

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II.

Nr. 23.

8. Dezember.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Christoph Schwantke, *Die Formelbildung im anorganischen Chemieunterricht bei Benutzung der Reaktionsschemata der Elemente.* Aus der Erkenntnis, daß alle Atombindung durch Elektronenwanderung im Bereich der äußersten Schalen zustande kommt, folgt, daß bei Oxydations- u. damit verbundenen Reduktionsvorgängen die Prodd. aus Teilchenzahl u. Wertigkeitsänderung für den oxydierten u. den reduzierten Stoff einander gleich sind. Vf. will diesen „Momentensatz“ im chem. Unterricht möglichst frühzeitig aufstellen u. ihn weitgehend bei der Aufstellung der Reaktionsgleichungen verwenden. In welcher Weise dies geschehen kann, wird an einer Anzahl von Vorgängen gezeigt, an denen heterogene Verbb. beteiligt sind. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 39. 25—29.) BÖTTGER.

Christoph Schwantke, *Die Bildung chemischer Formeln beim Übergang von homöopolarer in heteropolare Bindung und umgekehrt.* Vf. zeigt, daß die Erörterungen, die er früher (vorst. Ref.) über die Anwendung des „Momentensatzes“ zur Erleichterung der Gleichungsbildung für heteropolare Verbb. angestellt hat, sich auf homöopolare übertragen lassen u. teilt ein Verf. zur Unterscheidung der beiden Bindungsarten beim Schreiben der Strukturformeln mit. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 39. 226—37. Berlin-Pankow.) BÖTTGER.

W. Świątosławski, *Über das Valenzproblem im Lichte der modernen Theorien.* Vortrag. (Roczniki Chemji 6. 1—14. 1926.) SCHÖNFELD.

Z. Wojnicz-Sianożęcki, *Die Phasenregel und ihre Begründung.* Theoret. Betrachtungen, die im Original eingesehen werden müssen. (Roczniki Chemji 4. 342—52. 1924. Warschau, Freie Univ.) SCHÖNFELD.

J. Zawidzki, *Beitrag zur Kinetik chemischer Reaktionen.* I. u. II. Mitt. I. *Über die Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung von Chloroxyd.* Vf. zeigt, daß das Zeitgesetz der von HINSHELWOOD u. PRICHARD (Journ. Chem. Soc. London 123. 2730; C. 1924. I. 530) studierten therm. Zers. des Chloroxyds durch die Geschwindigkeitsgleichung $dx'/dt = K_2 \sqrt{a \cdot \sqrt{x'}} \cdot (1 - x')$ zum Ausdruck gebracht wird. Zur Erklärung dieses Zeitgesetzes nimmt er an, daß außer der sehr langsam verlaufenden ($v = 0$) prim. Rk. $\text{Cl}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{O}''$ noch folgende 3 Folgerkk.: $2 \text{O}'' \rightleftharpoons \text{—O—O—}$ ($v_2 = \infty$), $\text{—O—O—} \rightleftharpoons \text{O=O}$ ($v_3 = 0$) u. $\text{Cl}_2\text{O} + \text{O}'' \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{—O—O—}$ ($v_4 = \text{C}$) in Betracht kommen, von denen letztere diejenige ist, die experimentell gemessen wird.

II. *Über die Geschwindigkeit der Nitrierung von Phenol.* Die Nitrierungsgeschwindigkeit des Phenols in alkoh. Lsg. wird durch die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x)(c+x)$$

wiedergegeben. ($a-x$), ($b-x$) u. ($c+x$) bedeuten die zur Zeit t vorhandenen Konz. des Phenols, der HNO_3 u. der entstehenden HNO_2 . (Roczniki Chemji 5. 504 bis 510. 1925. Warschau, Anorg.-Chem. Inst.) SCHÖNFELD.

J. Zawidzki, *Beitrag zur Kinetik chemischer Reaktionen.* III. *Über die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Acetylcitronensäure.* (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. zeigt, daß die von RATH (LIEBIGS Ann. 358. 98; C. 1908. I. 717) studierte Hydrolyse der

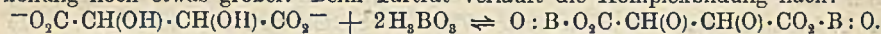
Acetylcitronensäure nach der Geschwindigkeitsgleichung hemimolekularer Rkk.: $\frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{\sqrt{a}} \cdot \sqrt{1-x}$ verläuft, daß also in wss. Lsgg. nur die Anionen der Acetylcitronensäure in einem schnellen Tempo dem Hydrolyseprozeß unterliegen. Mittelwert der Geschwindigkeitskonstante k_2 bei $50^\circ = 0,00221$. (Roczniki Chemji 5. 511—514. 1925. Warschau, Polyt.) SCHÖNFELD.

I. M. Kolthoff, *Die Komplexzerfallskonstanten der Verbindungen der Borsäure mit Salzen einiger organischer Oxysäuren*. Anorgan. Salze u. Salze von organ. Nichtoxysäuren beeinflussen die Löslichkeit der Borsäure, ohne Andeutung für einen Zusammenhang zwischen diesem Einfluß u. einer etwaigen Komplexbildung. Organ. Salze wirken stärker, noch beständiger sind die Komplexe mit den Oxysäuren. Aus

Löslichkeitserhöhung durch 1 Mol Salz in Mol pro l:

LiCl	HCl	NaCl	KCl	CaCl ₂	KNO ₃	KCNS
-0,14	-0,16	-0,012	+0,054	-0,108	+0,081	+0,042
KBr	KJ	Na ₂ SO ₄	K ₃ Fe(CN) ₆	K ₄ Fe(CN) ₆	Na ₂ C ₂ O ₄	CH ₃ ·CO ₂ Na
+0,032	+0,09	+0,144	+0,024	+0,114	+0,368	+0,354
C ₆ H ₅ ·CO ₂ Na	Seignettesalz	Na-lactat	Na-citrat	Na-salicylat		
+0,448	+1,91	+1,18	+1,93 bis	+1,57	+1,25	

der Erhöhung der Löslichkeit der Borsäure durch deren Salze ergibt sich, daß eine CH(OH)·CO₂H-Gruppe sich mit 1 Mol. Borsäure verbindet. Beim Citrat ist die Erhöhung noch etwas größer. Beim Tartrat verläuft die Komplexbildung nach:



Wenn $\frac{C_{\text{Tartrat}} \cdot [C_{\text{Borsäure}}]^2}{C_{\text{Tartrat}} \cdot 2[C_{\text{Borsäure}}]} = K_{\text{kompl.}} = \text{Konst.}$, so ist dieser Rk.-Verlauf erwiesen.

Aus der Löslichkeit von Ag-Tartrat u. Cu-Tartrat in wss. Borsäurelsgg. berechnet sich $K_{\text{kompl.}} = 1,9 \times 10^{-3}$. — Aus der Löslichkeit von Silbersalicylat in Borsäurelsg. berechnet sich für den Komplex aus 1 Salicylsäure + 1 Borsäure die Zerfallskonstante $4,6 \times 10^{-2}$. Die freie Salicylsäure bildet in wss. Lsg. teils den genannten Komplex, teils den Komplex 2 Salicylsäure + 1 Borsäure, für den $K_{\text{kompl.}} 2 \cdot 25 \times 10^{-2}$ gefunden wurde. Die KK. der komplexen Säuren ließen sich nicht sicher berechnen. — Für Salicylsäure wurde $K = 1,02 \times 10^{-3}$ ermittelt. — *Mekonsaures Silber* scheint in einer citronengelben u. in einer weißen Modifikation vorzukommen. Löslichkeitsprod. bei 18° ca. 4×10^{-6} ; $K_{\text{kompl.}}$ für [1 Meconsäure + 1 Borsäure] 4×10^{-2} . — Aus der Löslichkeit von *Silbercitrat* in wss. Borsäurelsgg. ergibt sich kein Anhaltspunkt für die genaue Konst. des komplexen Ions. — Die B. der komplexen Borsäureionen bewirkt unvollständige Fällung der Borsäure bei Ggw. von Oxysäuren. Ferner setzen die Salze der Oxysäuren den sauren Charakter der Borsäurelsgg. gegen Phenolphthalein herab; man muß daher bei der maßanalyt. Best. der Borsäure viel Mannit oder Invertzucker zusetzen, wenn Salze von Oxysäuren zugegen sind. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 607—19. Utrecht [Univ.]) OSTERTAG.

A. Klein, *Reaktionen der Benzoesäure auf der Grenze zweier flüssiger Phasen*. Der Verlauf der Rk. zwischen Benzoesäure in CCl₄ u. wss. NaOH entspricht den Grundsätzen der Diffusionstheorie. Die Rührgeschwindigkeit beeinflusst stark die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine Temperaturerhöhung um 10° erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit um ca. 32%. Benzoesäure ist in konz. CCl₄-Lsgg. (von 0,04-n. ab) in Doppelmoll. enthalten. Der Verteilungskoeffizient von Benzoesäure zwischen CCl₄ u. H₂O beträgt 0,00126. Die Rk. zwischen C₆H₅COOH u. H₂O entspricht der Diffusionstheorie. (Roczniki Chemji 5. 101—09. 1925. Warschau, Anorg.-chem. Lab. Univ.) SCHÖNFELD.

W. F. Short, *Atomvolumina von Kohlenstoff und Wasserstoff*. Vf. erhebt Einwände gegen die Berechnung zwischen den C-C-Bindungen bei den Cycloparaffinen

von INGOLD (Journ. Chem. Soc. London **119**. 305; C. **1921**. III. 302) u. den benutzten Werten für die Atomvolumina von C u. H. Vf. zeigt, daß, wenn man für die Atomvolumina von C zu H das Verhältnis 4:1 annimmt, sich der Winkel zwischen den C-C-Valenzen zu $116^{\circ} 34'$ ergibt. (Nature **118**. 445. Auckland [Neu-Seeland], Univ.)

JOSEPHY.

Mituo Yamada, *Über die Oberflächenenergie*. (Vgl. Physikal. Ztschr. **25**. 52; C. **1924**. I. 2406.) Vf. gibt eine Definition der Oberflächenenergie σ für den allgemeinen Fall, daß die Schnittflächen zu beiden Seiten der den Krystall schneidenden Ebene nicht, wie früher bei der Ableitung einer Formel für σ vorausgesetzt wurde, gleichwertig sind. Wenn die spezif. Oberflächenenergie einer einfachen ebenen Oberfläche, die spezif. Energie des Fortschreitens um einen einfachen geraden Schritt auf einer geneigten, treppenförmig aus einfachen Oberflächen aufgebaut gedachten Krystallfläche u. die Energie einer Ecke beliebig angenommen werden, kann die Energie der Oberflächen berechnet werden. Die vorhandene Willkür in der Oberflächenenergie ist ohne Einfluß auf die Krystallform im Gleichgewicht. Ähnliche Betrachtungen gelten auch bezüglich der Willkür in der Kanten- u. Eckenenergie. Vf. zeigt, wie sich die spezif. Kantenenergie für jeden Kantenwinkel, der ein rationaler Bruchteil von 2π ist, berechnen läßt. (The Science Reports of the Tohoku Imp. Univ. [5] **15**. 323—30.) KRÜ.

K. Hrynakowski, *Das Verhältnis zwischen der Oberfläche der Krystalle und ihrer Masse und ihrem Volumen auf Grund von Messungen*. Photographische Aufnahmen von Messungen der sukzessiven Phasen des Wachstums der einzelnen Flächen lassen folgende Schlüsse zu: Die relative Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Flächen eines u. desselben Individuums ist eine Funktion seiner M. Mit anderen Worten, die für diese Größen gefundenen Beziehungen gelten nur mit der Einschränkung, daß sie sich nur auf eine bestimmte Wachstumsphase beziehen. Wie die Unters. der Oberfläche der Flächen zu Beginn der Krystallisation gezeigt haben, kann ihre Wachstumsgeschwindigkeit bei kleiner M. mit dem Wachstum der Krystalle zunehmen. Der Quotient der wahren Krystalloberfläche u. der imaginären Oberfläche (der minimalen Oberfläche, entsprechend der Kugeloberfläche für dieselbe M.) ist für jeden Krystall eine konstante Größe. Die Quotienten der wahren u. imaginären Oberfläche der Krystalle der untersuchten Syngonien — regulären, monoklinen u. triklinen — werden kleiner u. nähern sich der Einheit mit zunehmender Krystalldsymmetrie. Die wahre Oberfläche nähert sich also am meisten der imaginären Oberfläche bei der regulären Syngonie. Die untersuchten Krystalle ergaben: $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$, regul., $Pr/Pk = 1,229$. $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$, regul., $Pr/Pk = 1,235$. $Fe(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$, monoklin., $Pr/Pk = 1,286$. $C_{12}H_{22}O_{11}$, monokl., $Pr/Pk = 1,350$. Weinsäure, monokl., $Pr/Pk = 1,390$. $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$, pseudotetrag., $Pr/Pk = 1,565$. $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, triklin, $Pr/Pk = 1,593$. Der Quotient Pr/Pk ist für Krystallzwillinge u. Verwachsungen größer als für die Krystalle derselben Syngonie. Es wurde festgestellt, daß der Quotient der wahren Oberfläche u. der M., bezw. des Volumens mit zunehmender M. für die untersuchten Krystalle nicht gleichartig abnimmt. Während dieser Quotient für geometr. Formen berechnet werden kann (FEDOROW, Bl. d. Acad. de St. Petersburg. **1904**. 1—72), so ist die Frage bei krystallograph. Formen weit komplizierter. (Roczniki Chemji **4**. 298—330. 1924. Poznań, Pharm. Inst. d. Univ.)

SCHÖNFELD.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Hantaro Nagaoka, *Zahl der Elektronen und α -Teilchen in den Atomkernen*. Vf. bringt eine tabellar. Zusammenstellung der Elemente der Ordnungszahlen 1—83 (H bis Bi) nebst ihren Isotopengewichten; aus letzteren u. der Ordnungszahl berechnet sich die Zahl der im Atomkern vorhandenen Elektronen u. deren Überschuß über die Elektronen der Außenschalen der betreffenden Atome, falls man die positive Ladung

des Kernes als aus Protonen (H-Kernen) gebildet ansieht. Bei dieser Betrachtungsweise nimmt der Überschuß der Kern- über die Außenelektronen allmählich mit steigender Ordnungszahl zu u. wächst bis zu 44 (Hg). Macht man hingegen die Annahme, daß je 2 positive Ladungen der Atomkerne von einem α -Teilchen mit der Masse 4 herühren, so übersteigt die Zahl der Kernelektronen diejenige der Außenelektronen nie um mehr als 1. Vf. weist auf die, nur für Be u. La nicht gültige Regel hin, daß dann alle 1-wertigen Elemente 1 Kernelektron im Überschuß, alle 2-wertigen Elemente keinen Überschuß an Kernelektronen besitzen. Eine Betrachtung der bei extrem hohen Temp. (in Sternen) herrschenden Gleichgewichte zwischen weitgehend ionisierten Atomen (bezw. Atomkernen) u. Elektronen läßt die Annahme, daß die α -Teilchen ein wesentlicher Baustein der Atomkerne sind u. somit kein wesentlicher Überschuß der Zahl der Kernelektronen über die der Außenelektronen besteht, als plausibel erscheinen. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 112—15. Tokio, Inst. of Physic. a. Chem. Research.) FKGB.

Felix Joachim v. Wisniewski, *Die einatomige Molekel der Edelgase*. (Vgl. S. 1114.) Vf. geht von der Annahme aus, daß die einatomigen Molekeln der Edelgase eine wasserstoffähnliche Struktur (mit einem einwertigen Ion u. einem Elektron als Bausteine) aufweisen. Das Ion wird als punktförmig angesehen. Die erhaltene wasserstoffähnliche Struktur entspricht nicht dem minimalen Energieniveau, sie wird als die statist. wahrscheinlichste angenommen u. es wird vorausgesetzt, daß die Zahl anders gebauter Moll. so gering ist, daß diese vernachlässigt werden können. Für das elektr. Moment p des Modells ergibt sich die Beziehung $p = Er^3$, wobei E die konstante Intensität des äußeren elektr. Feldes, r der Radius des äußersten Elektrons ist. Aus der für zweiatomige Molekeln als richtig anerkannten Beziehung: $K = 1 + 4\pi/3 \cdot N_0 \cdot p/E$ ($K = DE$, $N_0 =$ Loschmidtsche Zahl) werden dann die r -Werte berechnet u. mit den aus der kinet. Theorie der Viscosität erhaltenen Werten verglichen. Für Ar, Kr u. X stimmen die Werte gut überein, für He u. Ne sind die Viscositätswerte um etwa 25% höher. Ebenso sind die nach der Theorie des Vfs. berechneten Anregungspotentiale für Ar, Kr, X wirklich beobachtet worden, die für He u. Ne nicht. Ausgehend von den Störungsgleichungen, wo die elektr. Kraft durch die magnet. Wrkg. ersetzt wird, berechnet Vf. die diamagnet. Suszeptibilität κ für Ne u. Ar; κ berechnet/ κ beobachtet ist in beiden Fällen gleich 1,159. Zusammenfassend wird gesagt, daß mit Ausnahme von He die wasserstoffähnliche Struktur der Edelgase sehr wahrscheinlich gemacht ist. — Durch Berechnung der Loschmidtschen Zahl aus Ionisationspotential u. DE. kann Vf. zeigen, daß die für HCl, HBr u. andere Molekeln (S. 1114) entwickelten Strukturgebilde sich auch für O_2 , CO_2 u. H_2S bestätigt finden. Über die Natur der Ionen der Molekeln CO_2 u. H_2S kann erst Näheres ausgesagt werden, wenn deren Trägheitsmomente bestimmt sind. (Ztschr. f. Physik 39. 299—307. Lazin [Polen].

LESZYNSKI.

