehirn, erhöht den Blutdruck u. die Körperwärme, vermehrt die Sekretion der Magen- u. Darmdrüsen u. steigert die Respiration. Besonders günstig scheint der Respirationsapp. beeinflusst zu werden. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 34. 723—26. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) FRANK.

Fritz Schmidt, *Erfahrungen mit dem neuen Analgeticum Compral*. Klin. Bericht über günstige Wrkg. von *Compral*, der Kombination aus Voluntal u. Pyramidon, als Analgeticum, das den Gebrauch von Narcoticis erheblich einzuschränken gestattet u. zugleich eine genügende hypnot. Wrkg. ausübt. (Fortschritte der Therapie 1926. 2 Seiten. Sep. Halle, Heilanstalt Weidenplan.) FRANK.

Arthur Chaim, *Compral. Klinische Beiträge zur Pathologie der Mundhöhle*. Vf. empfiehlt *Compral* als gut sedativ, analget. u. antipyret. wirkendes Medikament. (Zahnärztliche Rundschau 35. Nr. 37. 4 Seiten. Sep. Berlin-Friedenau.) FRANK.

Georg Recht, *Zur gewebsdiuretischen Wirkung des Salyrgans*. Bei einer durch Lebercirrhose bedingten Bauchwassersucht wird nach Ablassen des Transsudats durch Punktion auf Salyrganinjektion eine acute starke Transsudatansammlung in der Bauchhöhle beobachtet. (Wien. klin. Wchschr. 39. 1046.) MEIER.

H. Busquet, *Zur diuretischen Wirkung von Pyrole*. Fluidextrakt von *Pyrola umbellata* (Familie der Ericaceen) wirkt bei Gesunden u. Nierenkranken diuret. Töd-

liche Dosen: Meerschweinchen 10 g pro kg (subutan), Hund 0,5 g pro kg (intravenös). Lokale Reizwirkung vorhanden. (Presse méd. 34. 18—19; Ber. ges. Physiol. 36. 557. Ref. STEIDLE.) OPPENHEIMER.

Luidi Tocco-Tocco, *Über die wurmtötende Kraft des Santonins*. Blutegel geben einen alkal. Schleim ab, der leicht saure Fl. alkal. macht. Santonin löst sich in alkal. Lsg. Erst wenn die Fl., in der sich die Blutegel befinden, alkal. ist, tötet Santonin die Tiere ab. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérapie 31. 209—17; Ber. ges. Physiol. 36. 553. Messina, Istit. di farmacol. e di terapia. Ref. RENNER.) OPPENH.

K. Stephan, *Betrachtungen über Verarbeitung, Wirkung und Ausscheidung des Wismut (mit besonderer Berücksichtigung des Bismogenol)*. (Zentralblatt f. inn. Med. 47. 905—11. Brandenburg.) MEIER.

W. E. Coutts, *Oxalsäurevergiftung und ihre Wirkung auf die Nierenfunktion*. Casuistik. Feststellung, daß die Harnstoffausscheidung bei Oxalsäurevergiftung leidet, im Urin aber keine zelligen Nierenelemente zu finden sind, im übrigen klinisch das Bild einer Urämie gegeben ist. (Rev. méd. latino americ. 10. 1118—21. 1925; Ber. ges. Physiol. 36. 548—49. Ref. FLURY.) OPPENHEIMER.

G. Analyse. Laboratorium.

Marcel Guichard, *Über die Wägungen durch hydrostatische Kompensation*. Die vom Vf. schon früher (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 62; C. 1925. I. 1931) benutzte „Wage mit hydrostat. Kompensation“ ist noch anderer Anwendungen fähig. Ihr Kennzeichen ist, daß die eine Schale durch einen senkrecht hängenden Stab ersetzt wird, der in ein auf dem Boden des Wagekastens stehendes Gefäß mit Vasclinöl eintaucht. Die Niveauhöhe des Öls kann von außen durch ein Röhrchen beliebig eingestellt werden; das Gewicht des Stabes wird dadurch in bekannter Weise geändert. Da das Absaugen bezw. Einpressen von Öl rascher erfolgt, als die gewöhnliche Wägung, so wird die neue Wage zur Unters. rasch veränderlicher Substanzen empfohlen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1113—15.) BIKERMAN.

Heikichi Saito, *Die Thermowagenanalyse zur Feststellung chemischer Veränderungen bei Metallen, Oxyden und Sulfiden bei hohen Temperaturen*. Vf. verwendet zur Unters. von therm. Dissoziationen, Oxydationen u. Reduktionen bei verschiedenen Stoffen die von K. HONDA (Journ. Coll. Science Imp. Univ. Tokyo 4. 97. 1915; C. 1921. II. 281) konstruierte Thermowage. Nähere Angaben über die Ergebnisse der Arbeit fehlen. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 58—60.) ENSZLIN.

W. H. Seamon, *Bestimmung des spezifischen Gewichts von festen Körpern*. Die Methode beruht auf der Volumzunahme einer Fl. durch Einwerfen des festen Körpers u. zwar werden in einen gradierten Zylinder abgewogene Mengen eines Stoffs eingeworfen u. aus der Volumzunahme u. dem Gewicht die D. errechnet. (Engin. Mining Journ. 122. 537. El Paso, Univ.) ENSZLIN.

Adolf Fürth, *Über eine neue Meßmethode in der Wechselstromelektrolyse*. Vf. beschreibt eine Apparatur zur Aufnahme von Momentan-Strom-Potentialkurven, die auf dem Prinzip der Joubertschen Scheibe beruht. Die Hauptschwierigkeit bei der Ausführung der Verss. liegt in der Anordnung der Vergleichselektrode vollkommen außerhalb der Stromlinien. Aus nicht festgestellten Gründen erhält Vf. bei Anwendung der Luginschen Capillare keine ruhige Elektrometereinstellung. Er benutzt daher eine besondere Elektrodenform, bei der aber noch ein kleiner Ohmscher Spannungsabfall mitgemessen wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 467—70. Wien.) EISNER.

H. Reiher und **K. Cleve**, *Temperaturmeßfehler in Gasen und überhitzten Dämpfen durch Wärmeableitung von der Meßstelle*. Durch unzuweckmäßige Ausbildung der Meßgeräte entstehen oft infolge Wärmeableitung von der Meßstelle ergibliche Meßfehler. Die Größe dieser Meßfehler wird theoret. u. durch Verss. bestimmt u. es werden Maß-

nahmen angegeben, um diese Fehler zu vermeiden oder zu verkleinern. (Arch. f. Warmewirtsch. 7. 273—78. München, Techn. Hochsch.) NEIDHARDT.

K. S. Gibson, Spektralfilter. Die Arbeit enthält eine wertvolle Zusammenstellung verschiedener Lichtfilter für das ultrarote, sichtbare u. ultraviolette Gebiet des Spektrums. Als Filtersubstanz sind angegeben Flußpat, Quarz, Steinsalz, Wasser, Chlor, Chlor-Brom u. die verschiedensten Glassorten vor allem der Jenaer Werke u. der Corning Glass Works. Von besonderem Interesse für photochemische Arbeiten sind die Ultraviolettfiter der letzteren Firma, die zwischen 400 u. 575 $m\mu$ gänzlich undurchlässig sind, aber von 400 bis 250 $m\mu$ stark durchlässig, mit einem Maximum der Durchlässigkeit von ca. 80% bei 340 $m\mu$. Die Durchlässigkeitskurven der in Tabellen zusammengestellten Filter (etwa 50) sind angegeben. (Journ. Opt. Soc. America 13. 267—80.) STEINER.

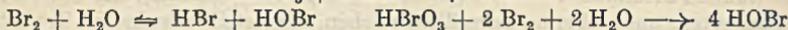
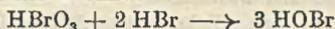
Phyllis M. Tookey Kerridge, Anwendung der Glaselektroden. Um den pH-Wert in gefärbten oder trüben oder leicht reduzierbaren Fl. mit geringen Mengen von ihnen zu bestimmen, bedient man sich zweckmäßig einer als Glaselektrode bezeichneten äußerst dünnen Membran aus Glas (Dicke etwa 0,025—0,030 mm), die aus verschiedenen Glassorten, außer den an Borosilicat reichen, hergestellt sein kann. Trennt eine solche Membran zwei Fl. von verschiedenen $[H^+]$, so entsteht zwischen ihren beiden Begrenzungsflächen eine Potentialdifferenz, die mittels eines Elektrometers von DOLEZALEK, COMPTON oder LINDEMANN gemessen wird, u. aus der man mittels der Nernst'schen Formel das Verhältnis der $[H^+]$ in beiden Lsgg. berechnen kann. Wird als die eine Lsg. eine Pufferlsg. verwendet, so ist die Konz. der andern an H^+ -Ion ebenfalls bekannt. Die Abhandlung enthält die Beschreibung zweckmäßig konstruierter Glaselektroden u. der bei den Messungen zu benutzenden Schaltung; auch die zur rechner. Verwendung der Messungsergebnisse dienende Formel wird abgeleitet. (Journ. Scient. Instruments 3. 404—09. London, University College.) BÖTTGER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

A. Briwul, Abänderungen der Methode der Sulfatbestimmung nach Jellinek. Eingehende Unters. der Methode der SO_4 -Best. von K. JELLINEK (vgl. JELLINEK u. CZERWINSKI, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 253; C. 1924. I. 939) führt Vf. zu einer zweckmäßigeren Einstellung der Acidität, bestehend aus einer Herabsetzung des Säuregrades, eventuell unter Zugabe von etwas NaOH, so daß sich die Lsg. bereits durch einen einzigen Tropfen K_2CrO_4 einige Sekunden lang gelb färbt. Diese Einstellung u. die Zugabe des Indicators ist erst nach der $BaCl_2$ -Fällung vorzunehmen. Weiter erweist sich als vorteilhaft die Einführung einer durch Vorvers. zu ermittelnden Korrektur u. die Anwendung einer Vergleichslsg. mit Ndd. von $BaSO_4$ u. $BaCrO_4$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 156. 210—12. Kiew, Polytechnikum.) ULMANN.

Friedrich Pollak, Zur Analyse der Gemische von Brom-Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen. Die vollständige Analyse von Gemischen der Bromsauerstoffsäuren mit ihren Salzen, Bromid u. elementarem Br_2 erfordert die Best. von OBr^- , BrO_3^- , Br^- u. H^+ . Dabei werden diese Ionen nicht nur soweit sie schon vorliegen (aktuelle Ionen) erfaßt, sondern auch die, welche bei der Verschiebung bestehender Gleichgewichte durch Reagentien entstehen (potentielle Ionen). Zur vollständigen Analyse erweisen sich vier Bestst. als nötig: 1. das Gesamt oxydationsvermögen, 2. die Acidität, 3. der Hypobromitsauerstoff u. 4. das Gesamtbromid, woraus sich dann die gesuchten Ionen durch geeignete Kombination der ermittelten Werte errechnen lassen. Die beiden ersten Bestst. erfolgen in einer gemeinsamen Probe, diese wird zu einer ca. 1,0-n. KJ-Lsg. gegeben, die mit einer gemessenen Menge Fe-freier HCl versetzt ist (vgl. LUNGE, Chem. Ind. 4. 293 [1881]). Nach 24 Stdn. Stehen im verschlossenen Gefäß im Dunkeln wird das ausgeschiedene J_2 mit $Na_2S_2O_3$ titriert, hernach 0,5—1%ig. bijodatfreie KJO₃-Lsg. zugegeben u. das hierbei ausgeschiedene J_2 wiederum titriert.

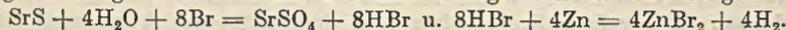
Die erste J_2 -Best. liefert die Äquivalente des gesamten aktiven O_2 , die zweite das Maß der nicht verbrauchten Säureäquivalente. — Zur Best. des Hypobromitsauerstoffs bewährt sich die Methode von PENOT-MOHR, bei welcher man eine zweite Probe zu untersuchenden Lsg. unter lebhaftem Mischen in eine gemessene Menge Arsenitlsg. einfließen läßt, die mit viel $NaHCO_3$ versetzt ist. Die Rücktitration mit J_2 -Lsg. kann zu beliebiger Zeit erfolgen. Das Verf. von J. PONTIUS (Chem.-Ztg. 28. 69; C. 1904. I. 750) ist bei Bromverbb. nicht anwendbar. Es ergibt zu niedrige Werte, da die Umwandlung von Hypobromit in Bromat in der $NaHCO_3$ -Lsg. bedeutend schneller erfolgt, als die entsprechende $HOCl$ -Rk. — $HBrO_3$ wird nicht direkt bestimmt, sondern als Differenz zwischen der Hypobromitbest. u. der jodometr. Best. in saurer Lsg. gefunden. — Die Bromidbest. erfolgt in einer dritten Probe; die saure Lsg. wird mittelst Bromsäure zu unterbromiger Säure oxydiert, dieses durch Phenol abgefangen (vgl. BILMANN u. RIMBERT, Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1465; C. 1904. I. 1645) u. der Überschuß der Bromsäure jodometr. bestimmt; man erhält das aktuelle u. das potentielle Bromid:



Die Methode, das freie Halogen durch einen indifferenten Gasstrom aus der Lsg. wegzublasen u. direkt oder indirekt zu bestimmen, ist beim Br_2 nicht brauchbar. — Vermittelt folgender Beziehungen geschieht die Auswertung der Titrationsergebnisse: $x = A - C$, $y = C$, $z = (x + x' - D)/3$ u. $u = A - B$. Wobei $A =$ Äquivalente des gesamten aktiven O_2 , $B =$ verbrauchte Säureäquivalente, Differenz zwischen der zugesetzten Säure u. der zweiten J_2 -Titration, $C =$ Äquivalente Hypobromitsauerstoff u. $D =$ Überschuß der Bromatäquivalente bei der Bromidbest. x , y , z u. u sind die Äquivalente Bromat, Hypobromit, Bromid u. H^+ der zu untersuchenden Lsg.; $x' =$ Äquivalente des zugesetzten Bromates. Sind die drei vorhandenen Molekelarten bekannt u. handelt es sich nur um die Best. ihrer Mengen, so genügen schon drei Bestst. a , b , c mögen Br_2 , $HOBr$ u. $HBrO_3$ in cem 0,1-n. Lsg. gemessen bedeuten; es gilt dann $A = a + b + c$, $B = \frac{1}{2}b + \frac{5}{6}c$ u. $C = a + b$ oder statt B auch $D = c - \frac{3}{2}a$, woraus sich dann a , b u. c berechnen lassen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 156. 179—98. Wien, Univ.)

ULMANN.

—, *Eine praktische Brombestimmung.* Bei dem in der Abhandlung beschriebenen App. ist jedwede Gummiverb. vermieden; seine beiden Hauptteile (Kolben, Sammelgefäß mit Zehnkugelrohr, dessen Kugeln abgeflacht sind) durch ein zweimal gebogenes Rohr mit Schliffflächen an beiden Enden miteinander verbunden. Der Kolben wird mit ca. 250 cem Endlauge, 0,5 g $KMnO_4$ u. 20 cem $\frac{2}{3}$ -n. H_2SO_4 beschickt. Zur Absorption des beim Erhitzen entweichenden Br (u. Cl) dienen 12 g Zn -Staub, die mit 3,5 g SrS u. ca. 30 cem W . durch das Sammelgefäß eingefüllt u. im Zehnkugelrohr gleichmäßig verteilt werden. Die Einw. erfolgt nach den Gleichungen:



Ist alles Br übergetrieben, so wird der Inhalt der Vorlage in einen 500 cem-Meßkolben gespült u. die gesätt. Lsg. von $CdSO_4$ hinzugefügt, bis in der geklärten Fl. auf weiteren Zusatz kein rotgelber Nd . mehr entsteht. Man füllt bis zur Marke auf, schüttelt u. filtriert. 100 cem des Filtrats werden mit 2—3 Tropfen K_2CrO_4 als Indicator versetzt u. mit 0,1-n. $AgNO_3$ titriert. Hat sich der Nd . nach 5—6 Stdn. abgesetzt, so wird er durch ein gewogenes Filter filtriert, gut ausgewaschen u. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. (Kali 20. 299. Ilmenau i. Th., Labor. v. GUSTAV MÜLLER, Glasinstrumentenfabrik.)

BÖTTGER.