Erich Regener, *Zur Subelektronfrage. Zugleich Bemerkung zu der Arbeit von F. Durau*. Die Adsorptionsmessungen DURAU'S (S. 871) an Silber- u. Glasteilchen sind nicht auf die vom Vf. für Ladungsmessungen benutzten Teilchen (Naturwissenschaften 11. 17; C. 1923. I. 1345) übertragbar. Da bei den Verss. DURAU'S das zu adsorbierende Gas erst nach einem Evakuierungsprozeß zugelassen wurde, liegt hier die kleinstmögliche Gasbeladung vor, dagegen handelt es sich bei den Verss. des Vf., bei denen die Teilchen durch mechan. oder elektr. Zerstäubung, durch Verdampfen in Gasen von relativ hohen Drucken gewonnen wurden, um die größtmögliche Beladung. Außerdem sind für die vom Vf. verwerteten Messungen in letzter Zeit nur noch fl. Teilchen benutzt worden. — Vf. wendet sich gegen Einwände WASSER'S (Ztschr. f. Physik 27. 226; C. 1924. II. 2231), der Argumente gegen die Annahme einer Adsorptionsschicht durch einen nach Ansicht des Vfs. unzulässigen Vergleich von Messungen in Luft u. in N_2 gewonnen hat. — Aus den Verss. SANZENBACHER'S (folg. Ref.) ergibt sich als sichere Grundlage für eine Arbeitshypothese zur Erklärung der schein-

baren Unterschreitungen, daß der die Ladungsmessungen störende Effekt von der Oberfläche der Teilchen ausgeht. (Ztschr. f. Physik 39. 247—50. Stuttgart, Techn. Hochsch.)

LESZYNSKI.

Richard Sanzenbacher, *Ladungsmessungen an verdampfenden Nebelteilchen*. Vf. gibt eine ausführliche Darst. seiner Verss., deren Ergebnisse bereits berichtet wurden (Naturwissenschaften 14. 219; C. 1926. I. 3002). Die Vers.-Anordnung ist im wesentlichen dieselbe, die von RADEL (Ztschr. f. Physik 3. 63; C. 1921. I. 978) benutzt wurde. (Ztschr. f. Physik 39. 251—75. Stuttgart, Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.)

LESZYNSKI.

Frilley, *Absorption der durchdringenden Strahlung des Actiniums im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten*. Vf. untersucht die Absorption der durchdringenden β -Strahlung für verschiedene Elemente (C, Al, Cu, Ag u. Au). Die voneinander abweichenden Formen der Kurven für die einzelnen Elemente werden diskutiert. Aus der Kurve für Al ergibt sich unter Berücksichtigung der durchdringenden γ -Strahlung der Absorptionskoeffizient $\mu = 44,5 \text{ cm}^{-1}$. Die Prüfung bzgl. der Gültigkeit des linearen Gesetzes für den Massenabsorptionskoeffizienten (LATTÈS u. FOURNIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1135; C. 1926. I. 3518) ergab eine mit der Ordnungszahl wachsende Abweichung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1461—63.)

PHILIPP.

D. K. Yovanovitch und A. Dorabialska, *Über eine neue Methode zur Messung der Absorption der β - und γ -Strahlung radioaktiver Körper*. Vff. haben mit Hilfe eines empfindlichen, von YOVANOVITCH (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 163; C. 1924. II. 2065) konstruierten Calorimeters für die Metalle Al, Cu u. Pb Absorptionskurven aufgenommen, wobei ein Röhrchen (18 mm lang, 3,5 mm dick) mit 27,52 mg Ra-Element als Strahlenquelle diente. Dieses Präparat wurde nacheinander von einer wachsenden Zahl zylindr. Metallfolien bekannter Dicke (bis zu einer Gesamtdicke von 2 mm) umgeben u. jedesmal die in ihnen erzeugte Wärmemenge gemessen, die dann ein Maß für die in den Folien erfolgte Absorption ist. Für den mittleren Massenabsorptionskoeffizienten μ/ρ der β -Strahlen des Ra finden Vff. bei Al den Wert 51,02 u. bei Cu u. Pb einen nur wenig höheren Wert. Durch Extrapolation auf die Foliendicke Null erhalten Vff. für die von 1 g Ra in den Wänden des Röhrchens erzeugte Wärme 129 cal/Stde. Dieser Wert ist höher als derjenige, der bis dahin für die Wärmeabgabe der α -Strahlen des Ra angegeben worden ist. Die von der Gesamtheit der β -Strahlen erzeugte Wärme geben Vff. mit 13,4 cal/Stde. an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1459—61.)

PHIL.

A. Dauvillier, *Spektrographische Verbindung zwischen der Gegend der Röntgenstrahlen und dem äußersten Ultraviolett*. In Fortsetzung seiner Unterss. (vgl. S. 1117 u. 1617) hat Vf. einige K_{α} -Linien von leichten Elementen (O, C, B) u. wenige N -Linien des Ba gemessen. In Anwendung der neuen Methode auf schwere Elemente wurden N - u. O -Linien des Thoriums erhalten, nämlich N_{β} bei 45,3 Å (sehr stark), O_{β} bei 48,2 Å (mittel), N_{α} bei 51,5 Å (stark), O_{γ} bei 71,0 Å, O_{β} bei 121 Å, welche Werte sehr gut mit den theoret. geforderten übereinstimmen. Die sehr starke Linie bei 45,3 Å fällt zwar mit der K_{α} -Linie des Kohlenstoffs zusammen, ist aber als verschieden nachgewiesen. Sie erscheint in 3 aufeinanderfolgenden Ordnungen u. verdeckt durch ihre Breite die Linie 48,2 Å, die nur in der 2. Ordnung auftritt. Diese Messungen verbinden die Röntgenstrahlengend mit dem äußersten Ultraviolett (kurze Wellenlängengrenze des Al bei 136 Å). (Nature 118. 551. Paris, Lab. des Rech. Physiques sur les Rayons X.)

BEHRLE.

D. R. Hartree, *Einige Beziehungen zwischen optischen Spektren verschiedener Atome von gleicher Elektronenstruktur*. II. Aluminium und Kupfer ähnliche Atome. (I. vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 56. 552; C. 1925. I. 466.) Mathemat. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 23. 304—26.)

STEINER.

Paul S. Epstein, *Schroedingers Quantentheorie und der Starkeffekt*. Vf. wendet die Schroedingersche Quantenmechanik auf den Starkeffekt an. Bei einem Effekt

1. u. 2. Ordnung läßt sich zwischen der alten u. der neuen Theorie schwer entscheiden. Aber in den neuen Intensitätsformeln treten die Schwierigkeiten der alten Theorie nicht auf. Die neue Schroedingersche Theorie ist nach Ansicht des Vf. hinsichtlich des Starkeffekts mindestens ebenso gut wie die alte Theorie. (Nature 118. 444—45. Pasadena [Cal.], Inst. of Technol.) JOSEPHY.

E. Gaviola und Peter Pringsheim, *Berichtigung zu der Arbeit: Eine versuchs-technische Ursache für die scheinbar zu geringe Polarisation der Resonanzstrahlung in magnetischen Felde.* (Vgl. Ztschr. f. Physik 34. 1; C. 1926. I. 586.) Vff. berichtigen eine Rechnung ihrer früheren Arbeit. Es ergibt sich für den Polarisationsgrad ein etwas anderer Wert. Der übrige Teil der Arbeit wird von den Änderungen nicht berührt. (Ztschr. f. Physik 39. 75—76.) STEINER.

J. C. Mc Lennan, J. H. McLeod und W. C. Mc Quarrie, *Über die Sauerstoffspektrallinie $\lambda = 5577,35 \text{ \AA}$.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 108. 501; C. 1925. II. 1265.) Die grüne Linie $\lambda = 5577,35 \text{ \AA}$, die im Nordlichtspektrum beobachtet worden ist, wird mit reinem O_2 erhalten, u. zwar am stärksten, wenn der Gasdruck 2 mm Hg beträgt u. die anregende Entladung durch eine Röhre von 1 m Länge u. 3 cm Durchmesser geht. Die Intensität der Linie nahm mit der Stärke des anregenden elektr. Stromes zu, wenn diese bis auf 160 mAmp. gesteigert wurde. Die Linie trat niemals bei elektr. Entladungen bei Abwesenheit von O_2 auf. Wenn eine elektr. Entladung durch O_2 (mit 2 mm Druck) gemischt mit He geleitet wurde, war die Linie am stärksten, wenn der Partialdruck des He 20 mm betrug. Wenn die Stärke der Linie in O_2 allein gleich 1 gesetzt wird, so kann sie durch He auf 1,7, durch Ne auf 4,6 u. durch Ar auf 84,2 erhöht werden. Bei einem Überschuß von Ar wurde die Linie $\lambda = 5577,35 \text{ \AA}$ mit einer größeren Intensität erhalten, als irgendeine Linie im Spektrum von atomarem O mit einer Wellenlänge unterhalb 6000 \AA hat. Die Linie erwies sich als einfach u. ohne Feinstruktur. Das magnet. Feld bewirkt eine Verbreiterung der Linie von der Ordnung u. der Art des Zeemaneffekts von von Atomen herrührenden Spektrallinien. Die Linie scheint ihren Ursprung in einem Elektronenübergang zwischen den Atomniveaus zu haben (vgl. S. 1733). (Nature 118. 441. Univ. of Toronto.) JOSEPHY.

K. F. Bonhoeffer und W. Steiner, *Über das Absorptionsspektrum des Jodwasserstoffs im Ultraviolett.* Mit dem von WARBURG (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1918. 300; C. 1918. II. 511) für die Quantenempfindlichkeit der Jodwasserstoffzersetzung im Licht gefundenen Werte von 2 Molekülen Umsatz von HJ pro absorbiertem Quant $h\nu$ waren zwei Auffassungen über den Primärprozeß verträglich. Der Primärprozeß konnte entweder in einer Molekülanregung mit nachfolgendem Zerfall beim Stoß mit unangeregtem HJ (STERN u. VOLMER, Ztschr. f. wiss. Photographie, Photo-physik u. Photochemie 19. 275; C. 1920. III. 298) oder mit beliebigen anderen Molekülen (WARBURG, Naturwissenschaften 12. 1658; C. 1925. I. 468) bestehen oder das HJ-Mol. konnte durch das Licht direkt dissoziiert werden. Während im Fall der Anregung ein Bandenspektrum zu erwarten ist, müßte nach den jetzigen Vorstellungen im Fall der direkten Dissoziation das Absorptionsspektrum kontinuierlich sein. Vff. suchen daher aus der Struktur des Spektrums zu einer Entscheidung über den Primärprozeß zu kommen. Es wird daher das Absorptionsspektrum von HJ im Gebiet von 3000—2300 \AA . mit einer kontinuierlichen Lichtquelle (Gehlhofflampe, kontinuierliches Wasserstoffspektrum) bei Drucken zwischen 25 u. 0,2 mm Hg untersucht. Als Spektralapp. wurden zwei Quarzspektrographen verschiedener Dispersion u. ein großes Rowlandsches Konkavgitter (6,5 m k. R., erster Ordnung) benutzt. Das Absorptionsspektrum ist kontinuierlich u. steigt gleichmäßig nach kürzeren Wellenlängen hin an. Vff. schließen daraus, daß die primäre Dissoziation des HJ-Mol. wahrscheinlich ist. (Ztschr. f. Physik-Ch. 122. 287—92.) STEINER.

O. S. Duffendack und **Gerald W. Fox**, *Strahlungspotentiale der Bandensysteme des Kohlenoxyds*. Die Strahlungspotentiale der Bandensysteme des neutralen u. des ionisierten CO-Mol., mit Ausnahme der vierten positiven u. der Cameronbande, wurden durch die photograph. Methode bestimmt; die Spektren selbst wurden durch Elektronen angeregt. Die Spektren wurden auf Grund der Quantentheorie der Bandenspektren analysiert u. die Beziehungen zwischen den einzelnen Systemen durch diese Analysen bestimmt. Ein beigegebenes Diagramm, das die gefundenen Werte u. die berechneten Werte enthielt, u. in dem die genannten Beziehungen verzeichnet waren, konnte zur Berechnung der Strahlungspotentiale benutzt werden. Es wurden zahlreiche Banden nicht gefunden, die von früheren Forschern gefunden wurden, was von den Vf. als Unreinheiten des damals benutzten Gases gedeutet wurde, ferner konnten aber zwei noch nicht beschriebene Banden entdeckt werden, deren Kanten bei 3680,5 u. 3894,3 liegen. Eine andere Bande, die dem CO₂ zugeschrieben werden mußte, verdankt scheinbar ihre Entstehung dem Durchgang der Entladung durch das Rohr. (Science 64. 277—78. Michigan, Univ.) HAASE.

Ira M. Freeman, *Das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs*. Vf. beobachtet die Emission einer H₂-Röhre mit elektr. geheizter Oxydkathode in Abhängigkeit von den elektr. Vers.-Bedingungen. In reproduzierbaren Verss. wird das kontinuierliche Spektrum (vom Gelbgrün bis ins Ultraviolett) beobachtet. Die spektralphotometr. Unters. ergibt ein Energiemaximum zwischen 4800 u. 5100 Å. (Astrophys. Journ. 64. 122—27. Ryerson Physic. Lab.)

LESZYNSKI.

William V. Houston, *Die Feinstruktur und die Wellenlängen der Balmerlinien*. Vf. bestimmen mit einem FABRY-PEROT-Interferometer die absol. Wellenlängen der Wasserstofflinien H_α, H_β u. H_γ. Die Entladungsröhre (50 cm lang, Durchmesser 5 mm) ist gebogen u. befindet sich in fl. Luft. Beobachtet wird vom Röhrende u. von der Seite. Für H_α werden die absol. Wellenlängen 6562,852 u. 6562,716, für H_β 4861,362 u. 4861,284 u. für H_γ 4340,497 u. 4340,429 gefunden. $\Delta \nu$ ist für H_α, H_β u. H_γ bezw. 0,315, 0,331 u. 0,353. Aus diesen Daten ergibt sich für die Rydbergkonstante ein Wert von $109677,70 \pm 0,04$. Mit ansteigender Stromstärke verringert sich die Dublettaufspaltung u. wächst die Intensität der kurzwelligen Komponenten. Die Aufspaltung ist bei Beobachtung vom Röhrende aus stärker als bei seitlicher Beobachtung, bei welcher die entsprechende Polarisation nachgewiesen wird. Zur Deutung der Verss. wird angenommen, daß verbotene Komponenten ($\Delta k = 0$) auftreten, die polarisiert sind (elektr. Vektor parallel zur Röhrenachse) u. deren Intensität mit der Stromstärke wächst. (Astrophys. Journ. 64. 81—92. Norman Bridge Lab.)

LESZYNSKI.

Hantaro Nagaoka und **Tetsugoro Futagami**, *Explosionsspektren des Quecksilbers*. Vf. gibt eine Gegenüberstellung des Spektrums von Hg-Dampf bei 85 cm Druck (100 V., 2,5 A.) u. zweier Explosionsspektren des Hg. Das eine Explosionsspektrum wurde nach der Methode von ANDERSON (Astrophys. Journ. 51. 37; C. 1920. III. 867) erhalten, das andere durch Entladung eines auf 40 KV geladenen Kondensators (1,7 Mikrofarad) durch zwei Kohlestäbe, zwischen denen sich HgO befindet. Die meisten Serienlinien, mit Ausnahme von denen der Hauptserie ($1s - 1p$), sind in den Explosionsspektren äußerst schwach u. verwaschen; besonders ausgeprägt ist dies bei den diffusen Triplettserien. Der Intensitätsverlust steigt mit der Termnummer. Von der charakterist. Linie 2537 ist im Explosionsspektrum nur noch eine Andeutung vorhanden. Dagegen werden fast alle Hg⁺ Linien verstärkt. Im Ultraviolett wurden einige neue Linien beobachtet. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 254—57. Inst. of Physic. and Chem. Res.)

LESZYNSKI.

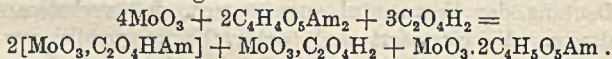
Hantaro Nagaoka und **Tadao Mishima**, *Feinstruktur der Wismutlinien*. (Vgl. S. 2531.) Vf. bestimmen die Wellenlängendifferenzen der Satelliten der Bi-Linien zwischen 3596,1 u. 2780,5. Als Lichtquellen dienen eine Vakuumröhre mit Wehnelt-

kathode u. die früher (Astrophys. Journ. 53: 339; C. 1922. III. 238) beschriebene Lampe. Die Struktur der meisten Linien ist kompliziert, die der Linien 2989,0 u. 2898,0 ist bei den beiden benutzten Lichtquellen verschieden. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 249—51. Inst. of Physic. and Chem. Res.) LESZYNSKI.

Hantaro Nagaoka und **Tetsugoro Futagami**, *Zusammenfallen einiger Spektrallinien des Goldes und Thalliums*. Vff. geben eine Zusammenstellung von etwa 40 bekannten Spektrallinien des Au u. des Tl zwischen 4057,3 u. 1401,8 Å, für die bis auf höchstens 0,7 Å für beide Elemente die gleichen Wellenlängen angegeben sind. Bei Anregung der Spektren durch hochgespannten Starkstrom (20 KV, 1 KA) treten einige neue, gemeinsame Linien auf, die bisher nur für eins der beiden Elemente beobachtet waren. Hierbie wird außer der Umkehr von Tl-Linien die Spaltung einiger Au-Linien in scharfe Dubletts, deren Abstand von Stromstärke u. Spannung abhängig zu sein scheint, beobachtet. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 252—53. Inst. of Physic. and Chem. Res.) LESZYNSKI.

Maria Luigia Pagliarulo, *Über die Dispersion des Drehungs- und Brechungsvermögens der wäßrigen Lösungen der d-Weinsäure*. (Vgl. S. 538.) Vf. bestimmt das Drehungsvermögen $[\alpha]$ u. das Brechungsvermögen n von wss. d-Weinsäurelsgg. bei 15° für verschiedene Wellenlängen zwischen 6678 u. 4358 Å. $[\alpha]$ geht durch ein Maximum, daß sich mit abnehmender Konz. etwas nach kürzeren Wellenlängen verschiebt. Während die n - λ -Kurven verglichen mit W. n. verlaufen, zeigen die wie in der früheren Mitt. abgeleiteten Δ n - λ -Kurven einen Absatz u. eine Richtungsänderung. Der Knick, dessen Lage dem Maximum der Kurve der Rotationsdispersion entspricht, steigt mit wachsender Konz. der Weinsäure. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 4. 199 bis 203.) KRÜGER.

E. Darmois, *Rotationsvermögen und p_H der Molybdänsäure-Äpfelsäurekomplexe*. *Einige physikalisch-chemische Anwendungen der Polarimetrie*. (Fortsetzung.) Vf. schließt an die bisherigen Ausführungen über Säuren, die auf die Salze der Molybdän-Äpfelsäure zersetzend wirken (vgl. S. 2040), die Beschreibung der Vorgänge an, die sich zwischen diesen Salzen u. Säuren abspielen, welche mit ihnen oder ihren Bestandteilen zu Komplexen zusammentreten. Die Oxalsäure scheint, wie die Unters. des wechselnden Drehungsvermögens nach ihrem Zusatz zur Lsg. des Ammonsalzes nahelegt, in folgender Weise zu reagieren:



In ähnlicher Weise wirkt auch H_3PO_4 komplexbildend. Ferner reagieren analog die Weinsäuren, Phenylglykol-, Milch- u. Citronensäure, falls 2OH-Gruppen an 2 benachbarte C-Atome gebunden sind. Die β -Oxybuttersäure bildet demgemäß keine Komplexe. Die Rk. der Komplexbildung zwischen diesen Säuren u. MoO_3 bzw. Äpfelsäure geht sehr rasch vor sich u. läßt sich bequem polarimetr. verfolgen; vermutlich handelt es sich dabei um Ionenrkk. Auch die Salze dieser Säuren zeigen die analogen Einww. auf das Drehungsvermögen der MoO_3 -Äpfelsäuresalze, die auf Komplexbildung beruhen. Die Ester der Säuren wirken hingegen nicht im gleichen Maße komplexbildend; vielmehr ist mit Hilfe der Beobachtung der langsamen, nach ihrer Zugabe zu molybdän-äpfelsäurem Ammonium auftretenden Mutarotation eine Feststellung des Entstehens freier Säure, d. h. der Verseifungsgeschwindigkeit der betreffenden Ester möglich, die auf andere Weise nicht gemessen zu werden vermag. Vf. behandelt eingehend die zeitlichen Änderungen des Drehungsvermögens, die nach Zusatz von Diäthylloxalat auftreten u. schließt hierauf auf die Verseifungsgeschwindigkeit des letzteren; sie erfolgt in monomolekularer Ordnung. Auch in reinem W. wird mit Zuhilfenahme der Mutarotation als Indicator die Kinetik der Verseifung studiert; die Einzelmessungen u. Rückschlüsse hieraus sind eingehend beschrieben. Auch die Verseifung in Ggw. von HCl wird studiert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 723—41.) FRANKENBURGER.

V. Sihvonen, *Einwirkung der Strahlung auf elektrolytische Strompotentialwerte*. Der *Becquereffekt* ist mit dem *photoelektr. Effekt* wesensgleich. Nur muß beachtet werden, daß das Licht nicht nur aus Metallen, sondern auch aus Fl. u. Gasen Elektronen auslöst. Die relative Intensität der Ionenemission aus den Elektroden, ihren Gashüllen u. dem Elektrolyten bestimmt die Richtung u. Größe der EK. von *Photoelementen*. Vergleicht man die *Stromspannungskurven* einer belichteten u. einer unbelichteten Elektrode, so wird das Licht auf die Kathode (Anode) zunächst eine depolarisierende (polarisierende) Wrkg. ausüben, weil der photoelektr. Effekt in Metallen im allgemeinen stärker ist, als in Fl. Bei höherer Stromstärke bedecken sich die Elektroden mit mikroskop. Glasbläschen, die das Licht in die Fl. zurückreflektieren, so daß der photoelektr. Effekt der Lsg. stärker hervortritt, als der des Metalls; in diesem Stadium wirkt das Licht auf die Kathode polarisierend, auf die Anode depolarisierend. Bei einer noch höheren Stromdichte wird der Gasüberzug zusammenhängend u. lichtdurchlässig; die vom Metall ausgesandten Elektronen erzeugen in der H₂-Hülle Kationen, in der O₂-Hülle Anionen; das Licht wirkt also auf die beiden Elektroden polarisierend. Wird an der Kathode O₂, an der Anode H₂ vorbeigeleitet, so muß das Licht auf die beiden Elektroden depolarisierend wirken. — Vf. prüfte diese Schlußfolgerungen mit **A. Talvitie** an *Pt-, Hg-, Ag-, Cu-, Ni-, Fe-, Cr-, Zn-* u. *Al*-Elektroden in alkal., sauren oder Salzlsgg. Als Lichtquelle dienten Lichtbogen zwischen Metall- oder Kohlelektroden. Das Elektrolyiergefaß war aus Quarz oder Glas. Die Ergebnisse, die sich nicht immer dem obigen Schema fügen, können dennoch gedeutet werden, wenn man die Vorbelastung der Elektroden mit Gasen, die kathod. Abscheidung des schwammigen Metalls, die die Gasschicht zerreißt, die chem. Einw. der Elektronen auf den Elektrolyten (z. B. $\text{Fe}^{+++} + \ominus \rightarrow \text{Fe}^{++}$) usw. berücksichtigt. — Die Leitfähigkeit von 6-n. H₂SO₄, 6-n. KOH u. 6-n. NaOH wird durch die Belichtung nicht verändert. (*Annales academiae scientiarum fennicae. Serie A. 26. Nr. 6. 36 Seiten. Sep. Helsingfors, Techn. Hochsch.*)

BIKERMAN.

A₁. Elektrochemie. Thermochemie.

E. A. Vuilleumier, *Relativ feinkörnige Niederschläge aus unvollkommenen Elektrolyten*. Wird die Kathode mit einer Schicht von Glycerin, Zuckerlsg. oder W. überzogen, so gelingt es, aus Lsgg., die gewöhnlich ungenügend haftende Ndd. geben, relativ dichte, glatte u. haftende Ndd. zu erhalten. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich in der B. von zahlreichen Keimen im ersten Stadium der Abscheidung zu suchen. — Die Verss. werden an *Pb-Acetat-* u. *AgNO₃-Lsgg.* angestellt. Stromdichte etwa 0,5 Amp./qdm, Versuchsdauer etwa 8 Min. (*Pb-Acetat*) oder 3 Min. (*AgNO₃*). Bei längerer Dauer scheiden sich auch an vorbehandelten Kathoden größere Krystalle ab. (*Trans. Amer. Electr. Soc. 50. 83—86.*)

KANGRO.

A. Gatecki und T. Orłowski, *Über die elektrochemische Abscheidung des Kupfers aus der Lösung seiner Salze mittels Zink*. I. (*Roczniki Chemji 5. 459—87. — C. 1926. I. 2871.*)

SCHÖNFELD.

A. Gatecki und W. Kuczyński, *Über die elektrochemische Abscheidung des Kupfers aus der Lösung seiner Salze mittels Zink*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchten die Geschwindigkeit der Cu-Fällung aus angesäuerten Lsgg. mittels Zn. Vf. fanden, daß diese Rk. eine Induktionsphase enthält, die von der Acidität der Lsg. abhängt. Die Aktivierung des Zn führte zum Verschwinden der Induktionsphase. Die Rk. zeigt eine Periodizität, was mit den period. Schwankungen der Zn-Passivität während der Rk. in Zusammenhang steht. Der Temperaturkoeff. der Rk. ist sehr klein (1,2). ClO₃-Ionen verursachen starke Passivierung des Zn in nicht angesäuerten Lsgg. Zugleich verursachen sie die Periodizität der Rk. (*Roczniki Chemji 5. 536—62. 1925. Poznań, Chem. physik. Inst. d. Univ.*)

SCHÖNFELD.

Luigi Mazza, *Über die Produkte, die sich während der Tätigkeit des Bleiakкумуляtors bilden*. Vf. versucht, die auf den Platten des Bleiakкумуляtors während der Ladung u. Entladung gebildeten Prodd. mit Hilfe der Debye-Scherrermethode zu identifizieren. Vorverss. an Pb , PbO_2 , $PbSO_4$ u. zahlreichen, Akkumulatorplatten entnommenen Proben zeigen, daß die Prodd. sämtlich gut kristallisiert sind, durch Röntgenstrahlen auch bei langer Exposition nicht verändert werden u. daß sich bei Benutzung langwelliger Strahlung u. langer Exposition ca. 5% PbO_2 in $PbSO_4$ u. umgekehrt nachweisen lassen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 4. 215—18. Florenz, Univ.)

KRÜGER.

Anton Kailan und Josef Schroth, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Gemischen von Salz- und Schwefelsäure mit Orthophosphorsäuren verschiedener Herstellungsart*. Das auffallend geringe Leitvermögen, das PESSSEL (Monatshefte f. Chemie 43. 601; C. 1923. III. 289) bei gemeinsamen Lsgg. von HCl oder H_2SO_4 u. H_3PO_4 beobachtet hatte, die aus über das Pb -Salz gewonnener $H_3P_2O_7$ hergestellt worden war, ist, wie Vf. durch Verss. zeigen, durch Verunreinigungen mit Phosphaten zu erklären. Das beobachtete Leitvermögen stimmt mit dem unter Berücksichtigung des durch die Analyse festgestellten Na_3PO_4 -Gehaltes mit Hilfe der Dissoziationsgesetze berechneten überein. H_3PO_4 , welche entweder aus P_2O_5 oder aus Kahlbaumscher H_3PO_4 , die durch Erhitzen teilweise in $H_4P_2O_7$ übergeführt u. dann wieder vollständig zur H_3PO_4 hydratisiert worden war, erhalten wurde, ergab in der H_3PO_4 - HCl -Lsg. ein dem theoret. Wert entsprechendes Leitvermögen. (Monatshefte f. Chemie 47. 1—10. Wien, Univ.)

ULMANN.

Robert Müller, Franz Griengl und Josef Mollang, *Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen*. VII. Mitt. *Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten Lösungen von Silbernitrat in zwölf organischen Lösungsmitteln und Bestimmung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens*. (VI. vgl. Monatshefte f. Chemie 45. 525; C. 1925. II. 1012.) Die Versuchsapparatur war nach den Angaben von UHLICH (Ztschr. f. physik. Ch. 115. 377; C. 1925. II. 583) zusammengestellt, doch war der so erzeugte Wechselstrom — auch nach Hinzunahme einer zweiten Anodenbatterie von 100 V — zu schwach, um ein deutliches Minimum zu geben, weshalb ein Röhrenverstärker verwandt wurde. Die Schwingungsfrequenzen lagen zwischen ca. 4000 u. 200 in der Sekunde, die benutzten Vergleichswiderstände hatten bis zu 451 000 Ohm, die schwach platinieren u. dann ausgeglühten Pt-Elektroden waren horizontal in einem Abstand von 1,5 mm angeordnet. Die Lsgg. wurden in Konz. von 0,1—0,002 Mol. durch Auflösen von $AgNO_3$ in dem betreffenden Lösungsm. hergestellt u. diese Stammlsg. auf den jeweils gewünschten Stärkegrad verdünnt. — Als Ergebnis ist die Gültigkeit des Kohlrauschschen Quadratwurzelgesetzes $\Lambda_\infty - \Lambda_v = K \cdot c^{1/2}$ zu verzeichnen, welches in den höchsten Verdünnungen bei allen Lösungsmm. deutlich hervortritt; es ist wahrscheinlich anzunehmen, daß diese Gesetzmäßigkeit die Leitfähigkeitswerte bis zur Konz. 0 bestimmt, aus welchem Grunde auch die graph. u. rechner. Extrapolation nach diesem Gesetz gerechtfertigt erscheint. Die neue Theorie der Elektrolyte von DEBYE u. HÜCKEL (Ztschr. f. Physik 24. 380; C. 1923. III. 334), aus welcher sich als Grenzgesetz für höhere Verdünnungen eben das Kohlrauschsche Quadratwurzelgesetz ergibt, wird bestätigt.

Versuche. Sämtliche Bestst. werden im Thermostaten bei 25° vorgenommen u. die Eigenleitfähigkeit des sorgfältig gereinigten Lösungsm. in allen Fällen von den gemessenen Werten abgezogen. *Methylalkohol* zeigte eine Eigenleitfähigkeit $\kappa_{25} = 1,63 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm. Der extrapolierte Grenzwert Λ_∞ liegt im Mittel bei 107; das Quadratwurzelgesetz gilt von einer Verdünnung v (Mol. im l) = 500 aufwärts. — *Äthylalkohol*, $\kappa_{25} = 3,915 \cdot 10^{-7}$ Ohm⁻¹, Λ_∞ 64, v von 2000 aufwärts. — *Isoamylalkohol*, $\kappa_{25} = 1,273 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm, Λ_∞ 7,5, v ab 2500. — *Allylalkohol*, $\kappa_{25} = 3,825 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm, Λ_∞ 50,5, v ab 500. — *Aceton*, $\kappa_{25} = 9,8794 \cdot 10^{-7}$, Λ_∞ 317, v ab

14 000. — *Epichlorhydrin*, $\kappa_{25} = 2,872 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm, Λ_{∞} 18, v ab 16 000. — α -*Phenyläthylalkohol*, $\kappa_{25} = 2,963 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm, Λ_{∞} 0,95, v ab 2500. — *Anilin* $\kappa_{25} = 2,194 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm, Λ_{∞} 2,4, v ab 200. — *m-Kresol*, $\kappa_{25} = 2,963 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm, Λ_{∞} 5,3, v ab 8000. — *Benzonitril*, $5,187 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm, Λ_{∞} 41, v ab 800. — *Pyridin*, $\kappa_{25} = 1,616 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm, Λ_{∞} 75,9, v ab 1800. — *Chinolin*, $\kappa_{25} = 3,008 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm bezw. $\kappa_{25} = 3,073 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm, Λ_{∞} 12,2, v ab 3200. (Monatshefte f. Chemie 47, 83—108. Graz, Univ.) W. WOLFF.

Franz Hölzl, *Organische Säuren und Basen in nichtwässrigeren Lösungen*. I. Mitt. Nach Verss. mit **Hieronimus v. Airoldi**, **Mara Eckmann**, **Herbert Evers**, **Herrmann Halbensteiner**, **Fritz Pfaff** und **Benno Pirnat**. Lsgg. schwacher Basen u. Säuren zeigen nur eine geringe elektrolyt. Dissoziation, während ihre Salze den elektr. Strom gut leiten; in dieser Arbeit wird als Lösungsm. *Äthylalkohol* verwandt, da er neben ausreichendem Lösungsvermögen eine verhältnismäßig große DE. besitzt. — Zunächst wurde der Einfluß des W.-Gehaltes des A. auf die Leitfähigkeit von Essigsäure u. *p-Toluidin* untersucht u. etwas andere Resultate als SNETHLAGE (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 1; C. 1915. II. 302) erhalten. Die Reinigung des A. geschah durch Erhitzen mit CaO u. Abdest. unter Luftabschluß, wonach seine Eigenleitfähigkeit $0,9-1,7 \cdot 10^{-7}$ /Ohm war; seine *Hygroskopizität* wurde experimentell bestimmt. Die beim Stehen erfolgende Veresterung der alkoh. Säurelsgg. fällt kaum ins Gewicht; die dadurch verursachten Änderungen der Leitfähigkeit werden z. T. auch durch Polymerisierungs- bezw. Entpolymerisierungserscheinungen bewirkt. — Die Lsgg. wurden durch Zusammenmessen von Säure- u. Aminlsgg. mit gleichem Titer hergestellt, so daß für ein bestimmtes System die Summe der Molaritäten aus der Säure- u. Aminlsg. konstant blieb. Es konnte aus dem Auftreten eines Maximums der Leitfähigkeit κ oder einer unstenen Richtungsänderung der Leitfähigkeitskurve auf Verbindungsbildung geschlossen werden; das prozentuale Verhältnis der Säure zur Base wurde als deren Verbindungs-Verhältnis angenommen. — Die Messungen wurden bei 25° u. mit der Wheatstoneschen Brückenordnung durchgeführt.

Versuche. Die Verhältniszahlen geben das Verhältnis der Komponenten Essigsäure: Base an, bei dem Salzbildung eintritt. *Essigsäure-Ammoniak*: 1:1. — *Äthylamin* 1:1. — *Diäthylamin* 1:1. — *Anilin*, bei der Konz. 3,4 molar 3:1 u. 3:2, bei 0,5-molar 2:1 u. 1:1. — *p-Toluidin*, bei der Konz. 4-molar 3:1, bei 1,9 u. 0,5-molar 2:1, bei 0,125-molar 1:1. Es zeigt sich, daß die Essigsäure mit zunehmender Konz. ihren sauren Charakter teilweise einbüßt, daß mehr Säuremoll. mit derselben Anzahl bas. Moll. zusammen-treten, was durch das große Assoziationsvermögen der Essigsäure erklärt wird. Der Grad der Assoziation läßt sich für die jeweilig untersuchte Konz. aus dem Vergleich des Verhaltens der der konzentrierteren Lsgg. mit den der verdünntesten, die keine Assoziation aufweisen, feststellen, doch ist der Assoziationsgrad auch von dem negativen Charakter desamins bestimmt. — *Monomethylanilin*. Bei der Konz. 0,3 u. 0,1-molar 3:2 u. 1:2. — *Dimethylanilin*. In 0,5, 0,8 u. 0,1-molarer Lsg. 2:1 u. 1:1. — α -*Naphthylamin*. In 1- u. 0,1-molarer Lsg. 1:1 u. 1:2. — β -*Naphthylamin*. Bei der Konz. 0,25-molar 2:1 u. 1:1. — *Benzylamin*. Bei den Konz. 0,425- u. 0,20-molar 1:1. — *o-Phenylendiamin*. Bei den Konz. 0,255- u. 0,125-molar lassen sich die Verb. 2:1 u. 1:1 nachweisen. — *m-Phenylendiamin*. Konz. $\frac{1}{16}$ -molar 2:1 u. 1:1. — *p-Phenylendiamin*. Konz. von 0,25- bis 0,063-molar 2:1 u. 1:1. — *Harnstoff*. Bei den Konz. 0,5- u. 0,3-molar besteht die Verb. 1:1, die bei großer Verdünnung — wohl infolge solvolyt. Spaltung — nicht mehr besteht. — Zwischen Essigsäure u. *Acetamid* existiert keine Verb. (Monatshefte f. Chemie 47, 119—50. Graz, Univ.) W. WOLFF.