Max Speter, *Über die Fällung von Zirkonium mit Pikrinsäure.* Wie der Vf. vor einigen Jahren gefunden hat, wird Zr -Salz durch frische *Pikrinsäure* aus annähernd neutraler Lsg. vollständig gefällt. Verss. im Lab. von R. J. MEYER über die Anwendbarkeit dieser Rk. für analyt. Bestst. hatten folgende Ergebnisse: 1. Der volu-

minöse, schleimige Nd. von *Zirkonpikrat* setzt sich beim Kochen gut ab u. ist gut filtrierbar. Wegen der Neigung des Nd. zu explodieren, muß mit größter Vorsicht verascht werden; Befeuchten des Pikrats vor dem Veraschen mit H_2SO_4 vermindert die Verpuffungsgefahr. 2. Die Fällung des Zr ist quantitativ. 3. Ti- u. Th-Salze werden durch Pikrinsäure nicht gefällt. 4. Das Zr-Pikrat ist in Mineralsäuren ll. 5. Vers., Zr von Fe oder Th mit Hilfe von Pikrinsäure zu trennen, ergaben, besonders bei Ggw. größerer Mengen von Fe oder Th, keine befriedigenden Resultate. (Metallbörse 16. 1449—50.) KANGRO.

A. Travers, *Die Oxydation des Mangans zu MnO_2 . Anwendung zur Bestimmung.* Ausführliche Darst. der Arbeitsergebnisse von S. 620. Zur Oxydation des Mn zu $HMnO_4$ können auch noch Persulfat u. die Peroxyde des Pb u. Bi verwandt werden. Ihre Reaktionsgeschwindigkeit ist aber geringer als die des Ag_2O_4 . (Ann. de Chimie [10] 6. 56—86. Nancy, Fac. des Sciences.) ENSZLIN.

Arnold Lassieur, *Elektrolytische Trennungen durch abgestufte Potentiale.* (Vgl. Ann. de Chimie [10] 3. 235; C. 1926. I. 446.) Nunmehr wird zur Trennung von Zn u. Cd geschritten. — Zn wird quantitativ abgeschieden nur, wenn p_H des Elektrolyten $> 4,5$ ist; schwache Alkalinität beeinträchtigt die quantitative Ausbeute nicht, aber der Nd. haftet nicht mehr an der Elektrode. In stark alkal. Lsg. tritt dieser Mangel nicht mehr auf, aber es wird meistens mehr Zn gefunden, als vorhanden war. Die besten Ergebnisse werden in der $Zn(CN)_4^{4-}$ -Lsg. erreicht, wobei aber kein überschüssiges Alkali-cyanid zugegen sein darf. Cu, Sb, Pb u. Sn können vom Zn getrennt werden, wenn man die gemischte Lsg. in ca. 4%ig. HCl elektrolysiert; die übrig gebliebene Lsg. wird nach der Neutralisation mit KCN versetzt u. Zn abgeschieden. Dabei stellte sich heraus, daß geringe Mengen von HNO_3 die Abscheidung von Zn aus der Cyanidlsg. nicht, aus sauren Lsgg. stark verhindern. — Cd kann wie Sn in ca. 4%ig. HCl quantitativ abgeschieden u. hiermit vom Zn getrennt werden. Vom Sn kann es getrennt werden, weil sein Abscheidungspotential um ca. 140 Millivolt höher, als das vom Sn ist. — Es gelang nicht, Bi aus sauren Lsgg. an einer festen oder Hg-Kathode quantitativ abzuschneiden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1167—83. Paris, Lab. municipale.) BKM.

J. Steph. van der Lingen, *Eine einfache Methode zur Untersuchung der Radioaktivität mineralischer Rückstände.* Das zu untersuchende Gestein wird nach der Zerkleinerung verwaschen, der Glimmer getrennt u. der Rückstand nach dem Trocknen in HCB_3 sedimentiert. Dieser Rückstand wird nun auf eine feinkörnige photograph. Platte, welche mit einer sehr verd. Gelatinelsg. angefeuchtet ist, aufgestreut u. das Ganze in einer Schachtel zum Trocknen gebracht. Soll auch auf β -Strahlen untersucht werden, so wird über der Platte, welche mit der Schichtseite nach oben liegt, ein Al-Filter angebracht u. auf dieses eine andere photograph. Platte mit der Schicht nach unten. Nach 4 Tagen werden die Platten entwickelt, wobei darauf zu achten ist, daß keine Krystalle fortgeschwemmt werden. Die Höfe um die Krystalle sind dann als Verdunklung zu sehen. Sollen die Höfe hell erscheinen, so muß man die Platte kurze Zeit mit einer schwachen Lichtquelle bestrahlen. Die einzelnen Mineralien können im letzten Fall besser u. Mkr. untersucht werden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 282—84. Kapstadt.) ENSZLIN.

J. Orcel, *Die Methoden zur mikroskopischen Untersuchung der Erzminerale.* 1. u. 2. Mitt. (Rev. de Métallurgie 23. 537—51. 618—26. — C. 1926. II. 620.) ENSZLIN.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Horton R. Parker, *Zweckmäßige Bauweisen für chemische Betriebe.* Beschreibung der verschiedenen Bauweisen, der gebräuchlichen u. notwendigen Materialien mit angenäherter Kostenberechnung. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 545—49.) SIE.

—, *Diffusionspumpen*. Techn. Beschreibung dieser Pumpen nach Einrichtung u. Leistung an Hand von Abbildungen. (Zentralblatt f. Zuckerind. 34. 900—902.) RÜH.

Wilhelm G. Schröder Nf. Otto Runge Akt.-Ges., Lübeck, *Vorrichtung zum Homogenisieren von Flüssigkeiten*, 1. dad. gek., daß eine zwischen Druckkörper u. Homogenisierkopf gebildete Spaltfläche durch eine mittlere Aussparung u. Ringnuten so unterteilt ist, daß die Druckfl. aus mehreren relativ zueinander festgelegten, nebeneinanderliegenden Homogenisierspalten gleichzeitig zum Abflußraum strömen kann. — 2. dad. gek., daß neben der mittleren Aussparung nur eine Nut in der Spaltfläche vorgesehen ist, die einen gleichzeitigen Durchtritt der Druckfl. nach außen u. innen gestattet u. bei der die nach der mittleren Aussparung abfließende Fl. durch im Homogenisierkopf angeordnete Kanäle zum Abflußraum gelangt. — 3. dad. gek., daß zwischen der Nut in der Spaltfläche u. der mittleren Aussparung noch eine weitere Nut angeordnet ist, die die von der äußeren Nut nach innen u. der mittleren Aussparung nach außen durchtretende Druckfl. aufnimmt u. durch besondere Kanäle im Homogenisierkopf zum Abflußraum gelangen läßt. (D. R. P. 434 921 Kl. 12e vom 25/3. 1924, ausg. 5/10. 1926.) KAUSCH.

Charles Gilbert Hawley, Chicago, *Verfahren zum Trennen von verschiedenen Stoffen von fließenden Flüssigkeiten oder Gasen*. Man benutzt hierzu die Kräfte der kinet. Energie, der Zentrifugalkraft u. der Schwere der zu trennenden Stoffe. (A. P. 1 600 762 vom 28/6. 1926, ausg. 21/9. 1926.) KAUSCH.

Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd. und **F. H. Bramwell**, Stockton-on-Tees, *Katalytische Gasreaktionen*. Das zu katalysierende Gasgemisch strömt zunächst durch eine Wärmeaustauschvorr., dann durch die Gesamtmenge des Katalysators, welche sich zwischen 2 Siebplatten in einem unten geschlossenen Gefäß befindet, von dessen unterem Teil das Gasgemisch durch ein innerhalb des Katalysators angeordnetes Rohr zur Wärmeaustauschvorr. zurückströmt. (E. P. 255 232 vom 17/7. 1925, ausg. 12/8. 1926.) KÜHLING.

International Precipitation Co., Los Angeles, Californ., übert. von: **Charles H. Weiskopf**, Hawthorne, Californ., *Vorrichtung zur elektrischen Abscheidung von in Gasen suspendierten Bestandteilen*. Es ist eine Vielzahl von Sammelelektroden in Gestalt senkrechter, paralleler Platten mit senkrechten Leisten, die den Raum zwischen den Platten in senkrechte Kanäle teilen, angeordnet. (A. P. 1 600 496 vom 28/11. 1923, ausg. 21/9. 1926.) KAUSCH.

„Eintracht“ **Braunkohlenwerke und Brikettfabriken**, Welzow, N.-L., *Aufhängung für Sprühelektroden in senkrechten Schächten* an die Schachtwände frei durchdringenden u. außerhalb auf Isolatoren gelagerten Trägern, dad. gek., daß die Elektroden in einem Gerüst aufgehängt sind, welches nur unterhalb der Elektroden die Mauer des Schachtes durchdringt. (D. R. P. 434 828 Kl. 12c vom 23/12. 1924, ausg. 2/10. 1926.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Elektrodenisolator für elektrische Gasreiniger* in einem auf dem Dach des Niederschlagsraumes stehenden, an den Gaskanal seitlich angebauten Kasten, 1. dad. gek., daß in der Seitenwand u. im Deckel des Isolatorkastens an der Wand des Gasraumes liegende Öffnungen vorgesehen sind, durch welche unter dem Einfluß der von dem Innenraum des Gasreinigers ausstrahlenden Wärme ständig frische Luft zur an sich bekannten Bspülung des Isolators hindurchgesaugt wird. — 2. dad. gek., daß der vom Dach des Gasraumes gebildete Boden u. der Deckel des Isolatorkastens in Richtung des Spülluftstromes schräg nach abwärts verlaufen. — 3. dad. gek., daß der Spülluftauslaß im Deckel des Isolatorkastens von einem z. B. durch einen Vorsprung des Gaskanals gebildeten Schirm überdeckt ist. — 4. dad. gek., daß die Spülluftöffnungen des Isolator-

kastens absperrbar oder im Querschnitt regelbar sind. (D. R. P. 434 829 Kl. 12c vom 8/5. 1925, ausg. 30/9. 1926.) KAUSCH.

Edoardo Mazza, Turin, *Trennung von Gasgemischen durch wiederholtes Zentrifugieren* in einem App. (Schwz. P. 115 309 vom 6/3. 1925, ausg. 1/7. 1926.) KAU.

Christian Hülsmeier, Düsseldorf-Grafenberg, *Füllkörper für Absorptions- oder Reinigertürme u. dgl.*, bestehend aus natürlichen Schneckengehäusen oder Muschelschalen. (D. R. P. 434 920 Kl. 12e vom 16/6. 1925, ausg. 5/10. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alfred Engelhardt**, Wiesdorf), *Abscheidung von organischen Gasen aus ihren Gemischen mit anderen schwer absorbierbaren Gasen*. Ausführungsform des durch das D. R. P. 310092 geschützten Verf. zur Abscheidung von organ. Gasen bezw. von vergastem organ. Körpern aus ihren Gemischen mit Luft oder anderen schwer bezw. nicht absorbierbaren Gasen, wie H₂, darin bestehend, daß man eine Kohle benutzt, in der sich bereits S abgeschieden hat. (D. R. P. 435 013 Kl. 12c vom 11/12. 1920, ausg. 6/10. 1926. Zus. zu D. R. P. 310092; C. 1921. II. 216.) KAUSCH.

Arthur Seligmann, Bremen, *Apparat zum Trocknen und Kühlen von Gasen, insbesondere für die Gasverflüssigung*. Der App. besteht aus einem Gegenstromwärmeaustauscher, der an seinem unteren Ende einen mit Ventil ausgestatteten Einlaß für Hochdruckgas besitzt, eine Leitung von hier in das Innere des Austauschers u. einen Auslaß oben aufweist. Ferner ist oben ein Einlaß für Niederdruckgas, ein mit Ventil ausgestatteter Auslaß für Niederdruckgas unten vorgesehen u. der zweite Auslaß oben steht in Verb. mit den anderen durch den Austauscher. (A. P. 1 599 681 vom 21/2. 1924, ausg. 14/9. 1926. D. Prior. 26/5. 1922.) KAUSCH.

Walter Howell Dickerson, East Orange, N. J., *Gewinnung fester Stoffe aus ihren Lösungen* in Form trockener glasierter Teilchen. Man führt z. B. Sulfitablauge in fein zerteiltem Zustande in einen Strom erhitzten Gases u. leitet das Ganze durch eine Trockenkammer bei einer Temp., die hoch genug ist, um die glasierten Teilchen zu bilden, die dann von dem Gase getrennt werden. (A. P. 1 600 503 vom 12/11. 1921, ausg. 21/9. 1926.) KAUSCH.

Sir Arthur Mc Dougall Duckham, Douglas Rider und John Simkin Watts, London, *Erhitzen von festen Stoffen*. Die fein zerteilten Stoffe werden zwecks Ausreibung von Bestandteilen in Dampfform in dünner Schicht zwischen zwei sich bewegenden festen Flächen, von denen wenigstens die eine erhitzt ist, unter Druck erhitzt. (Can. P. 261 215 vom 26/12. 1924, ausg. 1/6. 1926.) KAUSCH.

IV. Wasser; Abwasser.

Hans Karplus, *Kesselstein und Kolloidchemie*. Die Kesselsteinbildung vollzieht sich hauptsächlich an den Kesselwandungen, weil Grenzflächen die Ausscheidung der wl. Stoffe beschleunigt. („topochem. Rk.“ nach KOHLSCHÜTTER). Durch Verlegen von Grenzflächen in das Kessellinnere (Einbringen von kolloidalen Graphit) gelingt es, die Kesselwandungen frei von Kesselstein zu halten. Die Kesselsteinbildner setzen sich in enger Verbindung mit einem Teil des Kolloidgraphits als lockerer Schlamm ab. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 49. 121—24. Frankfurt a. M.) NEIDHARDT.

H. E. Miller, *Eine wirksame Verbesserung der technischen Aufsicht bei der Wasserreinigung*. Eine Übersicht zeigt die Fortschritte von 1926 gegenüber 1921. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 16. 355—72. Raleigh [N. C.], Inst. für staatl. Gesundheitswesen.) SPLITTGERBER.

H. W. Streeter, *Versuche des öffentlichen Gesundheitsdienstes der Vereinigten Staaten von Nordamerika zur Wasserreinigung*. Bericht über die zur Abtötung der Bakterien, insbesondere der Coligruppe im Laufe der beiden letzten Jahre ausgeführten Verss. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 16. 336—41. Cincinnati [O.], Öffentl. Ges.-Amt.) SPLITTGERBER.

Marion E. Dice, *Lösung einiger ungewöhnlicher Probleme der Sandfiltration*. Die Klärung enthärteten Kesselspeisewassers begegnete unvorhergesehenen Schwierigkeiten, da die während des Enthärtungsprozesses in das W. eingetretene Luft die Filterwrkg. der Sandoberfläche zerstört, so daß die Ndd. in die Filterschicht selbst hineingelangen. Es gelingt, die entstehenden Schwierigkeiten auszuschalten, wenn man die Filtergefäße hoch genug baut, um durch Erhöhung des hydrostat. Druckes auf die Sandoberfläche den Luftüberschuß im W. gelöst zu halten. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 529—33.) SIEBERT.

D. Buttescu, *Analyse des Mineralwassers von Cheea (Prahova)*. Auf Grund der Analysendaten wird das W. als Schwefel-Bicarbonat-Kalkwasser klassifiziert. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti 28. 77—81.) FRIEDMANN.

E. Wagner, *Welche Schäden verursachen die Abwässer der Kaliwerke den Zuckerfabriken?* Es wird empfohlen, die Schäden, die den Zuckerfabriken aus salzreichen Wässern entstehen, durch geeignete Verss. zu klären u. zahlenmäßige Ausweise darüber zu erbringen. (Dtsch. Zuckerind. 51. 955. Hasede.) RÜHLE.

P. Wiegleb, *Die Reinigung und Abführung der Abwässer*. Besprechung u. Beschreibung des biolog. Verf. (Konserven-Ind. 13. 428—30.) GROSZFELD.

A. Vesterberg, *Über eine Methode, die Zusammensetzung des natürlichen Bodengewässers zu ermitteln*. Vf. zeigt den Wert von Verdünnungskurven. (Actes IV. Confér. Internat. Pédologie, Rom 1924. II. 552—54.) TRÉNEL.

W. Olszewski, *Trübungs- und Farbmesser für Wasseruntersuchung nach Olszewski-Rosenmüller*. In dem App. (Feinmechan. Werkstätten GEORG ROSENMÜLLER, Dresden N) werden zur Farbest. die amerikan. Farbgläser (zusammengestellt von der U. S. Geological Survey, angefertigt von Builders Iron Foundry, Providence, R. J.) benutzt. Die Feststellung der Trübung erfolgt gegen Ostwaldsches Normalweiß. Bei der Vergleichslsg. (dest. W.) wird die Lichtzufuhr verstellt, bis die verminderte Lichtdurchlässigkeit der Trübung entspricht. Die Fll. werden durch einen Photometerkopf verglichen. (Chem.-Ztg. 50. 694.) JUNG.

P. Bereschansky, M. Majewsky und L. Schustowa, *Die Härtebestimmung mittels der elektrischen Leitfähigkeit im Kiewer Leitungswasser*. Die von FLEISCHER (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 104. 1; C. 1925. I. 1516) ausgearbeitete Methode der Härtebest. mittels der elektr. Leitfähigkeit versagt bei Wässern mit mehr als 100 mg/l Cl, mehr als 30 mg/l N₂O₅, mit freien Säuren, Alkalien oder Alkalidicarbonaten. Durch Änderung des Verf. u. der Berechnungsformeln erzielt Vf. die Möglichkeit, auch in alkalidicarbonathaltigen Wässern die Härtebest. mit Hilfe der elektr. Leitfähigkeit auszuführen. Der Vergleich der Leitfähigkeitswerte im gekochten u. ungekochten W. ermöglicht ferner eine leichte Kontrolle über die Abkochung des W. Multiplikation des Leitfähigkeitswertes des ungekochten W. mit 0,7 ergibt den Abdampfückstand. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 106. 515—19. Kiew, Zentrallabor. d. Südwestbahn u. Zentrales Sanitär-Hygien. Labor. d. Stadt.) SPLITTGERBER.

J. W. Haigh Johnson, *Abänderung des Kjeldahlschen Verfahrens zur Bestimmung organischen Stickstoffs in Abwässern usw.* Es wird zunächst NH₃ wie üblich abdestilliert, darauf nach Ansäuern u. Zugabe von 2 ccm verd. H₂SO₄ (1:4) Nitrite. Dann gibt man 0,5 g Zinkstaub u. 10 ccm H₂SO₄ zu u. erhitzt 15 Minuten am Rückflußkühler zur Red. der HNO₃ u. destilliert NH₃ ab. Die Genauigkeit der schließlichen Best. des organ. N hängt sehr von den relativen Mengen von N₂O₃ u. N₂O₅ ab. (Analyst 51. 405. Wakefield.) RÜHLE.

Henri Bouvard, Frankreich, (Bouches-du-Rhône), *Kesselsteinmittel*, welches dadurch erhalten wird, daß man 1200 g W., 100 g Catechu, 15 g Gummiarabicum, 30 g Natriumdichromat, 5 g Na₂CO₃, 5 g Quebrachoextrakt, und 5 g Campêcheextrakt miteinander vermischt u. diese Mischung bis zur sirupösen Konsistenz eindampft.

Von diesem Mittel verwendet man 1 l auf etwa 5000—7000 l Kesselwasser. (F. P. 608 323 vom 22/12. 1925, ausg. 24/7. 1926.) OELKER.

Philipp Schenitza, Schweiz, *Kesselsteinmittel*, welches aus 60% Harz, 20% Gummiarabicum, 10% Borax u. 10% Wasserglas zusammengesetzt ist. — Das Mittel wird dem Kesselspeisewasser in einer Menge von 50—100 g auf 1000 l W. zugesetzt. (F. P. 610 133 vom 27/1. 1926, ausg. 30/8. 1926. D. Prior. 29/1. 1925.) OELKER.

Établissements Phillips & Pain, Frankreich, *Wasserreinigung*. Man mischt einen Teil des W. mit von einem Basenaustauschapp. kommendem Natron enthaltenden W. u. behandelt darauf das Gemisch in einem Fällungsreiniger, woselbst die Carbonate u. Dicarbonate durch Kalk usw. abgeschieden werden. (F. P. 608 171 vom 28/3. 1925, ausg. 22/7. 1926.) KAUSCH.

Hans W. A. Branco, Berlin, *Herstellung künstlicher Mineralwässer*, dad. gek., daß man verschiedenartige Kohlen zusammenmischt, verbrennt u. die so erhaltene Asche mit natürlichem Quellwasser auswäscht bzw. auslaugt. Statt des Quellwassers kann man auch Kalkwasser oder ein l. SiO₂ enthaltendes W. zum Auslaugen der Asche verwenden. (D. R. P. 432 472 Kl. 85a vom 14/11. 1924, ausg. 1/10. 1926.) OEL.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

R. T. Haslam und **E. C. Hermann**, *Einfluß von Zeit und Temperatur auf Brennen und Eigenschaften von Kalk*. Die Brenndauer ist von ebenso großem, oft größerem Einfluß wie die Brenntemp. (Ind. and Engin. Chem. 18. 960—63. Cambridge [Mass.], Instit. of Technol.) SALMANG.

L. Vielhaber, *Kryolith-Chiolith in Emails*. Kryolith kann nicht durch ein Gemisch von NaF u. AlF₃ ersetzt werden. Auch andere Mischungen trüben nicht so stark wie Kryolith. Ebenso gut ist aber der Chiolith 3 NaF · 2 AlF₃. Noch besser ist eine Mischung beider. (Keram. Rdsch. 34. 636—37.) SALMANG.

H. Barth, *Rekuperator oder Regenerator*. Zur Erzielung möglichst hoher Temp. wird das Regenerativsystem empfohlen, besonders bei großen Ofenanlagen u. minderwertigen Brennstoffen. (Sprechsaal 59. 664—67. Hannover.) SALMANG.

—, *Die Wasserkühlung von Wannenöfen von einem erfahrenen Glasfachmann*. Besprechung der Wasserkühlung. Sie sollte nur als äußerster Notbehelf angewandt werden. (Glass Industry 7. 231—33.) SALMANG.

G. Gehlhoff und **M. Thomas**, *Temperaturmessungen an Glasöfen*. Ein Glasofen strahlt wie ein schwarzer Körper. Opt. Temp.-Messungen sind also einwandfrei. Häfen sind am Boden um einige 10er Grade kühler als die Oberfläche, Wannen unten 500° kühler als oben. Die Temp. im Glase gleichen sich nur schwer aus. Wegen der Durchsichtigkeit des Glases sind die an der Oberfläche gemessenen Temp. etwas zu niedrig. Das Holborn-Kurlbaumpyrometer läßt sich durch eine geeichte Kohlenfadenlampe ersetzen. (Glastechn. B. 4. 210—19. Weisswasser O./L., Osram G. m. b. H.) SALMANG.

Roy E. Swain, *Die Anwendung des Temperaturgradienten in der Fabrikation geblasener Ware*. (Glass Industry 7. 233—35. Charleroi [Pa.], Macbeth-Evans Glass Co.) SALMANG.

George W. Morey, *Ein halbes Jahrhundert Fortschritte in der Glasindustrie*. (Ind. and Engin. Chem. 18. 943—45. Washington, Geophysikal. Lab.) SALMANG.

Alexander Silverman, *Fünfzig Jahre Glasfabrikation*. (Ind. and Engin. Chem. 18. 896—99. Pittsburgh [Pa.], Univ.) SALMANG.

A. Schiller, *Das Glas im Altertum*. Kulturgeschichtliche u. techn. Würdigung. Anschließend Beschreibung der hervorragenden Sammlung antiker Gläser des Verf. (Glastechn. B. 4. 201—10.) SALMANG.

W. Ewald und H. Schönborn, *Die Messung und Bewertung lichtstreuender Gläser*. Vff. beschreiben einen Trübungsmesser, in dem das zu untersuchende Glas mit einem Normalglas verglichen wird. (Sprechsaal 59. 680—83.) SALMANG.

Michel O. Samsoen, *Dilatometrische und thermische Untersuchung der aus Kieselsäure und Natron zusammengesetzten Gläser*. (Vgl. S. 932.) Untersucht wurden die Natronsilicatgläser mit über 49% SiO₂. Der Ausdehnungskoeffizient derselben erreicht bei 56% SiO₂ u. 44% Na₂O ein Maximum. Das Maximum der Umwandlungstemp. mit 460° entspricht der Verb. Na₂O · 2 SiO₂. Neben diesem treten zwei Minima auf. In dem System Na₂O-SiO₂ existieren nur die beiden Verbb. Na₂O · SiO₂ u. Na₂O · 2 SiO₂. Gläser, deren Zus. zwischen den Verb. Na₂O · SiO₂ u. Na₂O · 2 SiO₂ liegt, entglasen leicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 285—86.) ENSZLIN.

K. Biehl, *Tonerdeschmelzzement*. Seine Zus., Herst. im Wassermantelofen u. im Elektrofen u. seine Eigenschaften. Literaturnachweis. (Tonind.-Ztg. 50. 1339 bis 1341.) SALMANG.

G. Haegermann, *Festigkeitsergebnisse von Portlandzement nach deutschem und englischem Prüfungsverfahren*. (Tonind.-Ztg. 50. 1394—95. Berlin-Karlshorst, Vereins-Laboratorium.) SALMANG.

A. Guttmann, *Über die Prüfung der Raumbeständigkeit von Hochofenschlacke im ultravioletten Licht und die Ursache des Schlackenzerfalls*. CaO · 2 SiO₂ steht in Verb. mit dem Zerrieseln von Portlandzement u. Stückschlacke u. den Fluoreszenzerscheinungen an Klinkern u. Schlacken, die zum Zerfall neigen. (Zement 15. 745. Düsseldorf.) SALMANG.

Joh. Müller, *Aufbereitungsanlagen für Schamotte Massen*. (Tonind.-Ztg. 50. 1410 bis 1411. Bendorf.) SALMANG.

Hans Kühl, *Die Kleinprüfung des Zements und ihre Anwendung auf die Untersuchung des Brennvorgangs*. Beschreibung eines App. zur Best. der Knickfestigkeit kleiner Proben u. eines Sedimentationsapparates. (Tonind.-Ztg. 50. 1358—60.) SA.

Metal Research Corp., übert. von: **Charles E. Parsons**, New York, *Herstellung von Glas*. Eine Al enthaltende Schlacke, z. B. Hochofenschlacke, welche gegebenenfalls durch Zusatz von Na₂CO₃ leicht schmelzbar gemacht worden ist, wird mit der zur Durchführung der Rk.: Ca₂Al₂Si₄O₁₄ + 6NaCl = 2AlCl₃ + Ca₂Na₆Si₄O₁₄ erforderlichen Menge NaCl im offenen oder geschlossenen Ofen bei etwa 1400° erhitzt, wobei Al in Form von AlCl₃ abdest. u. farbloses Glas erhalten wird. (A. P. 1 595 358 vom 19/9. 1925, ausg. 10/8. 1926.) KÜHLING.

Albert M. Bowman, San Francisco, *Wasserfestes Mittel zum Durchsichtighalten von Glasscheiben u. dgl.*, bestehend aus Lanolin u. Kresol. (A. P. 1 600 575 vom 22/8. 1923, ausg. 21/9. 1926.) KAUSCH.

Smith Agricultural Chemical Co., Columbus, Ohio, übert. von: **Howard E. Fritz**, Columbus, *Mittel zum Reinigen von Porzellan u. dgl.* aus Gemischen von NaHSO₄ u. gegebenenfalls KCl u. MgCO₃, MgO, Al₂O₃, ZnO, Fe₂O₃, CuO oder Gemischen dieser. (A. P. 1 599 996 vom 26/11. 1924, ausg. 14/9. 1926.) KAUSCH.

E. I. Lindman, Stockholm, *Poriger Ton*. Ton wird rasch auf eine dem F. nahe liegende Temp., z. B. 1000—1050°, u. anschließend langsam auf eine Temp. erhitzt, bei welcher die M. zähfl. ist. Das erste Erhitzen kann in einem Schachtofen, das weitere Erhitzen in einem Drehrohrföfen bewerkstelligt werden. Die Erzeugnisse können als Isolierstoffe, aber auch als Zusatz zu Mörteln verwendet werden. (E. P. 256 580 vom 21/6. 1926, Auszug veröff. 6/10. 1926. Prior. 6/8. 1925.) KÜHLING.

W. Kyber, Berlin-Steglitz, *Zement und Phosphor*. Man schmilzt Phosphorit mit Kohle unter Zusatz von Al₂O₃-haltigen Stoffen. (E. P. 256 622 vom 4/8. 1926, Auszug veröff. 6/10. 1926. Prior. 4/8. 1925.) KAUSCH.

Fernando C. Kern und **Frederick E. Kern**, Baltimore, V. St. A., *Porige Ziegel* o. dgl. Zerkleinertes Holz, Torf o. dgl. wird vor oder nach dem Mischen mit Ton o. dgl. 10—20 Minuten lang auf etwa 300° erhitzt, wobei es unter Entw. von W., CO, CO₂, Essigsäure, KW-stoffen u. dgl. eine tiefdunkelbraune Farbe annimmt. Die gegebenenfalls mit Ton gemischte M. wird dann mit W. zum Brei verrührt, geformt u. gebrannt. (A. P. 1 596 494 vom 14/12. 1925, ausg. 17/8. 1926.) KÜHLING.

J. K. Kiddle, Melbourne, *Brennen von Kalkstein*. Der zu brennende Kalkstein wird fein gemahlen u. das Brennen bei etwa 850° in einer sauerstoffhaltigen Atm., z. B. in Luft, Dampf o. dgl. ausgeführt. (E. P. 256 687 vom 12/5. 1925, ausg. 9/9. 1926.) KÜHLING.

Fernand Moret, Frankreich, *Reiniger für Kalkmilch*, bestehend aus einem in zwei Abteile geteilten Behälter, die durch eine durchbrochene Scheidewand voneinander getrennt sind. Die Kalkmilch gelangt unten in den App. u. fließt oben ab. Um eine in der Achse des Behälters liegende Welle dreht sich ein Rührwerk. (F. P. 609 868 vom 22/1. 1926, ausg. 25/8. 1926.) KAUSCH.

F. Morton, Huddersfield, *Herstellung von Pflastersteinen*. 65—75% Granit- oder Steinklein werden mit 35—25% Pech gemischt, dessen Erweichungspunkt bei 40—65° liegt. 5% des Pechs können durch Bitumen ersetzt werden. (E. P. 255 311 vom 18/12. 1925, ausg. 12/8. 1926.) KÜHLING.

Johann Jakob, Seebach b. Zürich, *Forsteritartige Kunststeine*. Serpentin u. MgSO₄ werden zusammengeschmolzen. (Schwz. P. 115 058 vom 22/12. 1924, ausg. 17/5. 1926.) KÜHLING.

Continental Prodorit A.-G., Mannheim-Rheinau, *Pechbetonmasse*. aus Sand o. dgl. oder zerkleinertem steinigem Material u. Pech als Bindemittel zur Herst. von Gegenständen aller Art, Belägen, Auskleidungen u. dgl., die sowohl gegen chem. als auch gegen mechan. Einflüsse widerstandsfähig sein müssen, dad. gek., daß die Betonmasse geeignete Mengen eines an freiem C möglichst armen Hartpechs enthält, das erst bei hohen Temp. (etwa 110° bis 160° u. höher nach Krämer-Sarnow) erweicht. — Neben gröberen Mineralstoffen kann die M. auch Gesteinsmehl enthalten. (D. R. P. 434 779 Kl. 80 b vom 15/1. 1925, ausg. 2/10. 1926.) KÜHLING.

G. A. Wellings, Reading, und **E. Johnstone**, Bracknell, Berkshire, *Überzugsmasse für Wege, Dächer, Fußböden usw.* Man gibt 40 Teile zerkleinerten Kork zu einer erwärmten Mischung von 20 Teilen Schwefel, u. 40 Teilen Bitumen, der man erforderlichenfalls noch Öle zusetzen kann; man kann die Mischung auch ohne Zusatz von Kork aufbringen u. den Kork nachträglich aufstreuen. (E. P. 256 079 vom 24/11. 1925, ausg. 26/8. 1926.) FRANZ.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Diepschlag, *Die Abscheidung von Hochofengichtstauben*. Vf. bespricht die Bedingungen u. Ergebnisse der bisherigen Reinigungsverf. von Gichtstaub u. versucht dann über die Vorgänge der elektr. Reinigung Aufklärung zu geben, um die Einflüsse der Betriebsbedingungen auf den Reinigungserfolg zu zeigen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 70. 1324—28. Breslau.) NEIDHARDT.

R. Thews, *Das Raffinieren von Allkupfer*. (Metallbörse 16. 2101—03. 2159.) BEH.

J. Hårdén, *Herstellung feuerfester Gegenstände aus Wolframpulver*. Vf. beschreibt die Herst. u. Eigenschaften feuerfester Gegenstände, wie Tiegel, Stäbe u. Röhren aus Wolframpulver zur Verwendung für Schmelzen bei hohen Temp. als Ersatz für Graphit. Als bestgeeignetes Bindemittel zur Herst. der knet- u. formbaren Masse erwies sich eine 25%ig. wss. Glucoselslg. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 543—44. Stockholm, Metallograph. Inst.) SIEBERT.

Em. Starck, *Rißbildung in Kesselblechen, ihre Ursachen und ihre Verhütung*. An zahlreichen Beispielen von Kesselblechen u. Nieten wird der schädliche Einfluß

von Blauwärme u. Rekristallisation auf Ribbildung gezeigt, u. Maßnahmen angegeben zur Vermeidung der Ribbildung. (Arch. f. Warmewirtsch. 7. 181—88. 292—96. Wilkowitz.) NEIDHARDT.