N. Nasarow, *Über den Mechanismus der elektrischen Leitung in Metallen*. (Bull. de l'Univ. de l'Asie centrale [Taschkent] 12. 83—87. — C. 1926. II. 1510.) BKM.

P. Walden, **H. Ulich** und **O. Werner**, *Bemerkung zu der Arbeit von J. W. Williams und I. Krchma*. Einige der Messungen von WILLIAMS u. KRCHMA (S. 1379) bestätigen

die Angaben der Vff. (Ztschr. f. physik. Ch. 116. 264; C. 1925. II. 1414). (Ztschr. f. physik. Ch. 123. 315.) BIKERMAN.

Torahiko Terada und Kiyohiko Yumoto, Fortpflanzung einer Verbrennung in einem Gasgemisch. Die Fortpflanzung der Verbrennung in H_2 -Luft- u. H_2 - O_2 -Gemischen mit 12,5% oder 7—9% H_2 bei Zündung durch elektr. Funken wird nach der Schlierenmethode verfolgt. Die Ergebnisse sowie die Beeinflussung durch geheizte Drähte oder durchlöcherter Metallplatten im Vers.-Gefäß sind durch Zeichnungen im Original wiedergegeben. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 261—63. Physic. Inst.) LESZYNSKI.

Yoshio Tanaka und Yūzaburō Nagai, Untersuchungen über die Entflammbarkeit von Wasserstoff. I. u. II. Mitt. I. Einfluß von Äthylbromid auf die Entflammbarkeitsgrenzen von Wasserstoff-Luft-Gemischen. Durch Zusatz von C_2H_5Br -Dampf bis zu 6,00 Mol.-% wird die untere Entflammbarkeitsgrenze von H_2 -Luft-Gemischen von 8,89 bis auf 3,5 Mol.-% H_2 , die obere von 71,2 bis auf 12% herabgesetzt. Bei 6,6% C_2H_5Br ist in Gemischen von 4,5%, 5,5% u. 6,1% H_2 keine Entzündung zu erhalten. In Gemischen mit mehr als 0,7% C_2H_5Br ist für die oberen Grenzen die Le Chateliersche Regel erfüllt.

II. Einfluß von organischen Brom- und Jodverbindungen auf die obere Entflammbarkeitsgrenze eines Wasserstoff-Luft-Gemisches. Vff. untersuchen den Einfluß von C_2H_5J , CH_3J , $C_2H_4Br_2$, CH_3Br u. CH_2Br_2 auf die obere Entflammbarkeitsgrenze von H_2 -Luft-Gemischen. Es ergibt sich, daß der Einfluß von Äthyl- u. Methyljodid nahezu von derselben Größe ist. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 280—82. 283. The Aeronautic. Res. Inst.) LESZYNSKI.

Yūzaburō Nagai, Die Entflammbarkeit von Alkylhalogeniden und deren Einfluß auf die Entflammbarkeitsgrenze von Äthyläther-Luft- und Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersucht die Beeinflussung der Entflammbarkeitsgrenzen von Ä. u. Cyclohexan durch C_2H_5Cl , von Ä. durch C_2H_5Br , von einem Gemisch von 60% Isoheptan u. 40% Dimethylcyclohexan durch C_2H_5Br u. von Ä. durch CH_3J . Für Gemische von Ä. (oder Cyclohexan) u. C_2H_5Cl ist die Le Chateliersche Regel erfüllt. Dagegen sind Gemische von Luft u. C_2H_5Br oder C_2H_5J oder CH_3J in keinem Verhältnis entzündbar. Vff. deutet dies durch die Annahme einer Ionisation dieser Dämpfe. Es kann gezeigt werden, daß durch Zusatz von C_2H_5Br -Dampf die elektr. Leitfähigkeit einer KW-stoffflamme stark ansteigt, aber durch Zusatz von C_2H_5Cl -Dampf wenig beeinflusst wird. Die Erniedrigung der Entflammbarkeitsgrenzen von Ä. u. von KW-stoffen durch geringen C_2H_5Br -Zusatz wird durch die Annahme erklärt, daß die effektive Entzündungstemp. des C_2H_5Br in den Flammen von Ä. oder KW-stoffen höher ist als die dieser Stoffe, u. daß die C_2H_5Br -Molekeln so unterhalb ihrer Entzündungstemp. Energie der Flammenmolekeln absorbieren. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 284—88. Dep. of Applied Chem.) LESZYNSKI.

Fusao Ishikawa und Eiichi Shibata, Thermodynamische Untersuchungen über Zinkjodid und Mercurjodid. Die fiktive Lösungswärme von Zinkjodid: Die Ketten Zinkamalgame 10% | gesätt. ZnJ_2 -Lsg. mit Bodenkörper, Hg_2J_2 | Hg (Kette A) u. Zinkamalgame 10% | gesätt. ZnJ_2 -Lsg. ohne Bodenkörper, Hg_2J_2 | Hg (Kette B) werden gegeneinander geschaltet u. die EKK. bei verschiedenen Temp. gemessen. Nach der Methode der kleinsten Quadrate folgt $(dE/dT)_{A_{298}} = 0,0001336$ Volt/Grad u. $(dE/dT)_{B_{298}} = 0,0002427$ Volt/Grad. $(dE/dT = \text{Temp.-Koeffizient der EK.})$ Auf Grund der Gleichung $Q_T = T [(dE/dT)_A - (dE/dT)_B]$ n. 23074, in der n die Valenz des Kations bedeutet (COHEN u. BRUINS, Ztschr. f. physik. Ch. 93. 43; C. 1918. II. 435), ergibt sich die fiktive Bildungswärme Q_T von ZnJ_2 bei 25° zu 1600 cal./Mol. — Bildungswärme von ZnJ_2 . Vff. berechnen sie durch Summation der bei den Rkk. $2Hg + J_2 = Hg_2J_2$ u. $Zn + Hg_2J_2 = ZnJ_2 + 2Hg$ auftretenden Wärmemengen $\Delta H'_{298}$ u. $\Delta H''_{298}$. $\Delta H'_{298} = -28400$ cal. (NERNST, Ztschr. f. physik. Ch. 2. 23 u. BERNOULLI, Helv. chim. Acta 2. 720; C. 1920. I. 870); $\Delta H''_{298}$ ergibt sich durch An-

wendung der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung auf die Kette A zu -22360 cal. Die so erhaltene Bildungswärme von ZnJ_2 bei 25° $\Delta H_{298} = -50760$ cal. ist etwas größer als die von WEBB (Ztschr. f. physik. Ch. 27. 448; C. 1923. III. 727) aus seiner Unters. der Kette $\text{Ag} | \text{AgS}, \text{ZnS}_2 | \text{Zn}$ gefolgerte. Freie Energie der B. u. Entropie von Mercuriodid: Nach der Gleichung: $\Delta S_{298} = 2F [(dE_1/dT) + (dE_2/dT)]$ ($F = 23074$) berechnen Vff. die Entropieänderung ΔS_{298} , die der Rk. $\text{Hg}_2\text{J}_2 + \text{Cd} = \text{CdJ}_2 + 2\text{Hg}$ entspricht, u. daraus, unter Benutzung der bekannten Entropiewerte von Hg, Cd u. CdJ_2 , die Entropie von Mercuriodid $S_{\text{Hg}_2\text{J}_2}$ zu $56,8$ Entropieeinheiten. Aus:

$$\Delta F_{298} = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}$$

folgt die Änderung der freien Energie ΔF_{298} bei der Rk.: $2\text{Hg} + \text{J}_2 = \text{Hg}_2\text{J}_2$ zu -26790 cal. (ΔS_{298} Änderung der Entropie bei diesem Prozeß ergibt sich additiv aus den bekannten Entropien). — Freie Energie der B. von ZnJ_2 . Durch Summation der freien Energien der Prozesse $\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{J}_2 = \text{ZnJ}_2 + 2\text{Hg}$ u. $2\text{Hg} + \text{J}_2 = \text{Hg}_2\text{J}_2$ wird für die freie Energie der B. von ZnJ_2 bei 25° -50985 cal. erhalten, auf Grund der Rk. $\text{Zn} + 2\text{AgJ} = \text{AgJ}_2 + 2\text{Ag}$ — stromliefernder Vorgang in der von WEBB konstruierten Kette — -50628 cal. (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 169—72. Sendai, Tohoku Univ.)

EISNER.

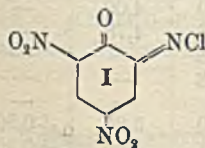
Zofja Blaszkowska, Über die Bildungswärme der Chinonchlorimine und der Chinondichloridiimine. Die Vf. hat die Unterss. von SWIĘTOSŁAWSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1765, Chemik Polski 16. 47) fortgesetzt u. die Einw. von Chlor u. von Chlorkalk auf Diamine der Diphenylreihe u. auf Aminophenole thermochem. untersucht:

1. $\text{HCINH}_2\text{RNH}_2\text{HCl} + 3\text{Cl}_2 = \text{CIN} : \text{R} : \text{NCl} + 6\text{HCl} \dots + q$,
2. $\text{HCINH}_2\text{RNH}_2\text{HCl} + \frac{3}{2}\text{Ca}(\text{OCl})_2 = \text{CIN} : \text{R} : \text{NCl} + \frac{3}{2}\text{CaCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \dots + Q$,
3. $\text{HORNH}_2\text{HCl} + 2\text{Cl}_2 = \text{O} : \text{R} : \text{NCl} + 4\text{HCl} \dots + q^1$,
4. $\text{HORNH}_2\text{HCl} + \text{Ca}(\text{OCl})_2 = \text{O} : \text{R} : \text{NCl} + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \dots + Q^1$.

Die Rk. 4 entzieht sich der thermochem. Unters. infolge verseifender Wrkg. der OH^1 auf das gebildete Chinonchlorimin. Die Untersuchung erstreckte sich auf *Benzidin*, *Dianisidin*, *p-Aminophenol*, *p-Amino-p'-oxydiphenyl* u. *Pikraminsäure*. Die Unterss. wurden in einem Glascalorimeter ausgeführt, mit Chlorwasser oder Chlorkalkslg. als calorimetr. Fl.

Versuchsteil. *Benzidin und Chlorwasser*: $q = 58,40$ Cal. — *Benzidin und Chlorkalk*: $Q = 80,21$ Cal. — Das aus *Dianisidin* u. Chlorwasser erhaltene Chinondichloridiimideriv. wird durch Cl teilweise zersetzt; die Rk. konnte deshalb nur mit Chlorkalk durchgeführt werden. — *Dianisidin und Chlorkalk*: $Q = 89,72$ Cal. Das hierbei entstehende *3,3'-Dimethoxy-4,4'-diphenochinondichloridiimid*, $\text{CIN} : (\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 : \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) : \text{NCl}$, ist ein rotbraunes Pulver, unl. in W. Sehr unbeständig. — *p-Aminophenol + Chlorwasser*: $q = 39,92$ Cal. Es resultierte *Benzochinonchlorimin*, gelbe Nadeln aus Ä.; $F. 84,5-85^\circ$. — *p-Amino-p'-oxydiphenyl* wird durch Cl im Kern chloriert u. demzufolge haftete der calorimetr. Unters. eine gewisse Unsicherheit an. Als am wahrscheinlichsten wird für q (*p-Amino-p'-oxydiphenyl* u. Chlorwasser) der Wert $30,99$ Cal. angenommen. — *Pikraminsäure* konnte infolge der starken Einw. des Chlors auf das entstehende Chinonchlorimid thermochem. nicht genau untersucht werden. Durch Zugabe von *Pikraminsäure* in 2-n.

HCl zu gekühltem Chlorwasser entsteht *Dinitro-o-chinonchlorimin* = I; gelbes Pulver; swl. in k. W., etwas mehr l. in h. W. unter teilweiser Zers. in Essigsäure, A.; zwl. in Bzl., Ä., Xylol; sl. in Aceton — Die thermochem. Bestst. lassen, im Vergleich zu den früheren Unterss. von SWIĘTOSŁAWSKI folgende Schlüsse zu: Die Bildungswärme atomarer Bindungen vom Chinontyp ist durchschnittlich um $6,80$ Cal. größer als in der Naphthalinreihe. Der Ersatz des Benzolkerns durch den Diphenylkern hat



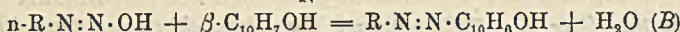
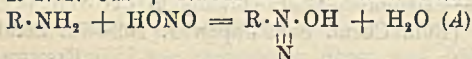
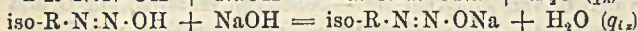
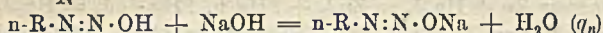
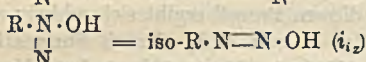
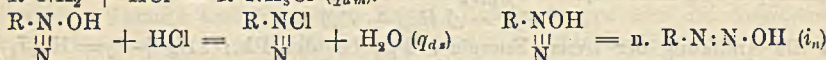
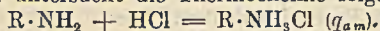
als in der Naphthalinreihe. Der Ersatz des Benzolkerns durch den Diphenylkern hat

eine Herabsetzung des therm. Effekts der B. von chinoiden Bindungen zur Folge (um etwa 9,47 Cal.). Die Einführung elektropositiver Gruppen in den Kern bedingt eine Erhöhung des therm. Effekts der Rk. (Roczniki Chemji 5. 340—57. 1925. Warschau, Techn. Hochschule.)

SCHÖNFELD.

Wojeiech Świątosławski, *Thermochemische Untersuchungen über Diazoverbindungen*. (Vgl. hierzu auch Journ. de Chim. physique 22. 391; C. 1926. I. 599.)

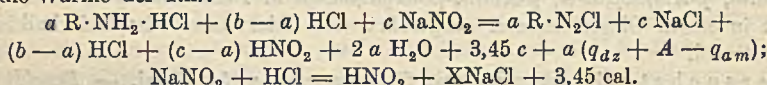
Vf. untersucht die Thermochemie folgender Rkk.:



Bezeichnet man die Reaktionswärme von $R \cdot NH_3Cl + NaOH = R \cdot NH_2 + H_2O + NaCl$ mit r_{am} , von $R \cdot N_2Cl + NaOH = R \cdot N_2OH + NaCl$ mit r_{ds} , von $n \cdot R \cdot N_2ONa + HCl = n \cdot RN_2OH + NaCl$ mit r_n u. von $iso \cdot R \cdot N_2ONa + HCl = iso \cdot R \cdot N_2OH + NaCl$ mit r_z , so ist $q + r$ stets gleich der Neutralisationswärme von $NaOH$ mit $HCl = 13,70$ Cal. — Zur Best. dieser Werte verwendet Vf. die Lsgg.: I, enthaltend b mg/Mol. Amin, II, enthaltend b mg/Mol. S., III, enthaltend c mg/Mol. Nitrit, IV r mg/Mol. NaOH u. V, enthaltend d mg/Mol. β -Naphthol u. n' mg/Mol. NaOH. Durch Vermischen von I u. II bestimmt man q_{am} :



Gibt man zu diesem Gemisch nachträglich Lsg. III, wobei $b > (c + a)$, so bestimmt man die Wärme der Rk.:



Die Rk. zwischen Lsg. III u. dem Gemisch I + II führt also zur Best. von $Q_{mol.} = p_{ds} + A - q_{am}$. Die Ergebnisse der Messungen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Amin	q_{am}	q_{ds}	$A + q_{ds}$	A	$i_n + q_n$	l_n
<i>p</i> -Toluidin	7,60	13,00	31,29	18,29	3,77	-0,75
<i>o</i> -Anisidin	7,50	13,01	31,39	18,38	—	—
<i>o</i> -Toluidin	7,49	12,06	32,03	19,97	4,23	—
Anilin	7,40	11,68	30,20	18,52	3,85	+1,00
<i>Diazid</i> in	6,70	11,16	29,89	18,73	4,50	—
Benzidin	6,60	11,87	28,76	16,89	4,50	—
<i>p</i> -Bromanilin	6,54	10,40	27,99	17,59	3,97	+0,50
α -Naphthylamin	6,44	12,86	31,25	18,39	4,00	—
<i>m</i> -Bromanilin	6,41	10,15	26,88	16,73	4,78	—
Anthranilsäure	5,96	10,00	27,46	17,46	—	—
<i>m</i> -Nitrilanin	5,90	10,00	24,18	14,18	—	—
β -Naphthylamin	5,30	—	—	—	—	—
<i>p</i> -Amidobenzoesäure	5,22	8,61	25,61	17,00	5,25	+0,59
Sulfanilsäure	3,15	8,50	23,51	15,01	5,65	+0,99
<i>p</i> -Amidoazobenzol	1,77	10,28	22,84	12,56	5,50	—
<i>p</i> -Nitrilanin	1,81	8,00	21,53	13,53	—	—
<i>o</i> -Nitranitn	1,81	8,00	20,47	12,47	—	—