Minerals Separation Ltd., England, *Apparate zur Flotation durch Schaumbildung*, bestehend aus einer Rührkammer, einem nahe dem Boden dieser Kammer sich drehenden Rührwerk, Vorr. zum Mischen des Mineralschaumes mit Luft u. Vorr. zum Verteilen des Gemisches in der Rührkammer unterhalb des Rührwerks. (F. P. 610 423 vom 1/2. 1926, ausg. 6/9. 1926. E. Prior. 20/3. 1925.) KAUSCH.

Minerals Separation North American Corporation, New York, übert. von: **John W. Littleford**, Alameda, Calif., *Erzkonzentration*. Man rührt u. belüftet das Gemisch von gemahlenem Erz u. einem Gemenge von gemischten Bzl.-KW-stoffen u. Asphalt u. trennt den gebildeten Schaum ab. (A. P. 1 595 795 u. 1 595 796 vom 5/4. 1922, ausg. 10/8. 1926.) KAUSCH.

Albert Edward Smaill, Ottawa, Canada, *Behandlung von sulfidischen Erzen, Konzentraten o. dgl.* Die gegebenenfalls etwas abgerösteten Erze, Konzentrate o. dgl. werden in nicht oxydierender Atmosphäre unter Zusatz eines, vorzugsweise bas. Flußmittels, z. B. eines Gemisches von Flußspat u. CaO, dem auch etwas Alkalimetallsalz, wie Na₂SO₄, Na₂CO₃ o. dgl. zugefügt sein kann, geschmolzen, die an der Oberfläche der M. abgeschiedene Schlacke abgetrennt u. der Rest der Einw. von feuchter Luft o. dgl. ausgesetzt. Er zerfällt dabei von selbst zu einem feinen Pulver, welches leicht weiter bearbeitet werden kann. (A. P. 1 593 509 vom 14/7. 1924, ausg. 20/7. 1926. Can. Prior. 3/1. 1924.) KÜHLING.

Triumph Steel Co., Reno, übert. von: **Donald M. Crist**, San Francisco, V. St. A., *Hitzebehandlung von Erzen und Konzentraten*. Das fein zerkleinerte Gut wird, gegebenenfalls unter Zusatz kohlenstoffhaltiger Stoffe, wie Öl, unter Bewegung in nicht oxydierender Atm. auf unterhalb der Schmelztemp. liegende Temp. erhitzt, wobei ein die Weiterbehandlung des Erzes erleichterndes „Niederbrechen“ des Gutes erfolgt. (A. P. 1 595 454 vom 26/12. 1924, ausg. 10/8. 1926.) KÜHLING.

A. Ramen, Upsala, Schweden, *Behandlung von Erzen*. Sulfid., besonders Kupfererze, werden mit Metallchloriden, wie NaCl oder FeCl₃, gemischt u. die Mischung in einem Tunnelofen mittels brennenden Gases, Staubkohlenfeuerung, h. Luft oder elektr. bis zum Sintern der M. erhitzt. Die Mischung kann auch auf einer Schicht Brennstoff gelagert werden, durch welche die Verbrennungsluft gepreßt wird. Der Ofen wird zeitweilig geöffnet, um die Heizgase u. die gasförmigen Erzeugnisse der chlorierenden Behandlung gesondert zu entfernen. Erze, welche neben sulfid. oxyd. Bestandteile enthalten, werden vor der chlorierenden Behandlung ausgelaugt, um die oxyd. Bestandteile zu entfernen. (E. P. 255 475 vom 15/7. 1926. Auszug veröff. 15/9. 1926. Prior. 15/7. 1925.) KÜHLING.

F. Krupp Grusonwerk A.-G., Buckau-Magdeburg, *Behandlung von Erzen u. dgl.* Pb u. Zn enthaltende Erze u. dgl. werden zunächst unter solchen oxydierenden Bedingungen behandelt, daß nur das Pb als Oxyd oder Sulfat verflüchtigt wird. Der Rückstand wird mit reduzierenden Stoffen gemischt u. in einem zweiten Ofen erhitzt, wobei sich das Zn u. etwa vorhandenes Sb u. dgl. verflüchtigt. (E. P. 256 601 vom 24/7. 1926. Auszug veröff. 6/10. 1926. Prior. 8/8. 1925.) KÜHLING.

Comptoir Technique A. Knaff & L. Mayer und **P. Gredt**, Luxemburg, *Brikettieren von Erzen*. Mischungen von fein gepulvertem Erz, Hochofenstaub, Hammer-schlag, Walzenzunder o. dgl. u. MgCl₂, oder einem ähnlich wirkenden Stoff werden zu Briketts gepreßt. (E. P. 255 874 vom 21/7. 1926. Auszug veröff. 22/9. 1926. Prior. 21/7. 1925.) KÜHLING.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Enteisung von Erzen u. dgl.* Eisenhaltige Stoffe, z. B. Erze, werden, wenn erforderlich, reduziert

u. dann bei erhöhter Temp. u. Druck der Einw. eines raschen Stromes von CO oder eines kohlenoxydhaltigen Gases unterworfen. Das mit dem Gasstrom entweichende Eisencarbonyl wird zwecks Abscheidung des Fe hohen Hitzegraden ausgesetzt. Das Verf. dient z. B. zur *Enteisenung titanhaltigen Sandes*, der erst bei gewöhnlichem Druck mit einer Temp. von 900° mit H₂ u. dann bei 200 Atm. Druck u. 200° mit CO behandelt wird. (E. P. 256 428 vom 3/10. 1925, ausg. 9/9. 1926.) KÜHLING.

Alois Helfenstein und **Helfenstein-Elektro-Ofen G. m. b. H.**, Wien, *Ununterbrochen arbeitender Ofen zur Ausführung chemischer, insbesondere metallurgischer Prozesse bei hohen Temperaturen.* (D. R. P. 434 949 Kl. 40a vom 22/3. 1925, ausg. 4/10. 1926. Oc. Prior. 24/3. 1924. — C. 1926. II. 291.) KÜHLING.

A. C. Jessup, Paris, *Metallgewinnung durch Schmelzflußelektrolyse.* Die Elektrolyse erfolgt in einem Behälter, dessen Wände die Anoden bilden u. zweckmäßig aus Graphit oder Kohle bestehen. Als Kathode dient ein enger Zylinder oder ein glockenartiges Gefäß mit nach unten gekehrter Öffnung von beträchtlich kleinerem Querschnitt als das Anodengefäß. Die Kathode ist umgeben von einem Zylinder aus feuerfestem Stoff, z. B. aus Teilen des Elektrolyten, die durch Kühlung in festem Zustand erhalten werden. Der geschmolzene Elektrolyt soll schwerer sein als das aus ihm durch Elektrolyse abgeschiedene Metall. Er besteht z. B. aus einer Mischung von 75 Teilen MgCl₂, 20 Teilen BaCl₂ u. 5 Teilen CaF₂. Zu Beginn der Elektrolyse wird in den Zylinder, der die Kathode bildet, bzw. sie umgibt, eine dünne Schicht des abzuschheidenden Metalls gebracht u. über diese eine Schutzschicht gebracht, welche aus Mischungen von MgCl₂ u. KCl oder von KCl u. NaCl oder aus geschmolzenem Metall, wie Sb, Bi, Sn, Cu, Zn, Al o. dgl. besteht. (E. P. 256 610 vom 30/7. 1926, Auszug veröff. 6/10. 1926. Prior. 5/8. 1925.) KÜHLING.

U. St. Smelting, Refining & Mining Co., Portland, übert. von: **John J. Mulligan**, East Chicago, V. St. A., *Reinigen von Metallen.* Bei der Reinigung geschmolzener Metalle mittels vom Boden der Bäder aufsteigender Ätzalkalien, welche die Verunreinigungen mit sich an die Oberfläche der Bäder reißen, werden zwecks Vermeidung von Verlusten, Verhütung explosionsartiger Erscheinungen u. dgl. beim Ablassen der auf dem Metall schwimmenden, leicht fl. Alkalischiicht verdickende Mittel, z. B. Zement, Ziegelmehl, gemahlene Schlacke, Sand o. dgl. zugesetzt. (A. P. 1 594 424 vom 19/6. 1924, ausg. 3/8. 1926.) KÜHLING.

Earl Holley, übert. von: **Daniel H. Meloche**, Detroit, V. St. A., *Behandlung von Graueisen.* In Metallformen, welche mit einem feuerfesten Futter u. einem Belag von Ruß versehen sind, gegossenes Graueisen mit einem Gehalt von mehr als 2,2% Si, mehr als 2,5% C u. der üblichen Menge Mn, z. B. 2,75% Si, 3,25% C u. 0,6% Mn wird eine Stde. lang auf etwa 850° erhitzt. Diese Behandlung erhöht die Festigkeit des Metalles um ungefähr 100%, ohne sichtliche Änderung des Gefüges. Bei längerem Erhitzen vermindert sich die Festigkeit wieder. (A. P. 1 595 353 vom 31/1. 1924, ausg. 10/8. 1926.) KÜHLING.

F. Krupp Grusonwerk A.-G., Buckau-Magdeburg, *Verarbeitung von Zinkerzen.* Die Zinkerze werden in üblicher Weise im Muffelofen auf Zn verarbeitet, der noch etwa 10—20% enthaltende, mit einem Reduktionsmittel gemischte Rückstand in einem Drehrohrofen im Luftstrom geglüht, die entweichenden Dämpfe von ZnO verdichtet, frischem Zinkerz zugefügt, dieses im Muffelofen, wie oben, verarbeitet, usw. (E. P. 255 432 vom 16/7. 1926. Auszug veröff. 15/9. 1926. Prior. 20/7. 1925.) KÜHL.

J. Jacobsen, La Hulpe, Belgien, **J. Goffin**, Neuilly-sur-Seine, Frankreich, **L. Goffin** und **L. Renson**, Lüttich, Belgien, *Zinn aus Abfällen.* Die Abfälle werden mit chlorhaltiger HCl behandelt. Die erhaltene Lsg. wird entweder in 2 Teile geteilt, aus dem einen Sn(OH)₂ gefällt u. dieses zur Neutralisation der im anderen Teile vorhandenen überschüssigen Säure verwendet, oder sie wird durch Konz. u. Abkühlung zur Krystallisation gebracht u. die abgeschiedenen Krystalle in W. gel. Die in der

einen oder anderen Art erhaltenen Lsgg. werden mit H_2SO_4 versetzt u. unter Rühren mit 1—2 V elektrolysiert. Durch Änderung der Spannung kann man kompaktes oder poriges Metall gewinnen, Änderung von Konz. u. Stromstärke liefert allotrope Erzeugnisse, welche sich durch verschiedene Löslichkeit in HCl unterscheiden. (E. P. 255 092 vom 9/7. 1926. Auszug veröff. 15/9. 1926. Prior. 9/7. 1925.) KÜHLING.

F. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., Buckau b. Magdeburg, *Zinn*. Sn-haltige Erze u. dgl. werden erhitzt zwecks Verflüchtigung des Sn in Form von Sulfid. Gegebenenfalls werden den Erzen S-enthaltende Stoffe (Pyrite) zugesetzt. (E. P. 256 634 vom 5/8. 1926, Auszug veröff. 6/10. 1926. Prior. 7/8. 1925.) KAUSCH.

Chromium Products Corp., New York, übert. von: **J. M. Hosdowich**, Jersey City, *Chrombeläge*. Man erzeugt die Beläge durch Elektrolyse einer kolloiden Suspension von Chromoxydchromat bei 3—8 V Spannung u. Verwendung unl. Kohle- bezw. Bleisuperoxyd- oder I. Anoden aus Cr oder Chromlegierungen. Chromoxydchromat wird erhalten durch Eintragen von $Cr_2(SO_4)_3$ oder einem anderen Chromoxydsalz in eine Dichromatls. oder durch Red. von CrO_3 mittels H_2S oder H_2O_2 . Das Erzeugnis wird zweckmäßig in frisch vorbereitetem, feuchtem Zustande verwendet. (E. P. 256 573 vom 16/4. 1926. Auszug veröff. 6/10. 1926. Prior. 7/8. 1925.) KÜHL.

American Magnesium Corp., übert. von: **Herman E. Bakken**, Niagara Falls, V. St. A., *Reindarstellung von Magnesium*. Rohmagnesium wird unter einem, weniger als 2 mm betragenden Druck auf Temp. erhitzt, bei denen es (ohne zu schmelzen) sublimiert, z. B. bei einem Druck von 0,5—0,2 mm auf etwa 600°. Das Mg wird in eisenfreien losen Krystallen erhalten, welche bei unterhalb des F. liegenden Temp. zu Barren, Stäben, Röhren o. dgl. gepreßt werden können. (A. P. 1 594 344 vom 1/11. 1922, ausg. 3/8. 1926.) KÜHLING.

Adolf Weber, Berlin (Erfinder: **Franz Sommer** und **F. Rapatz**, Düsseldorf), *Korrosionssichere Stahllegierung*, gek. durch folgende Gehalte: C 0,1—1%, Si 1—5%, Cr 8—20%, Cu 1—5%. Die walz- u. schmiedbaren Legierungen rosten nicht, werden von Salzwasser u. konz. H_2SO_4 nicht u. von verd. H_2SO_4 u. HCl nur wenig angegriffen. (D. R. P. 431 030 Kl. 18b vom 2/10. 1921, ausg. 1/10. 1926.) KÜHLING.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin, (Erfinder: **Karl Schröter**, Berlin-Lichtenberg), *Gesinterte harte Metallegierung für Arbeitsgeräte und Werkzeuge*. (D. R. P. 434 527 Kl. 40b vom 8/5. 1925, ausg. 28/9. 1926. Zus. zu D. R. P. 420 689; C. 1926. I. 1037. — C. 1926. II. 1580 [E. P. 251 329].) KÜHLING.

Willoughby Statham Smith, Benchams, und **Henry Joseph Garnett**, Lymur, England, *Magnetische Legierungen*. (D. R. P. 434 758 Kl. 40b vom 3/1. 1924, ausg. 4/10. 1926. — C. 1926. I. 1037.) KÜHLING.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Aladar Pacz**, Cleveland, V. St. A., *Aluminiumlegierungen*, welche außer Al 2,5—15% Si, kleine Mengen, z. B. 0,1—0,8% Mn bezw. Co u. gegebenenfalls etwas NaF enthalten. Die Legierungen können z. B. erhalten werden durch Mischen von 75 Teilen gepulvertem Mn bezw. Co mit 56 g SiF_6Na_2 u. 11 g gepulvertem Al u. Eintragen der Mischung in geschmolzenes Al. Sie sind durch Kornfeinheit, Zug- u. Bruchfestigkeit ausgezeichnet. (A. PP. 1 595 218 vom 27/2. 1922 u. 1 595 219 vom 3/4. 1922, ausg. 10/8. 1926.) KÜHLING.

Th. Goldschmidt A.-G., Essen-Ruhr, *Legierungen*. Schmelzen, welche in einem Fluorid Verbb. des Al, des Si u. eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder von Mn, Ti, V, Ni, Co oder einem Metall der Chromgruppe enthalten, werden elektrolysiert. Z. B. wird ein gemahlenes eisenhaltiges Aluminiumsilicat unter etwas erhöhtem Druck u. etwas erhöhter Temp. mit Alkalihydroxyd behandelt, die erhaltene Lsg. mit CO_2 gefällt u. der getrocknete Nd. zugleich mit dem Oxyd oder Halogenid eines der an zweiter Stelle genannten Metalle dem zu elektrolysierenden Schmelzbade zugefügt. Die Legierungen, welche 5—15% Si enthalten sollen, sind durch hohe Festigkeit,

Elastizität u. Kornfeinheit ausgezeichnet. (E. P. 255 103 vom 12/7. 1926. Auszug veröff. 15/9. 1926. Prior. 10/7. 1925.) KÜHLING.

M. G. Corson, New York, *Legierungen*. Mit 0,1—1,5% Si u. 0,3—3% Fe oder 0,1—0,35% Si u. 0,3—2% Cr legiertes Cu wird zwecks Erzielung einer gleichförmigen festen Lsg. auf 950° bzw. 900—950° erhitzt u. abgeschreckt u. dann zwecks Härtung auf 550—625° bzw. 450—550° wiedererhitzt. Die Legierungen können auch Zn u. Sn enthalten. (E. P. 256 457 vom 21/12. 1925, ausg. 9/9. 1926.) KÜHLING.

E. Will, Hamburg, *Gußformen*. Die innere Oberfläche von Metallgußformen wird mit einem Metall überzogen, welches sich mit dem Metall der Form legiert. Bei eisernen Formen verwendet man Zn, Bi oder Cd, bei kupfernen Sn. Das Überzugsmetall wird in Staub- oder Dampfform aufgebracht u. das Überziehen durch hohen Druck oder durch Erwärmen der Form in einem Bade bewirkt, dessen Temp. zwischen den FF. des Form- u. des Metalles liegt, aus dem der Überzug gebildet wird. (E. P. 256 626 vom 5/8. 1926. Auszug veröff. 6/10. 1926. Prior. 8/8. 1925.) KÜHLING.

Louis Henri Jean Marie Martineau, Frankreich, *Verhinderung des Rostens von Eisen und Stahl in Berührung mit Wasser und Kohlenwasserstoffen*. Man läßt das W. oder die KW-stoffe über Kalk fließen oder überzieht die Wände der eisernen Behälter mit einer Kalkschicht. (F. P. 610 686 vom 6/2. 1926, ausg. 10/9. 1926.) KAU.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Ernst A. Hauser, *Zur Frage nach der Entstehung der Interferenzen bei der Dehnung des Kautschuks*. Nach Versuchen mit **H. Mark**. VI. bespricht von den Arbeiten von **L. Hock** u. **Katz** ausgehend, seine gemeinsam mit **H. Mark** ausgeführten röntgenoskop. Unterss. u. ihre quantitativen Ergebnisse (vgl. S. 2121). Wenn auch die Entstehung tatsächlicher Krystallindividuen nur als mögliche Interpretation hingestellt wird, so ist sie bis jetzt die einzige Erklärung, welche sämtlichen Erscheinungen vollauf gerecht wird. Im Anschluß an die experimentellen Daten wird eine Hypothese der Kautschukstruktur entwickelt, welche auf der Annahme beruht, daß im ungedehnten Kautschuk Molekülaggregate bestimmter Größe präformiert sind. Diese Krystalle sind in einem gequollenen Zustand, so daß sie keine Interferenzen geben. Dehnung bewirkt Entquellung u. Auftreten der Interferenzen. Analogien an anderen organ. Substanzen werden aufgezählt u. die Strukturhypothese an Hand einiger Beispiele mit der Strukturtheorie von **Klein** u. **Stammberger** (Kolloid-Ztschr. 35. 362; C. 1925. I. 2187) verglichen. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 463—67.) HAUSER.

F. A. Franssen, *Zwei nötige und praktische Vorrichtungen für die Rohkautschuk-erzeugung*. Es wird eine einfache Vorr. zum Pressen von Rohkautschuk zwecks Verpackung beschrieben. An Stelle von Spindelpressen, welche nur eine einzige Kiste auf einmal bewältigen, wird eine Vorr. angegeben, welche unter Anwendung von 2 an einem festen Gerüst angreifenden Wagenwinden imstande ist, gleichzeitig acht oder mehr Kisten unter Druck zu halten. — Eine einfache Vorr. zur Schmierung der Zahnräder an Crepewalzen wird beschrieben. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 10. 411—13.) HAUSER.

K. D. P. Limited, England, *Verfahren und Vorrichtung zum Konzentrieren von Kautschukmilch und ähnlichen Stoffen* (vgl. E. P. 243 016; C. 1926. I. 2747). Kautschukmilch, die mit einem Präservierungsmittel versetzt oder vulkanisiert oder mit Schutzkolloiden versetzt sein kann, wird in dünner Schicht auf bewegliche oder drehbare Flächen verteilt, der dünnen Schicht wird dann Feuchtigkeit entzogen u. die konzentrierte Schicht wieder in die Kautschukmilch eingetaucht, das Verf. wird so oft wiederholt, bis die gewünschte Konz. erreicht ist; man verteilt z. B. die Kautschukmilch auf einer drehbaren Fläche u. leitet durch das Gefäß einen erwärmten Luftstrom oder man erwärmt die drehbare Fläche. Die Vorr. besteht aus einer doppel-

wandigen heizbaren Trommel, die auf Reibungswalzen ruht; im Innern der Trommel liegt freibeweglich eine Walze, die so groß gewählt wird, daß sie teilweise aus der Kautschukmilch herausragt, die vorgewärmte Luft wird durch einen Ventilator in das Innere der Trommel eingeblasen. (F. P. 607 756 vom 13/11. 1925, ausg. 8/7. 1926. D. Priorr. vom 14/11. 1924, 23/12. 1924 u. 9/7. 1925.) FRANZ.

Hermann Beckmann, Deutschland, *Herstellung von Kautschuk mit einer großen Zahl mikroskopisch kleiner Poren*. Man verwandelt Kautschukmilch in ein homogenes Gel u. vulkanisiert dieses in feuchtem Zustand. Man versetzt die Kautschukmilch mit Lsgg. von Salzen des Mg oder der Erdalkalien oder man läßt gasförmige Säuren einwirken oder man setzt Stoffe zu, die auf Kautschukmilch verdickend wirken; man versetzt die mit Schwefel u. den anderen zur Vulkanisation erforderlichen Stoffen vermischten Kautschukmilch mit einer warmen Alaunlg. oder ZnSO₄, FeCl₂ usw. (F. P. 606 989 vom 5/8. 1925, ausg. 23/6. 1926. D. Priorr. 27/9. 1924, 28/4. 1925 u. 25/6. 1925.) FRANZ.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Harry A. Hoffman** und **John B. Dickson**, Akron, Ohio, V. St. A., *Verhindern des unerwünschten Anhaftens von unvulkanisierten Kautschukmischungen an den Formwandungen*. An Stelle der bisher zum Einstäuben von Kautschukmischungen verwendeten Stoffe, wie Talk, Stärke, Glimmer, Graphit usw. werden Verbb. benutzt, die sich beim Vulkanisieren in der Kautschukmischung lösen, wie Schwermetallsalze der höheren Fettsäuren, *Zinkstearat*, Metallsalze von arom. oder hydroaromat. Säuren, wie *Zinkbenzoat*, *Zinkresinat*, man kann die Stoffe als Pulver aufstäuben oder als Suspension aufstreichen. (A. P. 1 592 853 vom 30/10. 1922, ausg. 20/7. 1926.) FRANZ.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Sidney M. Cadwell**, Leonia, New Jersey, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man das Kondensationsprod. aus einem aliph. Diamin u. einem Aldehyd mit offener Kohlenstoffkette; man verwendet z. B. das durch Kondensation von 1 Mol. *Äthylendiamin* mit 2 Moll. *Heptaldehyd* erhaltliche Prod. (A. P. 1 592 820 vom 10/7. 1923, ausg. 20/7. 1926.) FRANZ.

Harry O. Chute, New York, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Man vulkanisiert Kautschuk in Ggw. eines die Cyanamidgruppe enthaltenden Körpers, wie *Calcium-* oder *Zinkcyanamid*, oder *Zinkcyanamid* u. *Thiocarbanilid*, oder *Dicyandiamid* u. eines arom. Amins, oder des durch Einw. von Aminen u. CS₂ auf Cyanamid erhaltlichen Prod. (A. P. 1 593 017 vom 21/12. 1922, ausg. 20/7. 1926.) FRANZ.

British Dyestuffs Corp., Ltd., **C. J. Cronshaw** und **W. J. S. Nanton**, Blackley, Manchester, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man *Di-xylylguanidine*, insbesondere *Di-m-xylylguanidin*. (E. P. 253 197 vom 12/3. 1925, ausg. 8/7. 1926.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: **Robley H. Morrison**, Akron, Ohio, *Überziehen von Fasern mit Kautschuk*. Man suspendiert die Faser in einem Kautschuklösungsmittel, setzt eine Kautschuklg. zu, fällt den Kautschuk, trennt die Faser von dem Kautschuklösungsmittel u. vulkanisiert. Sulfitcellulose wird z. B. in einem Holländer mit einem Kautschuklösungsmittel oder einem -fällungsmittel, wie Bzl., Gasolin, A. suspendiert, hierzu gibt man eine Kautschuklg. Nachdem die Faser gleichmäßig verteilt ist, setzt man das Fällungsmittel zu u. trennt dann die mit Kautschuk überzogene Faser von der Fl.; der Kautschuklg. kann man vor dem Zusetzen Schwefel u. einen Vulkanisationsbeschleuniger zugeben; das erhaltene Prod. kann zur Herst. von *Kunstleder*, *Fußbodenbelag*, *Wandbekleidungen* usw. verwendet werden. (A. P. 1 595 048 vom 28/8. 1920, ausg. 3/8. 1926.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Company, übert. von: **Paul Beebe**, Akron, Ohio, V. St. A., *Überziehen von Faserstoffen mit Kautschuk*. Die mit Kautschuk überzogene Faser wird in dem Kautschuklösungsm. solange mit Luft behandelt, durch

Rühren, Durchgehen durch eine Zentrifugalpumpe, bis die Faserteilchen soviel Luft aufgenommen haben, daß sie an die Oberfläche der Fl. steigen; die Fl. wird dann durch ein Sieb abgelassen. (A. P. 1 595 375 vom 2/3. 1923, ausg. 10/8. 1926.) FR.

S. M. Kirkpatrick, Glasgow, *Kautschukmassen*. Man vermischt tonerdehaltigen Zement mit vulkanisierter Kautschukmilch; die erhaltene Paste wird in Formen gebracht oder auf eine Oberfläche aufgestrichen; den Mischungen kann man Ruß oder andere Farbpigmente zusetzen. (E. P. 248 033 vom 1/11. 1924, ausg. 25/3. 1926.) FRANZ.

K. G. Baur, New York, V. St. A., **J. Goldschmidt** und **Kurt Arndt**, Berlin, Deutschland, *Herstellung leuchtender Kautschukmassen*. Man überzieht Gegenstände aus Weichkautschuk, am besten nach einer Behandlung mit Petroleum oder einem anderen Kautschuklösungsm., mit einer Kautschuklsg., läßt trocknen u. bringt dann die mit einer Kautschuklsg. angeriebene selbstleuchtende M. auf, Hartkautschukgegenstände mit einer Weichkautschukschicht überzogen. (E. P. 246 835 vom 22/1. 1926. Auszug veröff. 31/3. 1926. Prior. 29/1. 1925.) FRANZ.

Anode Rubber Co., Ltd., übert. von: **P. Klein** und **A. Szegvari**, Budapest, *Kautschukmassen*. Man versetzt Kautschukmilchsaft mit einer Dispersion von Teilchen, die mindestens aus zwei verschiedenen Stoffen bestehen; auf diese Weise gelingt es, der Kautschukmilch Stoffe einzuverleiben, die sonst die Kautschukmilch ausflocken oder koagulieren. Man vermischt z. B. Bleioxyd mit Kieselsäure u. schm., das Gemisch wird dann dispergiert u. der Kautschukmilch zugesetzt, ohne daß ein Gerinnen erfolgt, man kann auch eine mit Öl imprägnierte Kieselgur, oder ein zusammengeschmolzenes Gemisch von Schwefel mit Kieselgur, Lampenruß oder Ton usw. verwenden. (E. P. 253 069 vom 12/1. 1926, Auszug veröff. 5/8 1926. Prior. 5/6. 1925.) FRANZ.

Robert Morse Withycombe, Wyoming, Sydney, Australien, *Überziehen von Metallen, Holz, Glas usw. mit Kautschuk*. Man überzieht das Metall zunächst mit einer Kautschuklsg. u. bringt dann eine Schicht von vulkanisierbaren Kautschukmischungen auf, hierauf wird in trockner Luft, zweckmäßig in einem elektr. Ofen vulkanisiert. (E. P. 256 227 vom 26/7. 1926, Auszug veröff. 29/9. 1926. Prior. 29/7. 1925.) FRANZ.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

R. G. W. Farnell, *Die Fällung von Calciumphosphat unter verschiedenen Bedingungen, mit besonderer Berücksichtigung der Zuckerfabriken*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 530; C. 1926. I. 1727.) Die Fällung von Calciumphosphat aus den Säften der Rohrzuckerfabriken beseitigt die kolloidalen Verunreinigungen. Die Rohrzuckersäfte enthalten je nach der Natur des Bodens, des Klimas u. der Reife des Zuckerrohrs von 0,006 bis 0,087% P_2O_5 . Auf Hawaii haben kürzlich **Mc ALLEP** u. **BOMONTI** (Hawaiian Planters Record 26. 122 [1922]) nachgewiesen, daß die Rohrzuckersäfte bei einem Gehalt über 0,03% P_2O_5 sich leichter verarbeiten lassen als bei einem Gehalt unter 0,03%. — Die Verss. erstreckten sich sowohl auf reine Rohrzuckerlsgg. als auch auf kolloidhaltige u. waren den über Calciumsulfit beschriebenen (vgl. l. c.) sehr ähnlich. Das Vol. der Lsg. wurde nach dem Zusatz von Kalk u. P_2O_5 , Zucker u. Rohrzuckersaft oder Melasse stets auf 250° gebracht, die Zeit der Fällung 1 Stde. bei Temp. von 30 u. zwischen 98 u. 100°. Die Verss. bei 30° wurden in einem Thermostat, die bei 98° im hochsd. Wasserbad ausgeführt. Es ergibt sich, daß der Phosphorsäuregehalt Folgendes in den Rohrzuckersäften zu beeinflussen scheint: Klärung durch Kalk, beste [H] für gute Klärung, Pufferwrkg. (in manchen Fällen ist diese proportional dem P_2O_5 -Gehalt), Zunahme des Säuregrades beim Erhitzen u. Absetzen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T 343—47.) GEBHARD.

Friedrich Bergius, *Die großtechnische Durchführung der Holzverzuckerung mit konzentrierter Salzsäure*. Bericht über die Entw. u. den gegenwärtigen Stand der Holz-

verzuckerungstechnik mit besonderer Berücksichtigung der Bedeutung für die Futtermittelwirtschaft. (Umschau 30. 816—18.) SIEBERT.

M. van de Kreke, *Jodometrische Invertzuckertitration*. Man kocht wie nach SCHOORL 50 cem Fehlingsche Lsg. + 50 cem Invertzuckerlsg., fügt nach schnellem Abkühlen ohne mit W. zu verdünnen, 25 cem 20%ig. KJ-Lsg. u. 35 cem H₂SO₄ (1:5) zu u. titriert mit 0,1-n. Thiosulfatlsg. zurück. Vorlage in besonderem Leervers. 1 cem 0,1-n. Thiosulfatlsg. = 6,4 mg Cu₂O, daraus nach Tabellen der Invertzucker. (Archief Suikerind. Nederland. Indie 1926. 411—19.) GROSZELD.

Lad. Horáček, *Über die Bestimmung der Saccharose mittels Interferometers*. (Vorläufige Mitteilung.) Das neue Verf. des Vf. zur Best. der Saccharose in wss. Lsg. beruht auf der Zunahme des Brechungsindex einer Saccharoselsg. bei der Inversion durch Invertase. Diese Zunahme wird mit einem Interferometer von ZEISS gemessen. Die Genauigkeit der Ergebnisse entspricht fast der der polarimetr. Verff. Der bisher eingehaltene Arbeitsgang wird beschrieben, er steht noch nicht endgültig fest. (Listy Cukrovárnické 44. 461; Ztschr. f. Zuckerind. d. czechoslovak. Rep. 51. 25—30.) RÜ.

Émile Giron, Frankreich, *Herstellung von Rübenmelasse für Futterzwecke*. Die zerkleinerten Zuckerrüben werden ausgepreßt, der Preßsaft gereinigt u. eingedampft u. mit der mittels HCl verzuckerten u. danach mit Na₂CO₃ neutralisierten Pilpe vermischt. Die Mischung kann bis zu einer beliebigen Konsistenz eingedampft werden. (F. P. 608 390 vom 24/12. 1925, ausg. 26/7. 1926.) OELKER.

Carl Steffen jr., Wien, *Gewinnung von kalkarmen und zuckerreichem Tricalciumsaccharat aus kalter Melasse oder unreinen Zuckerlösungen*, dad. gek., daß die Melasse oder Zuckerlsg. unmittelbar nach Zuführung des CaO-Mehles u. vor der Einführung in das Sammelgefäß durch eine geeignete Vorr. einer kräftigen Durchmischung u. Durchwirbelung ausgesetzt wird. Der Kalkverbrauch ist ein bedeutend geringerer als bei den bekannten Fällungsprozessen. (Oe. P. 103 918 vom 13/3. 1925, ausg. 10/8. 1926.) OELEKR.

Heinrich Kautz und Societa Anonima Prodotti Industriali, Lugano (Schweiz), *Herstellung von Reisstärke, welche besonders für die Fabrikation von Glucose geeignet ist*. Reisstärke, aus welcher mittels verd. NaOH kein Protein mehr entfernt werden kann, wird mit verd. NH₃-Lsg. behandelt. Der Gehalt der so behandelten Stärke an Protein übersteigt nicht 1%. (Schwz. P. 115 305 vom 1/8. 1925, ausg. 16/6. 1926.) OELKER.