Amin	q_n	$A + i_n + B$	$i_n + B$	B	i_z	q_{iz}
<i>p</i> -Toluidin	4,52	48,94	30,65	31,40	—	—
<i>o</i> -Anisidin	—	52,44	34,06	—	—	—
<i>o</i> -Toluidin	—	50,40	30,43	—	—	—
Anilin	2,85	49,46	30,94	29,94	-1,61	9,00
Dianisidin	—	48,67	29,94	—	—	—
Benzin	—	47,20	30,31	—	—	—
<i>p</i> -Bromanilin	3,47	51,22	33,63	33,13	-3,05	10,18
α -Naphthylamin	—	49,28	30,89	—	—	—
<i>m</i> -Bromanilin	—	51,69	34,96	—	—	—
Anthranilsäure	—	55,87	38,41	—	—	—
<i>m</i> -Nitranilin	—	48,47	34,29	—	-1,23	8,80
β -Naphthylamin	—	—	—	—	—	—
<i>p</i> -Amidobenzoessäure	4,66	57,71	40,71	40,12	—	—
Sulfamilsäure	4,66	49,48	34,47	33,48	-5,18	9,70
<i>p</i> -Amidoazobenzol	—	49,04	34,48	—	—	—
<i>p</i> -Nitranilin	—	48,72	35,19	—	-2,75	10,82
<i>o</i> -Nitranilin	—	—	—	—	-2,92	11,00

Aus der Unters. folgt: Der elektronegative Charakter der den Kern-H ersetzenden Gruppen ist von großem Einfluß auf die Wärme obiger Rkk. Die Reaktionswärme der *s.* Diazohydrate mit β -Naphthol (B) nimmt in dem Maße zu, wie die Diazotierungswärme (A) abnimmt: $\Delta A = -\Delta B$. Die Isomerisationswärme der Diazoniumbasen zu *n.* Diazohydraten ist positiv: $i_n = 0,5 \text{ Cal.} \pm 1,0 \text{ Cal.}$ Die Isomerisationswärme der Diazoniumbasen in Isodiazohydrate ist negativ: $i_z = 2,3 \text{ Cal.} \pm 1,0 \text{ Cal.}$ Die Isomerisationswärme eines *n.* Diazohydrats zum Isodiazohydrat ist negativ: $i_z - i_n = -3,0 \text{ Cal.}$ Die Bildungswärme der Metallsalze der *n.* Diazo- u. Isodiazokörper q_n u. q_z steigt mit dem elektronegativen Charakter von R. Die Isomerisationswärme eines *n.* Diazosalzes zum Isodiazosalz ist positiv: $(i_z + q_z) - (i_n + q_n) = +3,0 \text{ Cal.}$ (Ausnahme: *p*-Sulfodiazobenzol). (Roczniki Chemji 5. 214—32. 1925. Warschau, Physik.-Chem. Inst. d. Polyt.) SCHÖNFELD.

Wojciech Świątosławski und Zofja Blazkowska, *Thermochemische Untersuchungen über die Diazoderivate der Aminophenole.* Unter Anwendung der in vorst. Ref. (vgl. ŚWIĄTOSŁAWSKI, vorst. Ref.) beschriebenen Methode wurde *p*-Amino-*p'*-oxydiphenyl u. Pikraminsäure untersucht. — Pikraminsäure: mit HCl, $q_{am} = 0,746 \text{ cal.}$; mit NaOH, $u_{am} = 10,20 \text{ cal.}$; Diazotierung, $A_1 - q_{am} = 24,81 \text{ cal.}$ Diazotierte Pikraminsäure + 1NaOH, $q_{dzd} = 5,88 \text{ cal.}$; mit 2NaOH, $q_2 = 8,02 \text{ cal.}$; mit 3NaOH, $q_3 = 8,20 \text{ cal.}$; mit überschüssiger NaOH, $q_{dzd} + q_r = 8,78 \text{ cal.}$ — [Chinondiazid + HCl] + überschüssige NaOH, $q_{dzd} + q_r = 9,18 \text{ cal.}$ Chinondiazid + überschüssige NaOH, 9,50 cal. — [Diazotierte Pikraminsäure + 1HCl] + 1NaOH, 13,50 bzw. 10,58 cal. — [NaOC₆H₂(NO₂)₂N:NONa + NaOH] + HCl, $q = 13,76 \text{ cal.}$ [Chinondiazid + HCl] + β -Naphthol in NaOH, 47,74 cal. — *p*-Amino-*p'*-oxydiphenyl: Rk. mit überschüssiger HCl, $q_{am} = 6,00 \text{ cal.}$; das Hydrochlorid u. 1NaOH, $r_{am} - s_{am} = 14,11 \text{ cal.}$; Diazotierung, $A + q_{dzd} - q_{am} = 23,59 \text{ cal.}$ Die diazotierte Verb. + überschüssige NaOH, 24,13 cal.; die diazotierte Verb. + β -Naphthol in NaOH = 29,07 cal. (Roczniki Chemji 5. 233—51. 1925. Warschau, Physik.-chem. Inst. Polyt.) SCHÖNFELD.

A₂. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Tadeusz Kuczyński, *Koagulation durch Schütteln und Vibrieren.* Vf. hat die Einw. von Vibrationen auf das Absetzen feiner Berlinerblaudd. untersucht. Unter dem Einfluß der Vibration setzte sich das Berlinerblau viel rascher ab, als bei ruhigem Stehen, was Vf. auf eine raschere Koagulation der Moll. zurückführt. Ebenso konnte

durch Vibration eine Klärung u. Krystallisation einer Ferricyanalciumlsg. beschleunigt werden. Als Vibrationserregter benutzte Vf. einen auf elast. Unterlage aufmontierten schnell rotierenden Motor. Zur weiteren Aufklärung der Koagulation unter dem Einfluß der Vibration untersuchte Vf. das Verh. von dialysiertem Eisenhydrat, von kolloidem Au usw. Die Verss. ergaben, daß die Vibration allein keine Koagulation hervorruft, diese findet vielmehr an der Berührungsstelle mit anderen Medien statt. (Przemysł Chemiczny 9. 84—93. 1925.) SCHÖNFELD.

K. Jabłczyński, *Die Koagulationsgeschwindigkeit von Kolloiden zweiter Ordnung*. (Vgl. hierzu Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 608; C. 1925. II. 709.) Vf. untersuchte die Koagulationsgeschwindigkeit von $AgCl$ mit Hilfe eines Spektrophotometers; sie ist der Zeit proportional u. entspricht der Formel: $n = n_0/1 + k n_0 t$, worin n u. n_0 der Menge der Teilchen bei Beginn der Messung u. nach der Zeit t entspricht. Die Gleichung ist ident. mit der von SMOLUCHOWSKI für Kolloide erster Ordnung abgeleiteten Gleichung. Hierauf untersuchte Vf. die Koagulationsgeschwindigkeit von $AgCl$ in Ggw. eines Schutzkolloids (arab. Gummi). Kolloide I. Ordnung koagulieren nicht in diesen Bedingungen unter dem Einfluß von Elektrolyten. Rühren hat keinen Einfluß auf die Koagulationsgeschwindigkeit der Kolloide II. Ordnung. (Roczniki Chemji 4. 185—96. 1924. Warschau, Univ., Anorg.-chem. Lab.) SCHÖNFELD.

K. Jabłczyński und **A. Przeździecka-Jędrzejowska**, *Die Koagulationsgeschwindigkeit von Antimontrisulfid*. (Vgl. JABŁCZYŃSKI, Roczniki Chemji 4. 258; C. 1925. II. 709.) Vff. kontrollierten die Gleichung $\lg tg \alpha - \lg tg \alpha_0 = K t$ bei Sb_2S_3 , hergestellt aus 0,1% Brechweinstein, gesätt. mit H_2S . Der Koagulationskoeffizient K zeigte bei jeder Messung vollkommene Konstanz. Obige Gleichung konnte bestätigt werden. Das Hydrosol Sb_2S_3 erhöht den Koeffizienten K mit der Zeit, wahrscheinlich infolge von Oxydation u. H_2S -Verlust. H_2S stabilisiert das Hydrosol. Obzwar der Ersatz von H_2S durch H mitunter K erhöht, bleibt dieser trotzdem konstant. (Roczniki Chemji 5. 173—77. 1925. Warschau, Anorg.-chem. Inst. Univ.) SCHÖNF.

K. Jabłczyński und **H. Lorentz-Zienkowska**, *Die Koagulationsgeschwindigkeit von Kolloidgemischen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten die Koagulation von Gemischen von As_2S_3 u. Sb_2S_3 . Die beiden Sulfide wurden entweder zusammen aus As_2O_3 u. Brechweinstein oder durch Vermischen kolloidaler Lsgg. von As_2S_3 u. Sb_2S_3 hergestellt. In beiden Fällen wurde eine gute Konstanz der Koagulationskoeffizienten beobachtet. Es folgt daraus, daß sich das Gemisch der beiden kolloidalen Lsgg. wie ein homogenes Kolloid verhält; ihre Teilchen suchen bei der Koagulation nicht Teilchen gleicher Zus., wie bei chem. Rkk., sondern sie vereinigen sich zu Aggregaten, unabhängig von ihrer chem. Zus. (Roczniki Chemji 5. 178—81. 1925. Warschau, Univ.) SCHÖNF.

Maud Garner und **W. C. M. Lewis**, *Der Einfluß der Temperatur auf die Koagulationsgeschwindigkeit eines Goldsoles*. Nachdem Vff. einen kurzen Überblick über die Überlegungen, die zur Aufstellung des Smoluchowskischen Gleichung für die Koagulationsgeschwindigkeit geführt haben, gegeben haben, besprechen sie ihre eigenen Verss., die die Veränderung der Koagulationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temp. darstellen sollten. Gewählt werden die Temp. 25° u. 80°. Die Best. der Koagulationsgeschwindigkeit des benutzten Goldsols erfolgen auf colorimetr. Wege nach der Methode von HATSCHKE. Als koagulierendes Agens wird $BaCl_2$ in stark verd. Lsgg. benutzt; Konz.: 0,000596 Mol. pro Liter u. 0,001068 Mol./l. Aus den Messungen wird geschlossen, daß die Änderung der Koagulationsgeschwindigkeit völlig von der Viscosität der Lsg. abhängig ist, die sich mit der Temp. ändert. Die

Form der $\left(\sqrt{\frac{v_0}{v_1}} - 1\right)/t$ -Kurven werden diskutiert, um zu zeigen, daß die anfänglich vorhandenen Primärteilchen des Soles ungleich geladen sind. (Journ. Physical. Chem. 30. 1401—09.)

HAASE.

Maud Garner, *Bemerkung zur Bedeutung der Veränderung des Smoluchowskischen Koagulationskoeffizienten (β)*. Um eine bessere Übereinstimmung der Vers.-Ergebnisse mit der Formel von SMOLUCHOWSKI betreffend die Geschwindigkeit der Koagulation herbeizuführen, bringt Vf. an der Formel $v_1 = \frac{v_0}{(1 + \beta_0 t)^2}$ zunächst eine Veränderung an, indem er den Faktor ξ einführt, der der Annahme Rechnung tragen soll, daß nicht sämtliche Zusammenstöße zu einer vollkommenen Entladung führen. Diese Annahme würde aber nur gelten, wenn alle Teilchen gleichzeitig geladen sind, was aber nicht der Fall ist, daher muß man für den Faktor ξ eine große Anzahl von Werten annehmen, die sich alle um einen Mittelwert gruppieren, ähnlich wie in der Maxwell'schen Verteilungskurve. Dementsprechend wird auch der Wert für β , nach der graph. Methode bestimmt, anfangs rasch fallen, dann lange Zeit konstant bleiben, um erst gegen Endo der Rk. nochmals zu fallen. Die früher mitgeteilten Ergebnisse der Vers. (vorst. Ref.) stehen gut im Einklang mit der Smoluchowskischen Formel, wenn die genannten Annahmen für den Koeffizienten β gemacht werden. (Journ. Physical Chem. 30. 1410—14. Liverpool, Univ.)

HAASE.

Gerhard Jung *Der Feinbau von Oberflächenschichten und die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung reiner dielektrischer Flüssigkeiten*. Es wird angenommen, daß die molekularen elektr. Dipole sich in der Oberflächenschicht der Fl. ebenso spontan orientieren, wie die Elementarmagnete in ferromagnet. Substanzen. Die Berechnung nach WEISS ergibt dann, unter Voraussetzung, daß in der Nähe des krit. Punktes die elektr. Polarisation gleich $4/3 \pi$ des elektr. Feldes ist, folgende Beziehung zwischen der krit. Temp. T_c bezw. D. δ_c , dem Dipolmoment μ , der Anzahl der Dipole pro g (z) u.

der Boltzmannschen Konstante k : $T_c = \frac{4\pi}{9} \frac{\delta_c z \mu^2}{k}$. Sie liefert für μ Werte der üblichen Größenordnung. Die Größe $\mu F/kT$ (F die Feldstärke in der Oberflächenschicht) hat für die Dipolsubstanzen unter übereinstimmenden Bedingungen denselben Wert. — Berücksichtigt man mit LANGEVIN (Le Radium 7. 249) auch die Polarisierbarkeit der Moll., so folgt für die Substanzen mit geringem μ für die mittlere Polarisierbarkeit des Mol., α , $\alpha = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{\delta_c z}$. Diese Formel wird auf die „normalen“ Substanzen

angewandt u. gibt Werte von der Größenordnung 10^{-24} , die mit steigender T_c zunehmen. — Vf. setzt die Energie des elektr. Feldes in der Oberflächenschicht gleich der freien Oberflächenenergie der Fl. Die so berechnete Oberflächenspannung hängt von der Temp. in verschiedener Weise ab, je nachdem rührt das Feld von Dipolen oder von polarisierten Moll. her. Im zweiten Falle wird ein dem Eötvösschen ziemlich analoger Ausdruck gewonnen (die Konstante braucht für verschiedene Stoffe nicht konstant zu sein), im ersten Falle (anormale Fl.) ist die Temperaturabhängigkeit komplizierter; nur in der Nähe des krit. Punktes muß die Eötvössche Konstante einen allgemeinen Wert (1,157) annehmen. — Zum Schluß wird die spezif. Wärme der Oberflächenschicht berechnet. (Ztschr. f. physik. Ch. 123. 281—302. Berlin, phys.-chem. Inst. d. Univ.)

BIKERMAN.

Bun-ichi Tamamushi, *Über den Einfluß von Gasen auf die Oberflächenspannungen einiger Flüssigkeiten*. Vf. untersucht die Wrkkg. von Luft, CO_2 , N_2O u. H_2S auf die Oberflächenspannungen von W., A., Ä., CS_2 , CCl_4 u. Bzn. Es wird der App. von RAMSAY u. SHIELDS (Journ. Chem. Soc. London 63. 1089 [1893]) in einer etwas abgeänderten Form verwandt, die gestattet, das Lösungsm. leicht mit Gas zu sättigen. Die Oberflächenspannung σ berechnet sich aus der capillaren Steighöhe h nach der Formel $\sigma = \frac{1}{2} g r (h + h')$ ($D - d$), worin g die Erdbeschleunigung, r den Radius des Capillarrohres, D die D. der Fl., d die D. der Gasphase u. h' das wegen der Krümmung des Meniskus eingeführte Korrektionsglied bedeuten. Die Tabellen zeigen, daß die Luft die Oberflächenspannungen der untersuchten Fl. durchschnittlich um höchstens

5% erniedrigt. $\Delta \sigma / \sigma$ ($\Delta \sigma$ Differenz zwischen der Oberflächenspannung des Lösungsm. u. der Lsg.) ist für ein gegebenes Gas u. verschiedene Fl. nahezu konstant; d. h. je größer die Oberflächenspannung einer Fl., desto größer der Einfluß des Gases. Für ein System: gleiche Fl. u. verschiedene Gase gilt die empir. Gleichung:

$$\Delta \sigma / \sigma = k \cdot C^{1/3} + \alpha,$$

worin C die Konz., α u. k bestimmte Konstanten bedeuten. (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 173—77. Hongo, Tokyo, Phys.-Chem. Inst.) EISNER.

H. Bechhold und **E. Heymann**, *Konzentrierung und Reinigung von Lösungen hydrophiler Kolloide*. Vff. beweisen experimentell, daß die Konzentrierung hydrophiler Kolloide mit Hilfe der *Ultrafiltration* möglich ist im Gegensatz zu den Feststellungen von REITSTÖTTER u. LASCH (vgl. Biochem. Ztschr. 165. 90; C. 1926. I. 1514), die diese Möglichkeit für Gelatine abstritten. Bei den Verss. der Vff. wurde Gelatine durch Filtration durch Ultrafilter verschiedener Durchlässigkeit in einzelne Fraktionen zerlegt, wie man sie sonst durch fraktionierte Fällung mit verschieden konz. MgSO₄-Lsgg. erhält, u. auf diese Weise *Glutin*, *Proteosen* u. *Aminosäuren* bestimmt. Glutin wird allgemein von einer 4%ig. Membran zurückgehalten, während die bei der Salzfallung erhaltene „Proteosenfraktion“ je nach der Leimsorte bald von 7%ig., bald schon von 4%ig. Ultrafiltern zurückgehalten wird; sie ist also bei verschiedenen Leimarten nicht isodispers. Die durch Ultrafiltration erhaltenen Fraktionen sind daher auch mit den nach der Fällungsmethode erhaltenen nicht ganz ident. Ferner wurde durch Verss. mit **S. Neumann** festgestellt, daß sich *Leime* durch Auswaschen auf dem Ultrafilter von wasserlöslichen Abbauprodukt. u. Mineralsalzen teilweise befreien lassen. Die so behandelten Leime zeigen erhöhte Zerreißfestigkeitseigenschaften. Bei der Diskussion der Reinigungsmethoden für Lsgg. hydrophiler Kolloide wird der Elektroultrafiltration (vgl. Biochem. Ztschr. 157. 85; C. 1926. I. 555) gegenüber der Elektrodialyse der Vorteil gegeben, da bei jener auch die nichtionisierten Krystalloide rasch entfernt werden. Auch ist bei ihr eine Trennung der feinerdispersen Anteile des Sols von den gröberen u. eine weitgehende Konzentrierung in verhältnismäßig kurzer Zeit durchzuführen. (Biochem. Ztschr. 171. 33—39. Frankfurt a. M., Inst. f. Koll.-Forsch.) WURSTER.

Nikolai Schilow und **Mark Tschepelewetzky**, *Adhäsionskräfte in Lösungen*. VIII. *Zur Frage über Löslichkeit und Adsorption der Elektrolyte*. (VII. vgl. DUBININ, S. 2542.) Vff. bestimmten die Adsorption an Kohle der *Chloride*, *Bromide* u. *Jodide* von *Li*, *Na*, *K* u. *Rb* u. des *CsCl*; am schwächsten werden die Na-Salze adsorbiert, was mit ihrem höheren F. übereinstimmt. Der hohe F., die hohe Festigkeit des Krystallgefüges muß nämlich mit einer schwachen Adsorbierbarkeit Hand in Hand gehen, weil der Bau der Adsorptionsschicht, die Orientierung des adsorbierten Stoffes darin von dem Bau des Krystalls u. der Orientierung im Krystall verschieden ist. — Es wird postuliert, daß die „normale“ Löslichkeitsreihe der Salze eines Kations mit der Spannungsreihe der Anionen zusammenfällt. Die zahlreichen Abweichungen von diesem „normalen“ Verh. werden auf die gegenseitige Ionendeformation zurückgeführt. (Ztschr. f. physik. Ch. 123. 248—60. Moskau, Wiss.-chem. Forschungsinst.) BIKERMAN.

John H. Yoe und **Egbert B. Freyer**, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Viscosität von Aluminium-, Chrom- und Eisenoxydhydrosole*. Die Viscositäten der *Al*-, *Cr*-, *Fe* (III)-*Oxydhydrosole* wurden mit Hilfe des Ostwald-Viscosimeters gemessen bei einer Temp. von 25°. Die $[H^+]$ variierte zwischen pH 2,5 u. 9,0. Die $[H^+]$ wurde potentiometr. gemessen. Die Viscositäten der Sole zeigten anfangs keine Veränderung bis zu einem gewissen krit. Punkt, der für alle Sole bei etwa pH 7,0 lag. Von diesem Punkte an schnellte die Viscosität der Lsg. stark in die Höhe. Das Maximum wurde aber erst bei einer noch geringeren $[H^+]$ gefunden, es lag je nach den verschiedenen Solen u. den Konz. derselben zwischen 7,0 u. 8,4. Die Größe des Anstiegs war auch in den meisten Fällen dieselbe, besonders bei den gleichen Konz.,

nur bei sehr verdünnten Eisensolen war der Anstieg recht gering. Die angewendeten Solkonz. betragen 0,06, 0,03 u. 0,015% Oxyd eines jeden Soles. — Beachtenswert waren die Beobachtungen, die an einem noch konzentrierteren Eisenoxydsol gemacht werden konnten. Die Konz. dieser Solo betragen 0,12% u. 0,85% Oxyd. Durch Hinzufügen von NH_4OH wurde die Viscosität anfangs um ein Geringes herabgesetzt, u. erst bei noch weiterem Zusatz stieg sie erst allmählich u. bei dem krit. Punkt sehr stark an. Nach Erreichung des Maximums nahm die Viscosität bei weiteren Zusätzen wieder ziemlich rasch ab, um einem konstanten Werte zuzustreben. Dieser Befund steht in Zusammenhang mit anderen früheren Befunden anderer Forscher an verschiedenen Systemen. Für den hier behandelten Fall gibt Vf. eine Erklärung an, die auf der Annahme einer Verkleinerung der Teilchen durch Osmose bei zunehmender äußerer Elektrolytkonz. u. durch Zusammenballung der einzelnen Teilchen bei weiterem Zusatz von Elektrolyt beruht. Hierdurch kann die anfängliche Abnahme der Viscosität u. die spätere Zunahme derselben wohl erklärt werden. Die Änderung der Viscosität mit zunehmender $[\text{H}^+]$ wird auf eine Veränderung des Hydratationszustandes der einzelnen Solo zurückgeführt. Die Fälle chem. Bindung, der Oberflächenabsorption, der Absorption in Capillaren, verbunden mit Quellung, u. der B. von Konglomeraten werden eingehend besprochen. (Journ. Physical Chem. 30. 1389—1400. Virginia Univ.) HAASE.

B. Anorganische Chemie.

Malmy, *Einige Betrachtungen über die Löslichkeit des Jods in Chloroform*. Diese läßt sich mit Hilfe der Formel: $y = 1,0384^{(6,65 + t)}$ errechnen, worin $y = g$ Jod in 100 g Chlf., t die beobachtete Temp. ist; liegt diese unter 0° , so wird sie als $-t$ eingesetzt. Tabelle im Original. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 4. 111—14.) ROJAHN.

E. J. Joss, *Die Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure*. Vf. schildert eingehend die bisherigen Arbeiten u. Ansichten über die bei Einw. von Metallen auf HNO_3 sich abspielenden Vorgänge u. entwickelt selbst eine umfassende Theorie der einschlägigen Erscheinungen. Er betrachtet die Vorgänge als typ. für die bei Korrosionseffekten sich abspielenden Erscheinungen elektrolyt. Natur u. bezeichnet folgendes als Hauptfaktoren: das spezif. Reduktionsvermögen des Metalls, das als Überspannung bei seiner Verwendung als H_2 -Kathode in H_2SO_4 -Lsg. in Erscheinung tritt; die katalyt. Einw. des Metalls auf die verschiedenen Reduktionsprodd., sowie die katalyt. Wrkg. der entstehenden Metallnitrate auf die Reduktionsprodd. der HNO_3 . Diese Faktoren lassen die Entstehung der Primärprodd. verstehen, jedoch können infolge von Sekundär- rkk. der Zwischenprodd. mit HNO_3 oder untereinander sich die Verhältnisse noch erheblich komplizieren. Vf. gibt eine Methode an, um mittels elektrochem. Messungen die Einzelfaktoren als solche zu bestimmen u. dadurch den Reaktionsmechanismus zu analysieren. Es zeigt sich, daß nach Ausschaltung der störenden Nebenfaktoren viele Metalle in ihrem primären chem. u. elektrochem. Verh. einander gleich sind. Es wird bewiesen, daß die, bei der Einw. der Metalle auf HNO_3 als Depolarisator sich betätigende Verb. die Nitrosylsäure $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5$ ist. Die Theorie läßt sich mit den Beobachtungen über die Wrkg. verschiedener reduzierender Substanzen gut vereinbaren. Weiterhin untersucht Vf. die Red. der entstehenden Zwischenprodd. u. erklärt die hierfür in der Literatur voneinander abweichenden Angaben; eine tabellar. Aufzählung zeigt die Aufeinanderfolge der verschiedenen Reduktionsprodd., die von HNO_3 bis NH_3 führen. (Journ. Physical Chem. 30. 1222—75. Cornell Univ.) FRANKENBURGER.

D. Vorländer und **W. H. Keesom**, *Über den kristallisierten Stickstoff*. Zu dem Ref. auf S. 2402 ist nachzutragen: *Chlorammonium* bleibt bis -253° opt. isotrop (vgl. SIMON, Ann. der Physik [4] 68. 264; C. 1923. I. 880.). — Es wird ein Verf. zur Darst. von reinem N aus Ammoniumnitrit + konz., wss., ausgekochter Lsg. von

NaNO_2 + einer wss., ausgekochten Lsg. von Ammoniumsulfat u. gelbem Kaliumchromat beschrieben. — In Übereinstimmung mit Angaben von DE SMEDT u. KESOM u. anderen ist das Argon bis -253° regulär. Die Art des Krystallisierens ist sehr verschieden von der des N; es erstarrt zu einer einheitlichen, opt. isotropen M., die sich bei stärkerer Abkühlung im ganzen zusammenzieht u. oft plötzlich von den Glaswänden der Beobachtungskammer abspringt, ohne doppelbrechend zu werden. Bei langsamem Anwärmen beginnt das krystallisierte Argon stark zu sublimieren; die über der Krystallmasse sichtbare Glaswand bedeckt sich mit kleinen isotropen Kryställchen; dann schm. das krystallisierte Argon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2088—92. Leiden, Rijks-Univ.)

BUSCH.

Luigi Rolla und Lorenzo Fernandes, *Über das Element mit der Ordnungszahl 61*. In Ergänzung der früheren Mitt. (S. 2284) werden die Intensitäten der verschiedenen Linien im Absorptionsspektrum zweier Endfraktionen diagrammat. wiedergegeben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 4. 181—84. Florenz, Univ.) KRÜGER.

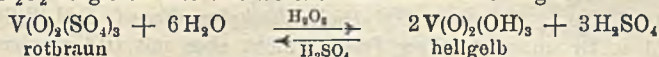
A. Colani, *Untersuchung des Systems Uranylinitrat, Salpetersäure, Wasser*. VI. untersucht bei 25° das System $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Verschieden konz. HNO_3 -Lsgg. werden mit $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ gesätt. u. nach der Schreinemakerschen Restmethode wird die Existenz der Hydrate $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ durch Best. des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ u. der freien HNO_3 nachgewiesen. Aus der graph. Darst. der Resultate geht hervor, daß nur diese 3 Hydrate existieren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1243—45.)

LESZYNSKI.

Julius Meyer und Anton Pawletta, *Zur Kenntnis der Konstitution der sogenannten „Pervanadinsäure“*. BARRESWIL (Ann. chim. phys. [3] 20. 364 [1847]) hatte gefunden, daß Lsgg. von Vanadinsäure u. Vanadaten durch H_2O_2 rot gefärbt werden. SCHEUER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 16. 284 [1898]) u. andere erhielten aus den braunroten Lsgg. Salze, denen die Formel MeVO_4 zukommt. Als Ursache der braunroten Färbung galt bisher die Pervanadinsäure, HVO_4 , die jedoch niemals isoliert werden konnte. Die Pervanadate MeVO_4 sind aber kanariengelb gefärbt, die Lsgg. der sogenannten Pervanadinsäure hingegen rotbraun. Es deutet aber der Farbwechsel auf einen Konstitutionswechsel hin. Ferner müßte auf Zusatz von 1 Äquivalent Säure zu den Pervanadaten das Maximum der Rotbraunfärbung auftreten, dies ist aber erst nach Zusatz von 18 Äquivalent H_2SO_4 der Fall. Noch weniger erklärt wäre folgende Beobachtung. Versetzt man eine wss. Lsg. von Isopolyvanadinsäure (aus V_2O_5 u. H_2O_2 sattgelb) mit einem Gemisch von verd. H_2SO_4 u. H_2O_2 , so erreicht die erwartete Rotfärbung erst nach mehreren Min. ihre stärkste Intensität. Versetzt man sie aber zuerst mit verd. H_2SO_4 u. dann mit H_2O_2 , so tritt das Maximum der Rotbraunfärbung sofort auf. Die Unters. der elektr. Leitfähigkeit ergibt im Einklang mit den colorimetr. Unters., daß der Endpunkt der Rk. erreicht ist, wenn auf 1 Atom V genau 3 Äquivalente H_2SO_4 kommen, d. h. also, wenn sich eine Verb. $(\text{VO})_2(\text{SO}_4)_3$ gebildet hat. Bei Überführungsverss. von Isopolyvanadinsäure-Schwefelsäuremischungen wandert das Vanadin der veränderten Funktion gemäß als Kation zur Kathode. Schließlich liefert V_2O_5 durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 -Prodd. von der vermutlichen Zus. $(\text{VO})_2(\text{SO}_4)_3$. Dieses Vanadansalz der Schwefelsäure, $(\text{VO})_2(\text{SO}_4)_3$, gibt mit H_2O_2 die charakterist. Braunrotfärbung.

Die intensivste Farbstufe ist Verteilungsverss. u. colorimetr. Messungen zufolge erreicht beim Verhältnis $\text{V} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$. Die rotbraune Verb. wird als Peroxovanadat von der Formel $[\text{V}(\text{O}_2)]_2(\text{SO}_4)_3$ aufgefaßt. Sowohl die Konz. der H_2SO_4 wie auch des H_2O_2 ist von Einfluß auf die Intensität der Rotbraunfärbung. Versetzt man die tief braunrote Vanadinsäurelsg. mit etwas H_2O_2 , so tritt eine Aufhellung ein, die Lsg. nimmt eine charakterist. hellgelbe Farbe an. Zusatz von etwas konz. H_2SO_4 wirkt wieder farbvertiefend, H_2O_2 wieder aufhellend u. s. f. Unter dem Einfluß von H_2O_2 muß sich also aus dem braunroten Peroxovanadansulfat ein neues hellgelbes Prod. bilden,

das Vf. auch ohne H_2SO_4 aus Isopolyvanadinsäure u. H_2O_2 erhalten konnten. Es handelt sich um unbeständige, besonders an Pt leicht O abgebende Lsgg., die sich in Isopolyvanadinsäure zurückverwandeln. Aus Verteilungsverss. u. Messungen der elektr. Leitfähigkeit ergab sich, daß ein Analogon der dreibas. Orthophosphorsäure vorlag, dem Vf. die Formel $\text{H}_3[\text{V}(\text{O}_2)(\text{O}_3)]$ einer Orthoperoxovanadinsäure zuschreiben. Konz. H_2SO_4 u. H_2O_2 reagieren also mit Peroxovanadansalz wie folgt:



Es gelingt so, mit möglichst wenig H_2O_2 in einer 15–20% Schwefelsäurelsg. der Nachweis von 1 Teil V_2O_5 in 160 000 Teilen Wasser. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1284–86. Breslau. Univ.)

LEWKOWITZ.

D. Organische Chemie.

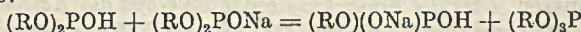
Hans v. Euler und **Erik Pettersson**, *Zur Kinetik der Diketopiperazinspaltung*. Wie bei den Estern läßt sich bei den Diketopiperazinen die Spaltung durch Alkali u. Säuren im Zusammenhang mit der Salzbildung verfolgen. Die Stabilitäts- pH -Kurve des Glycinanhydrids wurde zwischen $\text{pH} = 1$ –10 bestimmt, wobei sich die Rk.-Geschwindigkeiten in saurer u. alkal. Lsg. durch den Ausdruck:

$$k = k_0 + r q_2 \frac{K_b}{K_w} [\text{H}'] + r q_1 \frac{K_a}{[\text{H}']} = k_0 + B[\text{H}'] + \frac{A}{[\text{H}']}$$

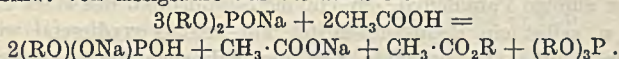
errechneten. Darin bedeuten: k die Rk.-Konstante bei gegebener Acidität, k_0 die Rk.-Konstante im Stabilitätsmaximum, K_a die Dissoziationskonstante des Diketopiperazins als Säure, K_b die Dissoziationskonstante des Diketopiperazins als Base, K_w das Ionenprod. des W., $r q_1$ u. $r q_2$ die spezif. Rk.-Geschwindigkeiten des Diketopiperazinanions u. -kations. Aus den Werten für k ergibt sich bei 60° für $A = 9 \cdot 10^{-13}$, für $B = 5,5 \cdot 10^{-3}$, wenn man als Wert für k_0 $3,4 \cdot 10^{-6}$ einsetzt. Der Temperaturkoeffizient Q errechnete sich bei $\text{pH} = 2,42$ zu 10620, $\text{pH} = 4,32$ zu 10980, $\text{pH} = 7,88$ zu 10310. Der Rk.-Verlauf *Glycinanhydrid* \rightarrow *Glycylglycin* wurde bei 60° im elektr. geheizten Thermostaten durch formoltitrimetr. Best. der freiwerdenden Carboxylgruppen verfolgt. Zur Konstantenerhaltung des pH wurde ein Phosphatpuffer zugesetzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 158. 7–14. Stockholm, Univ.)

GUGGENHEIM.

M. Janczakówna, *Die Darstellung von Trialkylphosphiten aus Dialkylphosphiten*. Die Darst. der Trialkylphosphite gelang durch Einw. der sauren Ester $(\text{RO})_2\text{POH}$ auf deren Na-Salze:



oder durch Einw. von Essigsäure auf die Na-Salze:



Untersucht wurden die *Äthyl-* u. *Isobutylester*. (Roczniki Chemji 4. 180–82. 1924. Warschau, Landw. Hochschule.)

SCHÖNFELD.

T. Miłobędzki, *Über die Tautomerie der Dialkylphosphite*. III. (II. vgl. Chemik Polski 15. 89; C. 1918. I. 994.) Kritik gegen die Unterss. von STELLING (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131. 54; C. 1924. I. 125) u. NYLEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1023; C. 1924. I. 125). Die Unterss. von Fr. JANCZAKÓWNA (s. vorst. Ref.) beweisen die tautomere Umwandlung $(\text{H})(\text{O})\text{P}(\text{OR})_2 \rightleftharpoons \text{NaOP}^{\text{III}}(\text{OR})_2$. (Roczniki Chemji 4. 183–84. 1924. Poznań.)

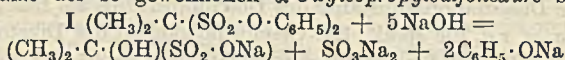
SCHÖNFELD.