International Sugar and Alcohol Co. Ltd., London, übert. von: **Eduard Färber**, Heidelberg, *Herstellung von reinem, vergärbarem und kristallisierbarem Zucker aus Holzzucker*. Man behandelt eine starke, rohe Holzzuckerlsg. mit einem fein verteilten Erdalkalioxyd, scheidet die dadurch gebildeten Erdalkali-Zuckerverbb. ab, zersetzt diese nach Suspension in W. mittels einer Säure (CO₂), trennt die entstandene Lsg. der Polysaccharide von den ausgeschiedenen Erdalkalisalzen u. hydrolysiert die Lsg. mittels einer Mineralsäure. (A. P. 1 599 462 vom 15/6. 1925, ausg. 14/9. 1926. D. Prior. 26/6. 1924.) OELKER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Kazue Tsukinaga und Toshio Nishino, *Über die chemische Beschaffenheit des mandchurischen Weizens und Mehls*. Unters. verschiedener Sorten von mandchur. u. kanad. Weizen u. Mehlen ergab folgendes: 1. Mandchur. Weizen ist im allgemeinen reicher an N-haltigen Substanzen, Rohfaser u. Asche als ausland. bzw. kanad. Weizen, jedoch ärmer an l. N-freien Bestandteilen. 2. Das Mehl des mandchur. Weizens ist vortrefflich, jedoch wegen Kornfeinheit die Ausbeute bei der Vermahlung geringer wie beim kanad. 3. Die Beschaffenheit des Weizens wird durch das Klima beeinflusst. Durch verbesserte Kultivierung kann die Mahlausbeute erhöht werden. 4. Das Mehl

aus mandschur. Weizen ist wegen höheren Klebergehalts für Bäckereizwecke hochwertiger als ausländ. Mehl. 5. Mandschur. Weizen u. Mehl enthalten weniger Fett als kanad. 6. Importiertes Mehl sieht glänzender aus u. ist von konstanterer Beschaffenheit als mandschur., welches wegen seines Reichtums an sogenanntem Fleck auf dem Weltmarkte unbeliebt ist. (Journ. Pharm. Soc. Japan. 1926. Nr. 527. 10—11. Südmandschur. Eisenbahngesellschaft.)

LINDENBAUM.

O. Keller, *Über Marzipan und Marzipanersatz*. Begriffsbest. Angaben für analyt. Best. des W., des Fettes, des Zuckers u. der Stärke, letztere am einfachsten nach BAUMANN-GROSZFELD. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 52. 151—52. Jena.)

GROSZFELD.

P. Buttenberg, *Über Marzipan und Marzipanersatz*. Leitsätze. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 52. 153—63. Hamburg, Hygien. Staatsinstitut.)

GROSZFELD.

Geo. W. Amidon, *Die Wirkung von Magermilchpulver auf die Eigenschaften des Brotes*. Der Zusatz von Magermilchpulver bewirkt Erhöhung des Brotvol., Verbesserung der Kruste, der Struktur der Krume, Verfeinerung des Geruches u. Geschmacks. Die Verbesserung steigt bis zu einem Zusatz von 7 Teilen Magermilchpulver auf 100 Teile Mehl an, fällt dann aber wieder. (Baking Technology 5. 270—73. Kingston, Rhode Island.)

GROSZFELD.

Julius Kleberg, *Studien über Yoghurt und Kefir*. I. *Untersuchungen an Handelspräparaten*. Eine größere Zahl von in Deutschland erhältlichen Präparaten zur Bereitung von Yoghurt u. Kefir werden beschrieben u. untersucht sowohl bzgl. des mkr. Bildes, als auch bzgl. ihrer Eignung zur Bereitung der genannten Sauermilchen. Für diese werden dabei folgende Definitionen gegeben: **Yoghurt**, Sauermilch von schneeweiß bis elfenbeingelber Farbe (je nach Gehalt an Milchlaktose), von geleeartiger Konsistenz, erfrischendem säuerlichen Geschmack u. Geruch u. einem ganz bestimmten, nur ihm eigentümlichen Aroma. Die Säure, nur Milchsäure (bis auf nicht in Betracht kommende Mengen Citronensäure, Bernsteinsäure u. Säureester), soll 1—1,2% betragen. Dabei sollen CO₂-Entw. u. A. fehlen. Die grampositive Flora muß in der Überzahl aus Langstäbchen (Gruppe Milchsäurestäbchen) u. aus Milchsäurekokken (Einzel- u. Diplokokken) ohne Hefe bestehen. Die Gerinnung soll, mit einem Trockenferment angesetzt, in 10—14 Stdn. bei 45° beendet sein, bei fl. Fermenten oder mit Passage-milchportionen erreicht man sie in 3—4 Stdn. bei 45°. Yoghurt darf nur 2 Tage alt werden, wenn er genußfähig bleiben soll. — **Kefir**, schneeweiße, dickfl., schäumende Sauermilch, Geruch u. Geschmack frisch, prickelnd, sauer, eine Spur an Hefe erinnernd. Die Säure, nur Milchsäure (vgl. oben), soll 1—2% betragen, deutliche CO₂-Entw. u. Gehalt an A. von 0,5—1% vorhanden sein. Die grampositive Flora muß Langstäbchen u. Milchkokken wie oben u. Hefe enthalten, u. zwar Kokken > Stäbchen > Hefe. Bei optimaler Temp. von 15—18° (nie > 20°) muß nach 24—36 Stdn. Gerinnung eintreten (Flaschen häufig schütteln!). Kefir soll nicht älter als 4 Tage sein. — Bei der Bereitung von Yoghurt sind mancherlei Feinheiten zu beachten, bei der von Kefir genügen Sauberkeit, einwandfreie Milch u. gute Kefirkörner, als welche mit Sicherheit nur die echten kaukas. allen Ansprüchen gerecht werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 68. 321—26. Frankfurt a. M., Med. Univ.-Klin.)

SPIEGEL.

G. Popp, *Die Verwendung ultravioletten Lichtes bei der Untersuchung von Nahrungsmitteln*. Die Analysenquarzlampe ist ein wertvolles Hilfsmittel bei der Vorprüfung von Würsten, Milch, Margarine u. Butter, Ölen, Getreidemehlen, Eierteigwaren usw. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 52. 165—71. Konserven-Ind. 13. 426—28. Frankfurt a. M.)

GROSZFELD.

Heinrich Fincke, *Über die Begriffsbestimmung des Nährwertes bei Nahrungs- und Genußmitteln*. Bei jeder Nährwertangabe ist der Gehalt an verwertbaren Calorien u. an Eiweiß zu berücksichtigen. Gleichsetzung der Begriffe Nährwert u. Wärmewert

ist irreführend. Für die besonderen Fälle, in denen Nährwertangaben für den Gehalt an Calorien u. Eiweiß durch eine einfache, beide umfassende Zahl erwünscht sind, wird vorgeschlagen, diese wie folgt zu berechnen: *Nährwertzahl* = Calorien + g Eiweiß \times 10 in 100 g Nahrungsmittel. Bei graph. Darst. ist 1 g Eiweiß = 10 Cal. zu zeichnen, wobei man beide Werte voneinander unterscheidbar kennzeichnen soll. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 52. 65—78. Köln.)

GROSZFELD.

F. Härtel, *Vorschläge zur Ergänzung bezw. Abänderung der Leitsätze für die Beurteilung von Kakao und Kakaoerzeugnissen*. Besprechung der früheren u. Mitteilung der endgültigen Fassung der Leitsätze. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 52. 80—97. Leipzig.)

GROSZFELD.

A. Gronover und **E. Wohnlich**, *Die Anwendung der Federschen Verhältniszahl auf Dosenwürste*. Die Wasseraufnahmefähigkeit der Dosenwürste (vgl. Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 51. 137; C. 1926. I. 3509) ist von Art, Beschaffenheit u. Zubereitung der Würste, NaCl-Gehalt des Wurstgutes u. der Einbettungsfl., der Menge der letzteren, Art u. Feinheit der Zerkleinerung u. Mischung des Wurstgutes abhängig. In den Würsten vorher vorhandene mit Luft gefüllte Vacuolen können sich mit W. füllen. Je mehr der NaCl-Gehalt der Einbettungsfl. den der Wurst übersteigt, desto geringer ist die Wasseraufnahme. Natürliche Grenzen im NaCl-Gehalt sind durch den Geschmack gegeben. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 52. 53—60. Konserv.-Ind. 13. 439 bis 441. Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

GROSZFELD.

Brown Company, Berlin, New Hampshire, übert. von: **John Carleton Sherman**, Gorham, Maine, V. St. A., *Herstellung eines Nahrungsmittels*. Erdnüsse werden durch Auspressen entölt, worauf das Öl hydriert u. mit dem aus dem Rückstand hergestellten Erdnußmehl u. Milchpulver vermischt wird. (Can. P. 259 391 vom 24/3. 1925, ausg. 30/3. 1926.)

OELKER.

Rudolf Stauffer, Courtételle (Bern, Schweiz), *Bereitung von aktiven Kephir enthaltendem Gebäck*. Man setzt dem Teig Milch zu, in welcher die auf das Vorhandensein der Kephirbazillen zurückzuführende Gärung gerade begonnen hat, läßt ihn dann zwecks Gärung stehen u. verbackt ihn darauf. (Schwz. P. 115 303 vom 28/7. 1925, ausg. 16/6. 1926.)

OELKER.

Société d'Exploitation de Brevets & d'Applications Industrielles, Nancy, *Vorrichtung zum Prüfen von Mehlteigen*, bei welcher die zwischen zwei mit verschließbaren Öffnungen versehenen Platten angeordnete Teigprobe zu einer dünnen Scheibe gepreßt u. sodann durch Einleiten von Preßgas oder Preßluft in die von einer der Platten abgeschlossene Kammer aufgeblasen wird, bis die hierdurch entstehende Teigblase zerplatzt. Die von der Preßluft geleistete Arbeit wird aufgezeichnet, um den *Backwert* des Mehles zu bestimmen. (D. R. P. 434 997 Kl. 421 vom 24/1. 1925, ausg. 5/10. 1926. F. Prior. 4/2. 1924.)

MAL.

Rumford Chemical Works, Providence, Rhode Island, übert. von: **Augustus H. Fiske**, Warren, Rhode-Island, V. St. A., *Backhilfsmittel*, welches aus vegetabil. Stoffen, wie Mehl o. dgl. u. einem Nitrat (NaNO_3), event. in Mischung mit anderen Hefenahrungsmitteln, wie NH_4Cl , NaCl , CaSO_4 u. Phosphaten, besteht. (A. P. 1 599 563 vom 3/6. 1925, ausg. 14/9. 1926.)

OELKER.

Société Périgne & Cie., Frankreich (Seine), *Herstellung eines Pulvers aus Orangen- oder Citronenschalen*. Feine Citronen- oder Orangenschalenschnitte werden getrocknet, zu Pulver vermahlen, gesiebt u. dann mit 10% eines aromatisierenden Pulvers vermischt. (F. P. 609 822 vom 4/5. 1925, ausg. 25/8. 1926.)

OELKER.

Société Périgne & Cie., Frankreich (Seine), *Fruchtpasten aus Orangen oder Citronen*. Man bereitet einerseits eine Paste aus der Schale u. dem von Saft befreiten Fruchtfleisch u. andererseits eine ebensolche aus dem Saft u. dem Fruchtfleisch unter

Mitverwendung von Zucker. Beim Gebrauch werden beide Pasten miteinander vereinigt. (F. P. 609 846 vom 6/5. 1925 u. 609 823 vom 4/5. 1925, ausg. 25/8. 1926.) OEL.

Government and People of the United States, übert. von: **Raymond W. Bell**, Washington, Columbia, V. St. A., *Gewinnung von Proteinen und anderen Stoffen in löslicher Form aus Molken*. Milch wird von Fett u. Casein in üblicher Weise befreit. Hierauf wird die p_H der schwach sauren Molken durch Zusatz von NaOH auf ca. 7,0 eingestellt, die Fl. auf ca. 60° erwärmt u. alsdann bei einer unterhalb des Koagulierungs-punktes des *Lactalbumins* u. *Lactoglobulins* liegenden Temp. (72°) eingengt, bis die *Lactose* gerade auszukristallisieren beginnt. Bei 50° beträgt die Konz. der eingengten Molke 31° Bé bei einem Gehalt von 61% an festen Bestandteilen. Man kühlt alsdann auf 0° ab u. läßt über Nacht stehen. Der größte Teil der *Lactose* scheidet sich krystallin. ab u. wird so schnell wie möglich abfiltriert u. mit wenig k. W. gewaschen. Aus der Mutterlauge können weitere Mengen der *Lactose* durch nochmaliges Konzentrieren u. Krystallisieren abgeschieden werden. Das Filtrat wird durch Dialyse oder Elektrose von den Krystalloiden soweit als möglich befreit, die p_H durch Zugabe von Alkali auf ca. 7,3 gebracht u. die Albuminlg. vorsichtig entwässert. Das in W. ll. Pulver enthält die Hauptmenge der Proteino der ursprünglichen Molken, etwas Milchezucker u. anorgan. Salze, u. entspricht in manchen Eigenschaften dem *Eier-* u. *Serumalbumin*, an deren Stelle es Verwendung finden kann. (A. P. 1 600 161 vom 15/4. 1926, ausg. 14/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Campbell-Cooney Patents Co., Homer, übert. von: **Robert K. Cooney**, Homer, Michigan, V. St. A., *Behandlung von Sahne und Herstellung von Butter daraus*. Sahne von hohem Säuregehalt wird mittels Kalkwasser oder calcinierter Soda neutralisiert, dann auf Pasteurisiertemp. erhitzt u. im h. Zustande durch eine Zentrifuge geleitet, um die durch die Neutralisation gebildeten festen Teile zu entfernen. Zu der so behandelten Sahne gibt man eine mit einer Reinkultur von Milchsäurebakterien versetzte Magermilch, läßt einige Zeit säuern u. kirnt dann in üblicher Weise. Es wird eine Butter von großer Haltbarkeit u. gleichbleibendem Geschmack erhalten. (A. P. 1 599 649 vom 30/12. 1924 u. A. P. 1 599 650 vom 28/9. 1925, ausg. 14/9. 1926.) OEL.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

K. B. R., *Die Mischölfettsäuren und ihr Verseifungswert*. Mischölfettsäuren sind Gemenge mehrerer, der Ölraffination entstammender Fettsäuren. Je nach ihrem Gehalt an Cocos- oder Palmkernfettsäure schwankt ihre VZ. innerhalb weiter Grenzen. Hiernach richtet sich ihre Verwendbarkeit, über die einige Bemerkungen gemacht sind. (Seifensieder-Ztg. 53. 550—51.) HELLER.

W. Kind, *Waschmittel mit Wasserglas*. Einige mit Münch ausgeführte Verss. des Vf. zeigen, daß wasserglashaltige Soda ihre Beliebtheit dem Umstande verdankt, daß mit ihrer Hilfe die Enthärtung des W. am raschesten verläuft. Am wirksamsten ist Enterkrystall der Firma SCHMIDT-Döbeln, womit bei 40° in längstens 5 Min. 1,5 Härtegrade (nach 1/2 Stde. 0,5) erzielt werden. Ähnliche, etwas höhere Härtegrade lassen sich mit der äquivalenten Menge (2 g im Liter) Henko erzielen. Es beruht dies wohl auf B. von OH-Alkalität u. auf Adsorption durch die Kieselsäureflocken. Diese sind auch die Ursache dafür, daß Wasserglas Verfärbungen der Wäsche durch Rost u. Fe (aus den verwendeten Waschmitteln) hintanhält (B. eines komplexen Fe-Na-Silicates?). — Ein Nachteil des Wasserglases in Waschmitteln ist die Verkrustung der Wäsche durch Niederschläge. Es empfiehlt sich daher, für die ersten Spülbäder vorenthärtetes W. zu nehmen. — Vf. wendet sich gegen die Verwendung der Red.- u. der Methylenblauprobe zum Nachweis von durch Waschmittel gebildeter Oxycellulose, da manche natürliche Verunreinigungen der Faser reduzieren, ferner Kieselsäureabscheidungen adsorbieren. Dies beweisen die vom Vf. u. **Barz** ermittelten, in einer Tabelle zusammengestellten Methylenblauzahlen. Dagegen leidet die Festig-

keit merzerisierten Garnes unter Wasserglasbehandlung nicht wesentlich. Für deren sachgemäße Mitverwendung in der Wäscherei setzt sich Vf. ein unter Betonung der Ergebnisse der Praxis, die sich im Laboratoriumsvers. nur schwierig kontrollieren lassen. (Seifensieder-Ztg. 53. 603—05. 618—19. 633—34.) HELLER.

Karl Braungard, *Ein Wasserreinigungsmittel für Wäschereien*. Vf. berichtet über die Analyse eines „Wasserreinigungsmittels“, das sich als wasserhaltige Soda mit wenig Wasserglas erwies, u. warnt vor Geheimmitteln. (Chem.-Ztg. 50. 712. Charlottenburg.) JUNG.