Ernst Müller und **Heinrich Metzger**, *Über die Bildung von Chloralkylsulfoxyd aus Rohacetylen und Chlor*. Die bei der Reinigung des Rohacetylen mit Cl-Wasser sich abscheidende braune, übelriechende M. liefert nach dem Ausziehen mit k. W. bei der Extraktion mit h. W. weiße Krystalle: $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Tetrachlordiäthylsulfoxyd, $\text{C}_4\text{H}_8\text{OCl}_4\text{S}$; aus h. W., F. 121° . Zur Konst.-Best. wurde die Substanz mit einem großen

Überschub von KMnO_4 in schwefelsaurer Lsg. oxydiert, wobei α, β -Dichloräthansulfosaures Kalium, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SO}_3\text{K}$, aus A. in Blättchen oder Nadelchen, neben CO_2 erhalten wurde; da Essigsäure nicht nachzuweisen war, ist wahrscheinlich Äthylenchlorid das zweite Spaltprod. Die Synthese der Verb. aus β, β' -Dichlordiäthylsulfid ergibt mit Sicherheit die β, β' -Stellung zweier Cl-Atome. — Beim Erwärmen mit 2 Moll. NaHCO_3 in wss. Lsg. geht mit den Wasserdämpfen ein Öl vom Kp.₁₄ (unter geringer Zers.) 99—100°, Kp._{0,2} 62° über: β, β' -Dichlordiäthylsulfoxid, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{SO}$, welches leicht mit Cl u. Br unter B. öligler Prodd., nicht aber mit HCl reagiert; NH_3 u. Anilin geben braune, flockige Ndd., KMnO_4 u. HNO_3 oxydieren. Mit $\text{Zn-H}_2\text{SO}_4$ gelingt unter Erhaltung der Doppelbindungen die Red. zum β, β' -Dichlordiäthylsulfid, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{S}$, Kp.₁₄ 65—75°. — Durch Oxydation des Tetrachlordiäthylsulfoxids mit der berechneten Menge KMnO_4 entsteht β, β' -Dichlordiäthylsulfon, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{SO}_2$, als farbloses, die Augen reizendes Öl, Kp._{0,3} 63°. — Mit PCl_5 unter starker Kühlung wird Tetrachlordiäthylsulfid, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_4\text{S}$, (der H-Gehalt ist unsicher) erhalten; Kp.₁₁ 98—105° unter teilweiser Verkohlung. — Zur Synthese des Tetrachlordiäthylsulfoxids leitet man in eine Mischung von β, β' -Dichlordiäthylsulfid u. Natriumhypochloritlsg. unter Kühlung CO_2 ein; aus h. W. F. 121°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 114. 123—36. Heidelberg, Univ.)

W. WOLFF.

G. Schroeter (Mitbearbeitet von **Max Sulzbacher**), *Die Konstitution der Aldehyd- und Keton-Bisulfite*. Vf. untersucht erneut, angeregt durch eine Kritik RASCHIGS (S. 1400), das Verh. von Dimethylmethionol gegen Natron- u. Barytlauge (vgl. dazu LIEBIGS Ann. 418. 161; C. 1919. III 215). Die Verb. wird nach der Gleichung I gespalten. Die Salze der so gewonnenen α -Oxyisopropylsulfonsäure sind verschieden



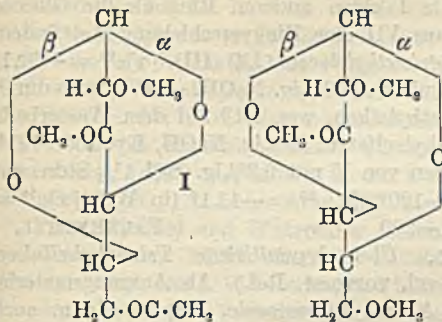
von den isomeren Acetonbisulfiten; RASCHIGS Formulierung der Schwefligsäureverb. der Aldehyde u. Ketone als α -Oxysulfonsäuren kann daher nicht zutreffen. — Das Methyläthylmethionol ergibt bei der Verseifung neben der α -Oxysek.-butylsulfonsäure noch sek.-Butylsulfonsäure. — Dimethylmethionol gibt bei 14-std. Erhitzen auf 180—190° mit Krystallbaryt u. A. α -oxyisopropylsulfonsaures Ba, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_8\text{S}_2\text{Ba}$; dieses ist ebenso wie gegen Alkali so auch gegen konz. HCl sehr beständig. Mit NaOH u. A. 14 Stdn. auf 175—180° erhitzt gibt Dimethylmethionol α -oxyisopropylsulfonsaures Na, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_4\text{SNa}$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2341—43. Berlin, Tierärztl. Hochsch.)

RAECKE.

Rudolf Hanssen, *Über die Einwirkung von Paraldehyd auf Kaliumjodid*. Vf. berichtet eine von WACHHAUSEN (Pharm. Ztg. 42. 95; C. 97. I. 493) veröffentlichte Mitteilung, der zufolge Paraldehyd, ein Polymerisationsprod. des stark reduzierenden Acetaldehyds u. selbst ein Reduktionsmittel, auf Jodide oxydierend wirken u. Jod in Freiheit setzen sollte. Die titrimetr. Best. der Jodmenge, die von einer bestimmten Menge Paraldehyd in Freiheit gesetzt wird, zeigt, daß die Jodmenge mit dem Acetaldehydgehalt ansteigt. Ein reiner Paraldehyd, F. 12,4°, Kp. 121—122° zeigte keinerlei Oxydationswrkg. mehr gegenüber KJ. Erfolgte trotz der Reinigung die Dest. an der Luft, so trat sowohl Acetaldehyd als auch die Ausscheidung von J auf. Nach Ansicht des Vf. enthält frisch dargestellter durch Dest. (an der Luft) in üblicher Weise gereinigter Paraldehyd geringe Mengen Peressigsäure, die die von WACHHAUSEN beschriebene Rk. hervorruft. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1291—92. Tübingen.) LEWKOWITZ.

Fritz Micheel und **Kurt Hess**, *Zur Kenntnis der 2,3,6-Trimethylglucose und ihrer Beziehung zur Konstitution der Cellulose; ein Beitrag zur Wandelbarkeit von O-Brücken in Kohlenhydraten*. XXI. Mitt. über Cellulose. (XX. vgl. HESS, S. 2563.) Die beiden Formeln für Trimethylcellulose (I) als Trimethyläther eines (1,4),(1,5)-Glucoscanhydrids lassen die Möglichkeit der B. eines 2,3,6-Trimethylmethylglucosids-(1,4) (II) u. eines 2,3,6-Trimethylmethylglucosids-(1,5) (III) bei der Hydrolyse mit methylalkoh. HCl zu.

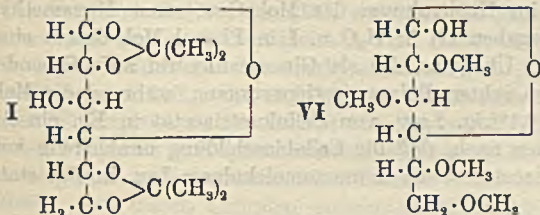
Um im 2,3,6-Trimethylmethylglucosid aus I die Lage des O-Ringes zu bestimmen, methylieren Vff. zum *Tetramethylmethylglucosid* (IV), das auf Grund seines Drehwertes von 92,6 (in W.) ein Gemisch von 65% α - u. 35% β -Glucosid ist. Die hieraus durch Hydrolyse erhaltene *Tetramethylglucose* (V) ist ident. mit 2,3,5,6-Tetramethylglucose aus d-Glucose, so daß V ebenfalls einen (1,4)-Ring besitzt. Die Formulierungen sind



unter der Voraussetzung aufgestellt, daß der d-Glucose ein (1,4)-Ring zukommt. Um festzustellen, ob bei der Hydrolyse von I nur der (1,5)-Ring geöffnet wird, untersuchen Vff. die Stabilität von II u. III unter verschiedenen Bedingungen u. finden, daß unter den Bedingungen der Hydrolyse von I III quantitativ in II übergeht. Ebenso bildet sich bei 100° aus 2,3,6-Trimethylglucose-(1,4) (VI) II, während bei Zimmertemp. aus VI III entsteht. Hier- nach folgt, daß sich keine Aussagen darüber machen lassen, ob bei der Hydrolyse von I der (1,4)- oder der (1,5)-Ring aufgeht. Ebenso wenig lassen sich aus der von Vff. festgestellten B. von 65% β -Form u. 35% α -Form von II aus I Rückschlüsse auf die α - oder β -Konfiguration der Cellulose ziehen.

Versuche. 2,3,5,6-Tetramethyl-(α,β)-methylglucosid-(1,4) (IV), Kp. 107—111°, $\alpha_D^{16} = +98,7$ (Methylalkohol), $\alpha_D^{16} = 92,6^\circ$ (W.), B. aus II (dies aus I) mit Dimethylsulfat u. 50%ig. NaOH. — 2,3,5,6-Tetramethyl-(α,β)-glucose-(1,4) (V), F. 80—83°, $\alpha_D^{20} = 83,3^\circ$ (A.), B. durch Hydrolyse von IV mit 5%ig. HCl. — Isomerisierung von III in II. III, B. spez. Drehung $\alpha_D^{20} = -27,5^\circ$, Enddrehwert $\alpha_D^{20} = 79,2^\circ$. II, Kp. 120 bis 123°, $\alpha_D^{20} = 80,6^\circ$ (Methylalkohol), B. aus III in methylalkoh. HCl im Autoklaven während 60 Stdn. bei 100°. — 2,3,6-Trimethyl-(β)-methylglucosid-(1,4), Kp. 120—122°, $\alpha_D = -31,3^\circ$, B. aus Octamethylactose. — 2,3,5,6-Tetramethyl-(β)-methylglucosid-(1,4), Kp. 103—108°, $\alpha_D^{20} = -15,8^\circ$, B. aus dem vorigen mit Dimethylsulfat u. NaOH bei 60°. — Daraus durch Hydrolyse mit HCl V, F. 81—83°, $\alpha_D = 82,3^\circ$. — 2,3,4,6-Tetramethylmethylgalaktosid, Kp. 88—90°, $\alpha_D^{23} = 133,9^\circ$ (W.), B. aus Octamethylactose. — Daraus mit 5%ig. HCl bei 100° in 8 Stdn. Tetramethylgalaktose, Kp. 136—140°, $\alpha_D = 109,7^\circ$. (LIEBIGS Ann. 449. 146—55. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst.) FALK.

Fritz Micheel und Kurt Hess, Über die Lage des O-Ringes in der Glucose. II. Mitt. zur Kenntnis der O-Brücken in Zuckern. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. gingen von der Monoaceton-glucose (II) aus. Für die Diaceton-glucose (I) ist der (1,4)-Ring weitgehend gesichert; aber auch für (II) ist der (1,4)-Ring anzunehmen, weil sich II aus I u. um-



gekehrt I aus II unter Bedingungen bilden, die eine Ringverschiebung sehr unwahrscheinlich erscheinen lassen. Für gleiche Ringlage in I u. II spricht auch die geringe Differenz in der spez. Drehung: I $[\alpha]_D = -18,4^\circ$ u. II $[\alpha]_D = -11,7^\circ$. Durch Methylierung von II zu einer Monoacetontrimethylglucose (III) wurde der O-Ring festgelegt. Diese Substanz wurde mit wäbrig-methylalkoh. HCl in das 3,5,6-Trimethylmethylglucosid (IV) übergeführt u. letzteres zum 2,3,5,6-Tetramethylmethylglucosid-(1,4) (V) methyliert. Die aus V erhaltene Tetramethyl-h-glucose (VI) wurde mit der Tetra-

methyl-h-glucose von IRVINE, FYFE u. HOGG (Journ. Chem. Soc. London 107. 524; C. 1915. II. 266) u. von SCHLUBACH u. v. BOMHARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 845; C. 1926. I. 3464) ident. befunden. VI konnte in Kältemischung krystallisiert erhalten werden. Aus diesen Unterss. ergibt sich, daß die h-Glucose einen (1,4)-Ring, die n-Glucose folglich einen (1,5)-Ring besitzt. Aber auch die Formulierung von I mit (1,4)-Ring erhält eine weitere Stütze. Da I einen anderen Ring als die Glucose (VII) hat, so muß bei der Darst. von I aus VII eine Ringverschiebung stattfinden.

Versuche. 1,2-Isopropyliden-3,5,6-trimethylglucose-(1,4) (III), $[\alpha]_D^{25} = -31,1^{\circ}$ (in Methylalkohol), B. aus II mit Dimethylsulfat u. 50%ig. NaOH. — IV wurde durch 1½-std. Erhitzen von III mit 0,5%ig. methylalkoh. wss. HCl auf dem Wasserbade dargestellt. — B. von V aus IV mit Dimethylsulfat u. 50%ig. NaOH, Kp. 105—107°, $[\alpha]_D^{20} = -9,24^{\circ}$ (in W.). — Durch Erhitzen von V mit 0,3%ig. HCl 1½ Stdn. auf dem Wasserbade bildet sich VI, Kp. 117—120°, $[\alpha]_D^{20} = -11,1^{\circ}$ (in W.), $[\alpha]_D^{19} = -28,8^{\circ}$ (in Chlf.). (Liebigs Ann. 450. 21—29.) FALKENTHAL.

Kurt Hess und Hans Pichlmayr, *Über krystallisierte Trimethylcellulose*. XXII. Mitt. über Cellulose. (XXI. Mitt. vgl. vorvorst. Ref.) Als Ausgangsmaterial dienten Trimethylcellulosen aus Cellulose A, aus Viscoseseide, Kupferseide u. auch aus natürlicher Fasercellulose. Diese sind wasserlöslich, ll. in Bzl. u. Chlf. u. enthalten den theoret. Gehalt an Methoxyl. Nach einer Reinigung durch Umfallen aus Bzl. mit Petroläther gelang es, diese Substanzen in gut ausgebildeten Krystallnadeln aus Chlf.-A. abzuscheiden, dagegen wurden sie aus Benzoesäureäthylester oder Amylacetat als amorphe Gallerte erhalten. Die kryoskop. Unters. (bearbeitet von R. Stahn) ergab ein völlig gleichartiges Verh. von *Trimethylcellulose* (I) u. *Triacetylcellulose*, so daß in I ein unmittelbares Substitutionsprod. der Cellulose vorliegt. I löst sich in Eg. bei Konz. von 0,1—0,2% zu Molekülgrößen eines Trimethylglucosans auf. Beim Altern der Lsg. erfolgt Assoziation. Tabellen im Original. (Liebigs Ann. 450. 29—40.) FALKENTHAL.

Kurt Hess und Hermann Friese, *Über die Acetolyse der Cellulose*. II. XXIII. Mitt. über Cellulose. (XXII. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Bei der Acetolyse der Cellulose mit H_2SO_4 entsteht neben Cellobioseacetat u. Glucosederivv. noch ein Rk.-Prod., von Vff. *Biosanacetat* (I) genannt. Dieses bildet sich vor den beiden anderen Biosaen u. wird in einer Ausbeute von 92% erhalten, wenn man die H_2SO_4 -Konz. auf etwa 1/10 der bei Ost üblichen vermindert u. die bei 30° verlaufende Rk. nach 2—3 Tagen unterbricht. I geht bei der fortgesetzten Acetolyse in Cellobiose u. Isocellobiose über u. hat dieselbe Zus. wie Acetylcellulose, aber andere Eigenschaften. In Eg. im Hochvakuum löst sich I zu Molekülgrößen eines Bioseanhydridhexacetats „Hexacetylbiosans“ auf. Im Gegensatz zu den monomolekularen Auflsgg. des Celluloseacetats tritt beim Altern dieser Lsgg. keine Assoziation ein. Das bei der Verseifung von I erhaltene *Biosan* (II) gibt bei der Methylierung ein *Hexamethylbiosan* (III), das bei der Mol.-Gewichtsbest. in Eg. im Hochvakuum das Mol.-Gew. eines Hexamethylbiosanhydrids zeigt. Ebenso ergaben III in H_2O u. I in Phenol Mol.-Geww. eines Bioseanhydrids. Vff. halten den Übergang der als Glucoseanhydrid aufzufassenden Cellulose in das Biosan für einen echten Polymerisationsvorgang, während die Mol.-Vergrößerung beim Altern der 0,1%ig. Lsgg. von Celluloseetriacetat in Eg. ein Assoziationsvorgang ist. Vff. weisen nach, daß die Cellobiosebildung unabhängig vom Assoziationsgrad des Celluloseetriacetats auch in monomolekularer Lsg. in Eg. stattfindet.

Versuche. *Hexacetylbiosan*, $C_{24}H_{32}O_{16}$ (I), F. 258—259°, $[\alpha]_D^{18} = -12,61^{\circ}$ (in Chlf.), B. durch Eintragen von Baumwolle in Eg. u. Essigsäureanhydrid, bei Ggw. von H_2SO_4 . Nach Beendigung der Rk. Eingießen in W., schneeweiße Fällung, ll. in Eg., Aceton, Chlf., CH_2Cl_2 , Pyridin, nahezu unlöslich in Ä. Die Tabellen für Mol.-Gewichtsbestst. in Eg. bei Luftggw., bei Luftabschluß u. in Phenol s. im Original. —

Biosan, $C_{12}H_{20}O_{10}$ (II), Zers. bei 270° unter Braunfärbung, $[\alpha]_D^{20} = -6,31^{\circ}$ (in 2-n. NaOH), B. aus I mit 2-n. methylalkoh. NaOH. — Die Reacetylierung von II zu I kann leicht mit kochendem Pyridin-Essigsäureanhydrid oder noch besser mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat vorgenommen werden. — $C_{18}H_{32}O_{10}$ (III), F. $210-215^{\circ}$, $[\alpha]_D^{24} = -4,51^{\circ}$ (in Bzl.) u. $[\alpha]_D^{20} = -10,18^{\circ}$ (in W.), B. aus II mit 45%ig. NaOH u. Dimethylsulfat; III ist ll. in kaltem Chlf., Bzl., Toluol, Eg., Pyridin u. k. W. — 2,3,6-Trimethylglucose-(α,β)-methylglucosid, Kp. $118-120^{\circ}$, $[\alpha]_D^{22} = +62,04^{\circ}$ (in Methylalkohol), B. aus III mit 1%ig. methylalkoh. HCl 60 Stdn. im Autoklaven bei 100° . — 2,3,6-Trimethylglucose, F. $109-112^{\circ}$, B. aus dem vorhergehenden mit 5%ig. HCl 12 Stdn. bei 100° . Die festgestellten Daten für die Drehwerte beweisen, daß es sich hier um dieselbe Substanz wie aus Cellulose u. Cellobiose handelt. — Cellobioseacetat, $[\alpha]_D^{20} = +41,00^{\circ}$, B. aus Celluloseacetat in Essigsäureanhydrid + Eg. mit konz. H_2SO_4 . (Liebigs Ann. 450. 40—58.)