W. Ismailski, *Materialien zur Methodik der Seifenanalyse*. (Vgl. S. 1350.) Die „Seifensäuren“, wie Vf. das „Gesamtfett“ bezeichnet, werden am besten nach der „Kuchenmethode“ bestimmt (durch Verschmelzen der Säuren aus 30 g Seife mit 25 g Paraffin u. 7,5 g Bienenwachs). Die *Harzsäuren* (Colophonium) bestimmt man nach WOLFF u. SCHOLZE (Chem.-Ztg. 38. 369. 382; C. 1914. I. 1610. 1710). (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 726—31.) BIKERMAN.

J. Davidsohn und **C. Streichhan**, *Beitrag zur Erkennung gehärteter Öle*. Die Erkennung mittels Ni-Nachweises durch Dimethylglyoxim ist unmöglich, wenn der Katalysator restlos aus dem Hartfett entfernt wurde. Alsdann ist, wie Verss. der Vf. zeigen, der Nachweis von GRÜN (Analyse der Fette u. Wachse, I, 371) verwendbar. Da er etwas umständlich ist, machten Vf. Verss., die Trennung der fl. u. festen Fettsäuren mittels A. vorzunehmen. Bisher konnte ein positives Ergebnis nicht erzielt werden. (Seifensieder-Ztg. 53. 551—53. Berlin-Schöneberg, Lab. Dr. DAVIDSOHN u. G. WEBER.) HELLER.

Erich Herrndorf, Berlin, *Vorrichtung zum Raffinieren von pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten*, bei welcher die für die Entsäuerung, das Waschen, Bleichen, die Dest. u. Ölkühlung erforderlichen Einrichtungen in einem App. eingebaut sind, gek. durch die Anordnung von sich gegenüberstehend am Umfange des unteren Teiles des App. angebrachten Düsen, die während des Neutralisierens (Entsäuern, Waschen u. Bleichen) so weit aus dem Apparattinnen zurückgeschraubt werden, daß die Apparätwände vollkommen glatte Flächen bilden, während sie für das Durchblasen von überhitztem Dampf vorgeschraubt werden, so daß eine außerordentlich feine Verteilung von Dampf oder Luft erfolgt. (D. R. P. 434 568 Kl. 23a vom 23/9. 1924, ausg. 28/9. 1926.) OELKER.

Ernst Heinrich Zollinger, Zürich, *Darstellung von hochviscosen Ölen*. (D. R. P. 433 856 Kl. 23c vom 13/4. 1924, ausg. 14/9. 1926. Schwz. Prior. 30/4. 1923. — C. 1924. II. 1988.) OELKER.

General Petroleum Corporation, Los Angeles, Calif., übert. von: **Paul W. Prutzman** und **Paul D. Barton**, Los Angeles, *Herstellung einer zur Reinigung von Ölen dienenden Emulsion*. Eine durch Behandeln von Bleicherden mit W. erhaltene plast. M. u. eine gleiche Menge Öl werden, nachdem beide für sich erhitzt sind, miteinander vereinigt u. durch Einleiten von Dampf gemischt u. emulgiert. Es wird eine beständige, lager- u. transportfähige Emulsion erhalten, welche die plast. M. als äußere u. das Öl als innere Phase enthält. (A. P. 1 599 715 vom 25/6. 1925, ausg. 14/9. 1926.) OELKER.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Deutschland, *Emulgierungsmittel*. Zum Emulgieren von Fetten, Ölen, Wachsen, KW-stoffen usw. werden gelatinebildende Körper, wie Leim, Gummi arabicum usw. in Gemeinschaft mit bekannten Emulgierungsmitteln (Seifen, Sulfosäuren usw.) verwendet. Es werden sehr beständige Emulsionen erhalten. (F. P. 608 302 vom 22/12. 1925, ausg. 24/7. 1926. D. Prior. 18/9. 1925.) OELKER.

Sigismund Robertson, Berlin-Wilmersdorf, *Geruchsverbesserung von Ölen und Fetten*, insbesondere Tran- u. Fischölen, dad. gek., daß man die Öle u. Fette bei Ggw.

von flüchtigen Alkalien oder organ. Basen, wie NH_3 , Pyridin, Anilin, Naphthylamin u. Terpentinöl oder Bzl., dessen Homologen u. Cl-Derivv., so lange mit sd. W. behandelt, bis die überdestillierenden Wasserdämpfe vollkommen geruchlos sind. — Die erhaltenen Prodd. können auf Seifen verarbeitet werden, deren Geruch nicht mehr an Tran erinnert. (D. R. P. 415 796 Kl. 23a vom 30/5. 1923, ausg. 17/9. 1926.)

OELKER.

G. C. H. Miller, London, *Herstellung von Gegenständen aus vulkanisierten Ölen*. Man bringt das Gemisch von Öl u. Schwefelchlorid, zweckmäßig unter Ausschluß von Luft in die Form u. formt unter hohem Druck, dem Gemisch kann man vorteilhaft ein indifferentes Verdünnungsmittel zusetzen. Zur Herst. von *Buchdruckwalzen* vermischt man ungesätt. Öle, wie Arachisöl, Ricinusöl, Rapsöl, mit MgO u. Schwefelchlorid, einem hochsd. KW-stoff, wie Paraffin, Pigmentfarben, wie Ruß, legt die Mischung um die Achse u. formt unter hohem Druck. (E. P. 253 199 vom 12/3. 1925, ausg. 8/7. 1926.)

FRANZ.

C. E. Rost & Co., Dresden, *Vorrichtung zum Trocknen von Seifenmassen* mit Hilfe von Walzwerken u. Förderbändern, dad. gek., daß die Förderbänder zwischen einem geheizten Walzwerk u. einem anderen in seiner Temp. abgestimmten Walzwerk angeordnet sind. Es wird eine große Ausbreitungsfläche geschaffen, auf der eine starke Wasserverdunstung u. eine wirksame Trocknung der Seife erfolgt. (D. R. P. 409 129 Kl. 23f vom 23/3. 1924, ausg. 31/1. 1925.)

OELKER.

Edmund Weidner, Berlin, *Seifenstück* mit durchgehenden Kanälen oder Löchern, die durch andere Stoffe ausgefüllt sind, dad. gek., daß die Füllmasse Duftstoffe enthält u. aus Stearinkrem, Fetten, Wachsen o. dgl. derart zusammengesetzt ist, daß die Duftstoffe beim Lagern nicht zers. werden. (D. R. P. 434 796 Kl. 23e vom 9/3. 1924, ausg. 2/10. 1926.)

OELKER.

Allgemeine Gesellschaft für chemische Industrie m. b. H., Berlin-Schöneberg, *Zerlegung der natürlichen Fette und Öle* in die Glyceride stark ungesätt. u. in die Glyceride gesätt. bezw. nur mäßig gesätt. Säuren, wie z. B. der Ölsäure, auf dem Wege der Extraktion mittels geeigneter Lösungsm., wie z. B. der SO_2 . Das Verf., bei dem man der SO_2 auch organ. Lösungsm. zusetzen kann, läßt sich auch auf die aus den Fetten u. Ölen durch Verseifen erhaltenen Gemische organ. Fettsäuren anwenden. (D. R. P. 434 794 Kl. 23a vom 14/3. 1924, ausg. 2/10. 1926.)

OELKER.

Continental Akt.-Ges. für Chemie, Berlin, *Destillationsblase für Fettsäuredestillation*. Die mit Helm versehene, aus säurebeständigem Fe hergestellte Blase ist dad. gek., daß die Trockendampfzuführung ins Innere der Blase u. das Pechabdruckrohr in die Wandung des Kessels eingegossen bezw. an der Wandung angegossen sind u. im Innern des Kessels sich eine das Übersäumen verhindernde, horizontal angeordnete Scheibe befindet. Die Blase u. der Helm, sowie die im Innern derselben befindlichen Teile sind emailliert. (D. R. P. 434 219 Kl. 23d vom 4/2. 1926, ausg. 17/9. 1926.)

OELKER.

Chemische Fabrik Dr. H. Noerdlinger Akt.-Ges., Flörsheim a. M., *Abscheidung fester harzähnlicher Körper und öligter Fettsäuren aus Tallöl*, dad. gek., daß man das Tallöl in solchen Lösungsm., die von konz. H_2SO_4 nicht angegriffen werden, auflöst, diese Lsgg. mit konz. H_2SO_4 , erforderlichenfalls unter Erwärmen, behandelt u. das ausgeschiedene Harz von der darüberstehenden Lsg. trennt, aus der die öligen Fettsäuren isoliert werden. Als Lösungsm. kommen z. B. Mineralöle in Betracht. (D. R. P. 434 924 Kl. 12o vom 15/3. 1924, ausg. 5/10. 1926.)

OELKER.

Société anonyme des Établissements Rocca, Tassy & de Roux, Frankreich (Bouches-du-Rhône), *Entfernen von freien Fettsäuren aus fetthaltigen Substanzen*. Man extrahiert die Fette zunächst mittels einer Mischung von Aceton u. W., wodurch den Substanzen der größte Teil der Fettsäuren entzogen wird. Danach unterwirft

man sie den üblichen Extraktions- bzw. Preßverfahren. (F. P. 609 842 vom 5/5. 1925, ausg. 25/8. 1926.) OELKER.

Raymond Vidal, Frankreich (Seine), *Reinigungsmittel*. Den im Hauptpat. u. im ersten Zusatzpat. 29 885 (C. 1926. I. 2752) beschriebenen Präparaten werden wss. Lsgg. von Alkalihypochloriten zugesetzt, wodurch ihre Löslichkeit in W. verbessert wird. (F. P. 30 537 vom 1/10. 1924, ausg. 19/7. 1926. Zus. zu F. P. 577 389; C. 1925. I. 1660.) OELKER.

Lucien Garnot, Frankreich, *Reinigungsmittel* bestehend aus einem Gemisch von Benzinoform (CCl₄) u. einem Gemenge von A. u. KW-stoffen (Carburant national) u. gegebenenfalls mit einem Parfüm. (F. P. 30 626 vom 27/10. 1924, ausg. 20/7. 1926. Zus. zu F. P. 597 163; C. 1926. I. 1326.) KAUSCH.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

P. Tschekin, *Zur Frage der Verkokung von Kiselowerkohle auf dem Ural*. Es wurde durch Verss. gezeigt, daß die minderwertige Kiselower-Kohle dennoch nach mechan. Anreicherung einen metallurg. Koks zu liefern vermag. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 747—50.) BIKERMAN.

Neumann, *Neue Untersuchungen über die Lagerung von Kohle*. Vf. berichtet von Verss. des S. W. PARR über Oxydierbarkeit der Kohle durch Luft bei verschiedenen Temp. Die Ergebnisse werden in Schaubildern zusammengestellt u. Vorschriften für zweckmäßige Lagerung der Kohle daraus abgeleitet. (Die Wärme 49. 642—44. Berlin.) NEIDHARDT.

A. Spilker und **K. Zerbe**, *Beitrag zur Kenntnis der chemischen Vorgänge bei der Hydrierung der Kohle nach Bergius*. Vff. unterwerfen zum Studium der chem. Vorgänge bei der Berginisierung von Steinkohle reine Bestandteile des Steinkohlenteeres unter den für Steinkohle üblichen Bedingungen der Berginisierung. Eine Rk. tritt nur bei einer für die betreffende Verb. durch den Druck gegebenen Temp. (Grenztemp.), bei der der Molekülverband sich zu lockern beginnt, ein. Die in zwei Richtungen verlaufende Rk. führt einmal unter H₂-Anlagerung an die arom. Bindungen zu hydroaromat. Verb.; andererseits tritt auch Zerfall des Mol. ein, dessen Spaltstücke teilweise hydriert werden. Durch Überschreiten der Grenztemp. erhält man mehr Spaltstücke; die Hydrierung verschwindet jedoch nicht ganz. Durch bestimmte Katalysatoren kann man die Grenztemp. herunterdrücken; es werden dadurch beide Rkk. beschleunigt. *Naphthalin* (Grenztemp. ca. 460° bei 100 at) gibt mit u. ohne Zusatz von AlCl₃ eine beträchtliche Menge fl. Verb., unter denen *Tetralin* vorherrscht. — *Anthracen* (Grenztemp. ca. 450° bei 75—80 at) läßt sich vollständig in fl. Verb. überführen. In diesen sind zum größten Teil Hydrierungsprodd. des Anthracens, die sich durch Dehydrogenisation in dieses zurückverwandeln lassen, enthalten. — *Phenanthren* geht unter den gleichen Bedingungen wie Anthracen zu etwa 30% in fl. Prodd. über. In der Hauptsache liegen in ihnen wohl hydrierte Phenanthrene vor. — *Acenaphthen* (Grenztemp. ca. 450° bei 74 at) geht zu 90%, *Fluoren* (Grenztemp. 465°) zu 30% in fl. Verb. über, in denen auch zum größten Teil Hydrierungsprodd. der KW-stoffe vorliegen. — *Carbazol* zeigt bei 470° u. 280 at keine Rk. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1138—43. Duisburg-Meiderich, Bergin-Lab.) RAECKE.

A. Ssiwolobow, *Darstellungsversuche von Blausäure in der Moskauer städtischen Gasanstalt in den Jahren 1915—1922*. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 755—57.) BKM.

Franz Fischer und **Paul Dilthey**, *Über die Auswaschung der Kohlensäure aus industriellen Gasen bei gewöhnlichem Druck*. In Vorvers. wurde festgestellt, wie schnell eine bestimmte Wassermenge durch CO₂ gesätt. wird, u. andererseits, wie schnell u. weitgehend man dem W. die CO₂ durch Anwendung von Vakuum oder Durchlüftung wieder entziehen kann, um es von neuem für die Absorption von CO₂ brauchbar zu machen. Durch Vakuum läßt sich die CO₂ nur ziemlich langsam aus dem W. entfernen;

mit Luft allein läßt sich auch ohne Druckverminderung ein günstiger Effekt erzielen. Die Löslichkeit für CO₂ in 20%ig. K-Acetatlg. ist mehr als doppelt so groß wie in Leitungswasser; der Entlüftungsvers. zeigte jedoch, daß die CO₂ durch eine solche Lsg. weit stärker als durch W. festgehalten wird, wahrscheinlich durch chem. Bindung infolge Hydrolyse des K-Acetats. — Die Möglichkeit einer genügenden CO₂-Absorption durch W. scheint auch dann garantiert zu sein, wenn der Partialdruck der CO₂ wesentlich unter einer Atmosphäre lag. — Die Hauptverss. wurden mit einem Gas aus 80% Wassergas u. 20% CO₂ ausgeführt. Unterss. des Einflusses der Gas-, Luft- u. Wassergeschwindigkeit ergaben als optimales Verhältnis für den Waschprozeß das Verhältnis von Gas: Luft: W. wie 1: 10: 2. — Da die Herauslösung der CO₂ nicht allein eine Funktion von den Konz. im Washwasser, die durch das Verhältnis von Gas: Luft: W. bedingt werden, sondern ebenfalls von der Berührungsdauer des Gases mit der Fl. ist, wurde diese u. damit der für einen bestimmten Wascheffekt erforderliche Raum ermittelt. Will man bei gleichem Wascheffekt den Gasdurchsatz steigern, so ist dies nur durch Vergrößerung von Querschnitt oder Höhe des Turmes möglich. — Erniedrigung der Temp. wirkt günstig, Erhöhung ungünstig auf den Waschprozeß. — Durch Ersatz der Koksfüllung durch Raschigringfüllung wurden die Resultate nicht verbessert. — Der Kraftbedarf für die Förderung des W. läßt das Verf. nicht als unwirtschaftlich erscheinen; der Platzbedarf erscheint reichlich groß. (Brennstoffchemie 7. 277—82. Mülheim-Ruhr, K.-W.-I. f. Kohlenforsch.)

BUSCH.

G. Stadnikow und N. Proskurnina, *Zur Abgrenzung der Begriffe Steinkohle, Braunkohle und Torf*. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 739—41. — C. 1926. II. 958.) BKM.

S. Salm, *Betriebsverfahren solcher Schmiermittel, die im Kleinbetriebe herzustellen sind*. Rezepte. (Ölmarkt 8. 189—90. 201—03.)

JUNG.

Max Bottler, *Über Carbolineum*. Kurze Angabe von Vorschriften zur Herst. u. der Eigenschaften des Carbolineums, das gewöhnlich aus Anthracenölen (Kp. über 270°) besteht, dem eine bestimmte Menge Buchenholzteer zugesetzt ist, u. als Anstrich- u. Holzimprägniermittel benutzt wird. (Metallbörse 16. 2185—86. Würzburg.)

BEH.

S. de Waard, *Die niederländischen Normalien für die Bestimmung flüchtiger Bestandteile in Kohlen*. Um bei der Best. des Flüchtigkeitsgehaltes der Kohlen vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, sind vom niederländ. Reichsinstitut für Brennstoff-Ökonomie Vorschriften ausgearbeitet worden, die sich auf Art u. Größe des Verbrennungstiegels u. die genaue Festlegung des Arbeitsganges beziehen. (Feuerungstechnik 14. 275—78. Haag.)

NEIDHARDT.

Georg Plochmann, Teplitz-Schönau, Tschechoslov., *Herstellung von Brennstoffbriketten*. Braunkohlen von holziger Struktur werden getrocknet, darauf mit Dämpfen oder Gasen behandelt, welche durch Dest. bitumen- u. kohlenstoffhaltiger Substanzen erhalten werden u. schließlich in Brikettform gepreßt. (A. P. 1 600 065 vom 7/7. 1925, ausg. 14/9. 1926. Tschechoslov. Prior. 2/5. 1925.)

OELKER.

Léon Hoyois, Belgien, *Waschen von Kohlen, Mineralien u. dgl.* Die zu waschende M. wird in 2 Teile geteilt, z. B. in reine u. steinhaltige Kohle, u. dann gewaschen. (F. P. 608 706 vom 24/11. 1925, ausg. 2/8. 1926. Belg. Prior. 9/11. 1925.)

KAUSCH.

Arthur Marinus Struben, England, *Behandlung kohlehaltiger Stoffe*. Man destilliert die Stoffe (z. B. bituminöse Schiefer) u. unterwirft sie dabei der Einw. eines Hilfsstoffes, der einen höheren Kp. als die erzielbaren Prodd. aufweist (Öl, Wachs). (F. P. 609 869 vom 22/1. 1926, ausg. 25/8. 1926. E. Prior. 26/1. 1925.)

KAUSCH.

Albert Breisig, Wien, *Vollkommene Vergasung von bituminösem Brennstoff*. Die vollkommene Vergasung bituminöser Brennstoffe in einem abwechselnd geblasenen u. arbeitenden Wassergasgenerator wird dad. erhalten, daß man das Material in einer Destillationszone destilliert, abwechselnd Luft einbläst u. Dampf zuführt. Dann wird ein Gemisch der Gase der Blaseperiode u. der Destillationsperiode durch die Destillations-

zone geleitet. (A. P. 1 598 473 vom 25/9. 1922, ausg. 31/8. 1926. Oc. Prior. 25/5. 1921.) KAUSCH.

Thyssen & Co. Akt.-Ges., Mülheim, Ruhr (Erfinder: **Richard Truschka**, Mülheim a. d. Ruhr), *Einrichtung zum Betrieb von Staubabscheidern für Schwelgase*, bei denen das Gas zum Zwecke der Staubabscheidung durch eine aus Koks oder einem gleichartig wirkenden Stoff bestehende, in den Staubabscheider eingebrachte Filtermasse hindurchstreicht, die zwecks Verhütung jeglicher Kondensation von Teerdämpfen einer stetigen Beheizung ausgesetzt ist, dad. gek., daß zur Verhütung der B. explosibler Gasgemische im Staubabscheider als Heizquellen offene oder eingekapselte elektr. Heizwiderstände oder mit fl. Metall oder hochsd. Öl gefüllte Hohlkammern, die in der Wand des die Filtermasse aufnehmenden Gehäuses liegen, angeordnet sind. (D. R. P. 434 352 Kl. 26d vom 1/6. 1924, ausg. 23/9. 1926.) OELKER.

Walter William Strafford, Hampton-on-Thames und **Samuel Pick**, London, *Herstellung eines koksähnlichen festen Brennstoffes*. (D. R. P. 433 986 Kl. 10a vom 20/4. 1924, ausg. 13/9. 1926. — C. 1925. I. 2202.) OELKER.

Sam Edward Spencer, Elland, Engl., *Rost für Gasreiniger*, 1. dad. gek., daß er sich aus zwei Reihen von Roststäben zusammensetzt u. die Roststäbe in jeder Reihe zu Paaren angeordnet werden, derart, daß der Abstand zwischen zwei gepaarten Roststäben ein anderer ist als der Abstand zwischen je zwei Roststabpaaren u. die Roststäbe der einen Reihe zu der der anderen Reihe versetzt liegen, wobei die Roststäbe auf entgegengesetzten Seiten zweier Rücken an Rücken gelegten Tragleisten oder auch zu beiden Seiten einer einzigen Tragleiste befestigt sind. — 2. dad. gek., daß die gegenseitige Verschiebung der beiden Roststabreihen bzw. der Rücken an Rücken gelegten Tragleisten dad. verhindert wird, daß die eine Tragleiste mit irgendeiner Vorr., z. B. einem Dübel, in die andere Tragleiste eingehängt ist. — 3. dad. gek., daß die Roststäbe in Aussparungen der Tragleisten gelagert, mit Nägeln o. dgl. befestigt sind u. zwischen Tragleiste u. Roststab jeweils etwas Pech eingelegt ist. — 4. dad. gek., daß die Roststäbe rhomb. Querschnitt besitzen. — 5. dad. gek., daß die Roststäbe rechteckigen Querschnitt besitzen u. an den Lagerstellen mit Auskühlungen versehen sind. — 6. dad. gek., daß die Roststäbe mit einem Dübel auf den Tragleisten festgelegt sind u. der Dübel mit einem in den Roststab u. zugleich durch den Dübel hindurchgeschlagenen Nagel gesichert ist. (D. R. P. 434 827 Kl. 12e vom 2/10. 1925, ausg. 4/10. 1926. E. Prior. 22/10. 1924.) KAUSCH.

Koppers Co., V. St. A., *Entfernung von Schwefelwasserstoff und anderen Verunreinigungen aus Gasen*. Man verwendet als Waschmittel eine auf wenigstens 30° gehaltene alkal. Fl., zu der eine feste Fe-Verb. (Fe₂O₃) in fein zerteiltem Zustande (sie muß durch ein Sieb von 80 Maschen auf den qcm hindurchgehen) hinzugesetzt wird. (F. P. 609 556 vom 25/5. 1925, ausg. 17/8. 1926. E. Prior. 9/4. 1925.) KAUSCH.

William W. Odell, Minneapolis, Minnesota, *Erzeugung von Gas und Verkohlungsapparat*. Fester Brennstoff wird kontinuierlich durch eine begrenzte Verbrennungszone geleitet, darin angezündet u. durch einen Luftstrom brennend erhalten. (A. P. 1 598 217 vom 17/12. 1923, ausg. 31/8. 1926.) KAUSCH.

Ernest Salisbury Suffern, V. St. A., *Gaserzeugung*. Man schleudert Brennstoff u. Luft in eine Verbrennungskammer in solcher Menge, daß das erzeugte Gasvolumen u. seine lebendige Kraft genügen, das Absetzen von Anteilen in der Verbrennungskammer zu verhindern. (F. P. 609 652 vom 11/1. 1926, ausg. 19/8. 1926, E. Prior. 12/1. 1925.) KAUSCH.

Ernest Salisbury Suffern, V. St. A., *Gaserzeugung*. Ein Gemisch von Brennstoff u. Luft wird kontinuierlich in einen Gaserzeuger eingepulst, in dessen Heizzone eine solche Temp. herrscht, daß sie die Rk. des Brennstoffs bestimmt, die Bewegung des Gemisches durch den Gaserzeuger u. die Rückkehr des Gemisches zu der Einfuhrstelle bewirkt. (F. P. 609 657 vom 12/1. 1926, ausg. 19/8. 1926. E. P. 23/1. 1925.) KAU.

Combustion Rationnelle, Frankreich, *Wassergas*. Bei der Zers. von Wasserdampf mit geeigneten Brennstoffpulvern bei hoher Temp. bringt man diese Stoffe auf solche Temp. mittels einer an O₂ reichen Luft oder O₂. (F. P. 609 340 vom 23/4. 1925, ausg. 12/8. 1926.) KAUSCH.

L'Air Liquide (Société anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude), Paris, *Entfernung des restlichen Kohlenoxyds und gegebenenfalls des restlichen Methans aus dem durch teilweise Verflüssigung des Wasser-, Leucht- und Koks-ofengases o. dgl. erhaltenen Wasserstoff*. Im Falle, daß der H₂ zur NH₃-Synthese bestimmt ist, wird der fl. N₂ durch fl. Luft ersetzt, deren O₂-Gehalt vor der Katalyse durch Reinigungsapp. entfernt wird. (F. P. 30 781 vom 9/4. 1925, ausg. 23/8. 1926. Zus. zu F. P. 597 141; C. 1926. I. 1267.) KAUSCH.

National Pigments and Chemical Co., V. St. A., *Anwendung von mit Schlamm beladener Flüssigkeit bei Petroleum- oder Gasbrunnen*. Man stellt mit Ba-Salzen, Fe₂O₃ oder PbO einen Schlamm her oder fügt diese Stoffe einem leichten Tonschlamm zu u. verwendet diesen beim Bohren oder Kontrollieren der Öl- oder Gasquellen. (F. P. 610 800 vom 10/2. 1926, ausg. 13/9. 1926.) KAUSCH.

Doherty Research Co., übert. von: **Henry L. Doherty**, New York, *Öldestillation*. Man läßt das Öl (Mineralöl) unter Druck durch einen Erhitzer strömen, trennt die Dämpfe von dem Öl, u. führt die Dämpfe u. das Öl durch eine Crackkammer. (A. P. 1 597 674 vom 22/11. 1922, ausg. 31/8. 1926.) KAUSCH.

Sinclair Refining Co., übert. von: **Eugene C. Herthel**, Chicago, *Cracken von Kohlenwasserstoffen*. Man unterwirft die zu trocknende Ölmenge der Dest. unter Überdruck u. bei der Cracktemp., hält diese Temp. während der Hauptzeit des Verf. aufrecht u. verdampft dann unter unvermindertem Druck. Während des Verf. zieht man eine größere Menge des Pech enthaltenden Öles ab u. setzt dieses Öl frischem, zu crackendem Öl zu. (A. P. 1 598 136 vom 12/7. 1922, ausg. 31/8. 1926.) KAUSCH.

Braunkohlen-Produkte-A.-G., Deutschland, *Herstellung von viscosen Ölen aus Crackdestillaten*. Man behandelt die Crackdestillate mit wasserfreiem AlCl₃ bei Temp., welche 100° nicht überschreiten. (F. P. 608 425 vom 28/12. 1925, ausg. 27/7. 1926.) OELKER.

Thomas E. Scofield, Kansas City, übert. von: **Alfred Oberle**, Oak Park, Illinois, *Gewinnung von Leichtölen aus Rückständen*. Man unterwirft die teerigen Rückstände, welche z. B. bei der destruktiven Dest. von KW-stoffölen erhalten werden, der Dest., leitet die entwickelten Dämpfe durch eine aktivierte Petroleumkohle, von welcher alle teerigen u. sonstigen Verunreinigungen zurückgehalten werden, u. kondensiert alsdann die Dämpfe. Die Petroleumkohle wird durch Erhitzen mit Dampf wieder brauchbar gemacht. (A. P. 1 599 429 vom 14/4. 1924, ausg. 14/9. 1926.) OEL.

Henri Hernu, Frankreich, *Zersetzung von Schwerölen*. Man läßt alle festen, fl. oder gasförmigen KW-stoffe in die Reduktionszone eines Vergasers, der in Betrieb ist, in Ggw. von glühender Kohle einströmen, woselbst sich CO u. H₂ in statu nascendi sich befinden. Hierbei bilden sich leichte u. schwere Öle, die z. T. in CO u. H₂ zers. werden, in Ggw. von überschüssigem Wasserdampf u. CO₂ u. ein Gemisch von permanenten Gasen für Motoren bilden. (F. P. 608 332 vom 23/12. 1925, ausg. 24/7. 1926.) KAUSCH.

Herman Reinhold, Omaha, Nebraska, *Mittel zum Bleichen, Entschwefeln und Filtrieren von Mineralölen*, welches aus einem kolloidalen Natrium-Aluminiumsilicat (Bentonit) u. Natriumhypochlorit besteht. (A. P. 1 600 845 vom 15/8. 1925, ausg. 21/9. 1926.) OELKER.

Jules Demant, Frankreich (Pas-de-Calais), *Reinigung von Kohlenwasserstoffen*. Das Verf. des Hauptpat. wird auf schwere Teeröle, Schieferöle u. auf über 200° sd. Mineralöle angewendet. Man erhält sehr reine Öle, welche sich unter dem Einfluß

von Hitze oder anderer Agentien nicht mehr polymerisieren. (F. P. 30 617 vom 12/6. 1925, ausg. 20/7. 1926. Zus. zu F. P. 530 490; C. 1924. I. 2045.) OELKER.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich (Seine), *Behandlung von Isolierölen*. Man versetzt die Öle, um ihnen W. u. Säuren zu entziehen, mit Oxydationsprodd. der Cellulose, überläßt sie einige Tage der Ruhe u. unterwirft sie darauf der Vakuumfiltration. (F. P. 610 224 vom 29/1. 1926, ausg. 1/9. 1926. A. Prior. 2/2. 1925.) OELKER.

Braunkohlen-Produkte-A.-G., Deutschland, *Kontinuierliche Spaltung von bituminösen Stoffen*. Man vermischt die Ausgangsstoffe, z. B. Lignit, mit fl. KW-stoffen u. pumpt den entstandenen Brei kontinuierlich durch über 300° erhitzte Druckgefäße. (F. P. 608 422 vom 28/12. 1925, ausg. 27/7. 1926.) OELKER.

Emile Paul Dumanois, Frankreich (Seine), *Motortreibmittel*, welches aus einer Mischung von Leuchtpetroleum, schweren KW-stoffen, Bzn. u. einem Antiklopfmittel, z. B. Tetraäthylblei, zusammengesetzt ist. Die Menge des Leuchtpetroleums u. der schweren KW-stoffe soll wenigstens 20% der Mischung betragen. (F. P. 609 336 vom 23/4. 1925, ausg. 12/8. 1926.) OELKER.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Lothar Wöhler und J. F. Roth, *Die explosiven Eigenschaften der Blausäure*, I. u. II. Mitt. Die HCN ist nach ihrem Energiegehalt ein Explosivstoff. Sie läßt sich durch starke Initialzündung zur Explosion unter Kohleabscheidung bringen. Auch gewöhnliches Hg(II)-Cyanid erwies sich als explosiv. Das explosive Verh. der HCN wird durch Vorpolymerisation infolge alkal. Behandlung begünstigt. Die Explosivität wird ebenso wie die Polymerisation gehindert durch Zusätze wie Chlorkohlensäureester, besonders durch Aufsaugen in „Diagrieß.“ Durch genügend hohen Zusatz kann die Explosivität aufgehoben werden. Die Beobachtungen ENKLAARS (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 889; C. 1926. I. 1798) über die Existenz zweier Modifikationen der HCN wurden bestätigt. Frisch durch Fällung hergestelltes AgCN verhält sich anders als gealtertes käufliches. Die aus AgCN oder Hg(CN)₂ u. H₂S gewonnene HCN enthält nur wenig von der Modifikation, die das niedriger schmelzende Oxycyanid erzeugt. Acetonitril erwies sich als nicht explosiv, sehr stark dagegen Methylisocyanid. Vf. nehmen daher an, daß der unbeständigen Modifikation mit dem niedriger schmelzenden Methylquecksilbercyanid CH₃HgCN, F. 57—65°, die Isonitrilformel zukommt C≡NH, der beständigen dagegen mit dem höher schmelzenden CH₃HgCN, F. 92—94° (aus frisch gefälltem AgCN u. Methyljodid), die Formel H—C≡N, oder nach ENKLAAR ein Mittelding der beiden Formulierungen. (Chem.-Ztg. 50. 761—63. 781—82.) JUNG.

Henri Muraour, *Über die Gesetze der Verbrennung kolloidaler Sprengpulver*. (II. vgl. S. 2259.) Vf. gibt die Berechnung der Werte K₁ u. K₂ aus den mit den früher gekennzeichneten Pulvern erhaltenen Druck-Zeit-Kurven. Es wird gezeigt, daß die Verbrennungsgesetze von den Explosionstempp. unabhängig sind. K₁ zeigt eine leichte Veränderung mit der Ladungsdichte, so daß K₁ u. K₂ zur exakten Best. aus zwei Vers. gemittelt werden müssen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1115—19.) LE.

W. Cullen und I. H. Ronaldson, *Der Gebrauch von Sprengstoffen im Bergwerk*. Tabellar. Zusammenstellung über Wirkung von Sprengstoffen, insbesondere Dynamiten beim Schachtabteufen u. Vortrieb im Bergwerk unter Verwendung elektrischer Verzögerungszünder. (Journ. Chem. Metallurg. Mining. Soc. South Africa 26. 285—99.) KAST.