FALKENTHAL.

Fritz Micheel und Watrosław Reich, Über den Nachweis einer Fremdschubstanz in Cellulosefasern. XXIV. Mitt. über Cellulose von K. Hess und Mitarbeitern. (XXIII. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Vff. finden, daß in nach den üblichen Methoden gut gereinigter Baumwolle noch eine Fremdschubstanz vorhanden ist, die sich bei der Reacetylierung der sauren Verseifungsprod. vollständig acetylierter Acetylcellulosen mit Pyridin-Acetanhydrid durch ihre Gelatinierung bemerkbar machte. Die Substanz läßt sich durch Chlf. entquellen u. als weißes Pulver absaugen. Sie wurde durch Lösen in w. Eg. u. Ausfällen mit Ä. gereinigt u. ist anfangs in W. ll. Diese Eigenschaft verliert sich aber beim Altern. Die Präparate enthielten etwa 35—45% Asche, die fast nur aus CaO neben etwas K u. Na besteht, ferner 30—40% C, 5—6% N u. 4,5—6,5% H, spez. Drehung in W. beträgt $+20^{\circ}$. Sämtliche untersuchten Präparate zeigten keinen scharfen F., bei $230-240^{\circ}$ fand Zers. unter Braunfärbung statt. U. Mkr. lassen sich bei der aschefreien Substanz keine Krystalle erkennen, jedoch bekommt man ein scharf ausgeprägtes Liniendiagramm nach DEBYE-SCHERRER. Es hat jedoch keine Verwandtschaft mit dem der Cellulose oder dem mercerisierter Cellulose. Die Substanz wurde bisher aus allen untersuchten Cellulosepräparaten erhalten in einer Ausbeute von höchstens 0,3% der angewandten Cellulose. (Liebigs Ann. 450. 59—65. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst.)

FALKENTHAL.

G. Schultze und K. Hess, Bemerkungen zu der Mitteilung von H. Pringsheim: „Über die Konstitution der Cellulose.“ Vff. haben das von PRINGSHEIM u. Mitarbeitern (vgl. S. 880) beschriebene Cellosan nach deren Vorschrift dargestellt u. finden im Gegensatz zu PRINGSHEIM, daß Präparate von Triacetylcellulose sich in Naphthalin nur auf $218-220^{\circ}$ bei Atmosphärendruck erhitzen lassen. Dabei wird Essigsäure abgespalten, außerdem ist die nach dem Abtreiben des Naphthalins zurückbleibende Substanz, sofern man nach PRINGSHEIM von Celluloseacetat ausgeht, nicht in Bzl.-A. l. Geht man von Acetylcellulose (KAHLBAUM: 53,69% CH_3COOH , ber. 62,5% Triacetylcellulose) aus (Vff. wandten das gleiche Präparat wie PRINGSHEIM an), so erhält man nach dem gleichen Verf. ein Prod., das zwar in Bzl.-A. l. ist, aber nach der Verseifung mit 3-n. methylalkoh. NH_3 u. Ausziehen mit k. W. enthält der wasserlösliche Anteil z. B. 11,31%, der wasserunlösliche z. B. 37,56% Essigsäure, was im Widerspruch zu der Ansicht von PRINGSHEIM steht. Die Unters. der wasserlöslichen Präparate in Kupferamminlg. ergibt keine Identität mit Cellulose; sie können auch auf Grund der schwankenden Drehwerte keinen Anspruch auf Einheitlichkeit machen. Aus diesen Gründen können die Präparate nicht eine molekularlösliche Form der Cellulose sein. Ebensovienig können die wasserunlöslichen Anteile wegen ihres hohen Acetylgehalts aus den wasserlöslichen durch Reassoziierung hervorgegangen sein. Vff. haben zum Vergleich Celluloseacetat KAHLBAUM u. Cellite ohne vorheriges Erhitzen auf 218° mit 3-n. methylalkoh. NH_3 verseift u. das Verseifungsprod. mit H_2O extrahiert. Die wasserlöslichen Anteile sind, wie die nach PRINGSHEIM erhaltenen,

essigsäurehaltig u. kommen in ihrem Drehwert in Kupferammin der Cellulose näher als letztere. Die Präparate von PRINGSHEIM können also schon in dem zur Anwendung gekommenen Celluloseacetat vorhanden gewesen sein. (Liebigs Ann. 450. 65—74. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst.) FALKENTHAL.

A. Korczyński und St. Obarski, *Über einige heterocyclische Derivate von substituierten o-Aminophenolen.* (Roczniki Chemji 4. 169—79. — C. 1924. I. 1542.) SCHÖ.

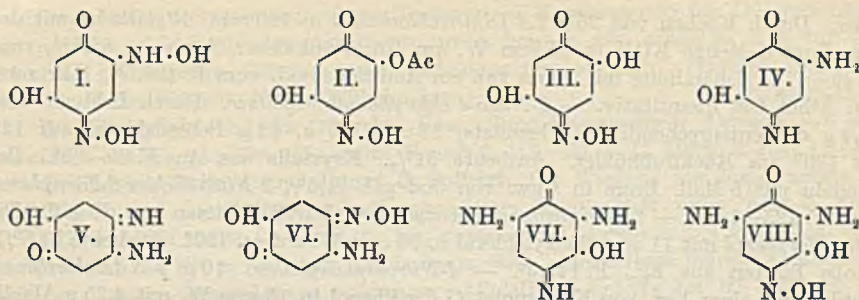
L. Charles Raiford und James C. Colbert, *Die Wirkung von Substituenten bei der Bildung und den Reaktionen bestimmter Äther.* BLOM (Helv. chim. Acta 4. 1029; C. 1922. I. 1182) stellte fest, daß die Rk. zwischen *p*-Chlornitrobenzol u. Methyl- oder Äthylalkohol bei 70° u. niedriger Alkoholkonz. 80% eines Äthers liefert, während bei höheren Temp. Azoxyderiv. entstehen. Allylalkohol lieferte bei 50—85° nur ein Azoxyderiv. Vff. studierten das Verh. von Chlor- u. Bromnitroverb. gegen Alkohole. Es ergab sich folgendes: Die B. von Phenylalkyläthern durch Behandlung von halogeniertem Nitrobenzol mit wss. alkoh. KOH hängt von der Zahl u. der Stellung der Nitrogruppen, der reduzierenden Wrkg. des Alkohols, der Konz. der reagierenden Verb. u. der Temp. ab. Die Rk. zwischen halogeniertem Nitrobenzol u. einem Phenol wird durch Substituenten im Phenol erheblich beeinflußt. Ist eine Nitrogruppe vorhanden, so bleibt die Rk. aus, es sei denn, daß im halogenierten Bzl.-Ring mehr als eine Nitrogruppe enthalten ist. Brom substituiert den Phenylrest in Phenylalkyläthern nicht, wenn dieser 2 oder 3 Substituenten enthält. Handelt es sich um einen Allyläther, so wird die Allylgruppe durch Brom abgesätt. Phenylbenzyläther werden in die entsprechenden bromierten Phenole u. Benzylbromid zerlegt, was darauf hindeutet, daß zuerst Substitution im Phenolkern stattfindet u. dann entstehender HBr den Äther zerlegt. Die Ggw. einer Nitrogruppe im Diphenyläther verhindert den Eintritt von Brom, gleichgültig welches Lösungsm. angewendet wird. Die Zers. von Phenylalkyläthern durch HBr ist nicht vollständig u. scheint durch Substituenten im Phenylrest beeinflußt zu sein. Ist hingegen der Allylrest zugegen, so ist die Spaltung nahezu quantitativ. Diphenyläther werden unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht angegriffen.

Versuche: *2-Amino-4-chloranisol*. Die Red. der entsprechenden Nitroverb. mit Sn-Chlorür u. HCl gab schlechte Ausbeuten. Bessere Ergebnisse lieferte die Red. mit Al-Amalgam. Ausbeute 51,6%. Farblose Nadeln aus 40%ig. A., F. 82—83°. Daneben entstehen geringe Mengen einer roten Azoxyverb. vom F. 117—118°. *Benzoylverb. der Base*, C₁₄H₁₂O₂NCl. Nadeln aus verd. A., F. 77,5°. — *2-Nitro-4-chlorphenol*. Dieser Äther ist bisher noch nicht durch Hydrolyse von Chlornitrobenzol hergestellt worden. Die beim Methylderiv. beschriebene Methode gab hier 41,8% nahezu farblose Nadeln vom F. 61°. Beim Behandeln des Phenetols mit Brom konnte kein Bromderiv. erhalten werden. Die Red. mit Sn-Chlorür gab ein Sn-Doppelsalz, das bei der Benzoylierung die *Benzoylverb.*, C₁₅H₁₃O₂NCl, in Nadelchen vom F. 119° lieferte. — *2-Nitro-4-chlorphenylallyläther*, C₉H₈O₂NCl. Vers., diese Verb. nach dem Verf. von BLOM herzustellen, ergaben bei 50 u. 60° das Ausgangsmaterial zurück, bei 70 u. 85° stark gefärbte Mischungen, aus denen *Tetrachlorazoxybenzol*, C₁₂H₈ON₂Cl₄, vom F. 145° isoliert werden konnte. Die Darst. des Äthers gelang folgendermaßen: 15 g des Ag-Salzes des entsprechenden Phenols in 20 ccm Ä. wurden unter Eiskühlung am Rückflußkühler mit 7,5 ccm Allyljodid in 40 ccm Ä. versetzt. Nach Kochen des Gemischs wurde abgekühlt u. filtriert. Es wurden 77,2% des Äthers in Nadeln vom F. 46° erhalten. — *2-Amino-4-nitrophenol*. Darst. durch Red. von *2,4-Dinitrophenol* mit 48% Ausbeute. BLOMS Verf. gab hauptsächlich 2,4-Dinitrophenol. Der Dinitroäther wurde durch Kochen von *2,4-Dinitrochlorbenzol* in 95%ig. A. mit wss. KOH u. in Ggw. von Äthyljodid mit 68,8% Ausbeute erhalten u. gab bei der Behandlung mit HBr das entsprechende Phenol. *Benzoylverb. des 2-Amino-4-nitrophenetols*, C₁₅H₁₄O₄N₂. Gelbe Nadeln aus A., F. 135—136°. — *2,4-Dinitrophenylallyl-*

äther. Durch Kochen von 25 g *2,4-Dinitrochlorbenzol* in 100 ccm *Allylalkohol* mit der berechneten Menge KOH in 25 ccm W. am Rückflußkühler. Ausbeute 65,8% vom F. 46—47°. Behandlung mit Brom gab ein Additionsprod. vom F. 108,5°. HBr zers. den Äther fast quantitativ. — *2-Nitro-4-chlorphenylbenzyläther*. Durch Erhitzen von 20,4 g des entsprechenden K-Phenolats, 25 ccm W. u. 13 g Benzylchlorid auf 125 bis 160° am Rückflußkühler. Ausbeute 51%. Krystalle aus A., F. 85—86°. Behandeln mit 5 Moll. Brom in Ggw. von Jod gab 91,5% *2-Nitro-4-chlor-6-bromphenol* vom F. 123—124°. — *2,4-Dinitrophenylbenzyläther*. Durch Erhitzen von 20 g *2,4-Dinitrochlorphenol* mit 11 ccm Benzylchlorid u. 25 ccm W. auf ca. 150°. Ausbeute 51,8%. Große Platten aus Eg., F. 149,5°. — *4-Nitrodiphenyläther*. 10 g *p-Nitrochlorbenzol* wurden mit einer Lsg. von K-Phenolat (7,5 g Phenol in 15 ccm W. mit 4,25 g Alkali) 6 Stdn. auf ca. 150° erhitzt. Dann wurde die Hauptmenge des W. abdest. u. der Rückstand zur Entfernung von unverändertem Chlornitrobenzol der Wasserdampfdest. unterworfen. Der zurückbleibende Äther wurde aus A. kristallisiert, Ausbeute 66,4%. Nahezu farblose Tafelchen, F. 60—61°. — Alle folgenden Verbb. wurden in entsprechender Weise hergestellt. *2,4-Dinitrodiphenyläther*. Ausbeute 92,6%. Blattchen aus A., F. 70°. — *2,4-Dinitro-4'-bromdiphenyläther*. Ausbeute quantitativ. Farblose Nadeln aus A. + Eg. (1:2), F. 138,5°. — *2,4-Dinitro-4'-chlordiphenyläther*. Ausbeute 96,6%. Gelbe Tafelchen aus A. + Eg. (1:2), F. 123°. — *2,4,2'-Trinitrodiphenyläther*. Ausbeute 89,4%. Gelbe Nadeln aus A. + Eg., F. 137,5°. — *2,4,3'-Trinitrodiphenyläther*. Ausbeute 76,8%. Gelbe Tafeln aus A. + Eg., F. 135°. — *2,4,4'-Trinitrodiphenyläther*. Ausbeute 97%. Gelbe Tafeln aus A. + Eg., F. 116°. — *2,4-Dinitro-2',4',6'-tribromdiphenyläther*. Ausbeute 27,7%. Nahezu farblose Schuppen aus Eg. (1:1), F. 130,5°. — *2,4,2'-Trinitro-4'-chlordiphenyläther*. Ausbeute 86,9%. Gelbliche Blättchen aus Eg., F. 154°. — *2,4,2'-Trinitro-4'-bromdiphenyläther*. Ausbeute 94,9%. Nahezu farblose Nadeln aus A. + Eg. (1:4), F. 148,5°. — *2-Nitro-4'-chlordiphenyläther*. Ausbeute 72,2%, F. 45,5°. — *2-Nitro-4'-bromdiphenyläther*. Ausbeute 70%. Gelblichgrüne Nadeln aus A. + Eg. (1:2), F. 71°. — *4-Nitro-4'-chlordiphenyläther*. Ausbeute 81%, F. 76,5°. — *4-Nitro-4'-bromdiphenyläther*. Ausbeute 81,3%. Braune Blättchen aus A. + Eg. (1:1), F. 65—66°. — *2-Nitro-4-chlordiphenyläther*. Ausbeute 67,5%. Citronengelbe Blättchen aus A., F. 36—37°. — *2-Nitro-4-chlor-4'-bromdiphenyläther*. Ausbeute 91,2%. Blaßgelbe Nadeln aus A., F. 93—94°. — *2-Nitro-4,4'-dichlordiphenyläther*. Ausbeute 84,4%. Blaßgelbe Nadeln aus A., F. 79°. — *2-Nitro-4,4'-dibromdiphenyläther*. Ausbeute 91,9%. Gelbe Körner, F. 94,5°. — *2-Nitro-4-brom-4'-chlordiphenyläther*. Ausbeute 91,9%. Citronengelbe Nadeln aus A. + Eg. (5:1), F. 100,5°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2652—62. Jowa City, Jowa-Univ.)

KINDSCHER.

F. Kehrman und Max Sterchi, *Über Oxime von Amino- und Oxychinonen der Benzolreihe*. Nach KEHRMAN u. TIESLER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 41. 87 [1890]) liefert symm. Dioxychinon mit NH_2OH -Salzen die Verb. I. Verss. zur Darst. des n. Dioxims waren bisher erfolglos, doch konnte das ebenfalls bisher unbekannte Monoxim (III.) auf verschiedenen Wegen erhalten werden. — *Diacetoxychinon*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$. Aus Dioxychinon, Acetanhydrid u. ZnCl_2 , kurz aufkochen. Citronengelbe Tafeln oder Prismen, F. 150—152°, l. außer in W. Wird von sd. W. verseift. — *Oxyacetoxychinonoxim*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$ (II.). Aus vorigem mit $\text{NH}_3\text{O}\cdot\text{HCl}$ in A., nach 12-std. Stehen 5 Min. erhitzen, A. verdunsten. Hellgelbe Kryställchen aus Bzl., F. 115—120° (Zers.), sll. in A., zl. in W., Bzl. Lsg. in Soda orangegelb, beim Erwärmen rot. — *Dioxychinonoxim*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$ (III.). Voriges kurz mit NaOH erhitzen, mit Säure fällen. Gelbbraune Nadelchen aus W., Zers. zwischen 170 u. 180°, ll. in A., Ä., Eg., h. W., unl. in Bzl., PAE. Lsgg. in Alkalicarbonaten rot, in Laugen orangegelb. — III. entsteht auch aus Amino-oxychinon oder dessen Imid (IV.; vgl. ТУПКЕ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 557 [1883]) mit NH_3O in k. wss. NaOH. Das Amino-oxychinon, zu dem IV. leicht hydrolysiert

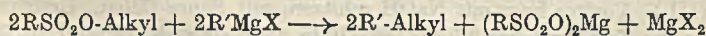


wird, reagiert wohl als tautomeres Dioxychinonimid, indem NH gegen N·OH ausgetauscht wird. Nebenbei bildet sich etwas I. — Reduziert man III. mit SnCl_2 u. konz. HCl, entzinnt das Doppelsalz u. schüttelt nach Entfernung des H_2S u. Zusatz von NH_4OH mit Luft, so fallen rotbraune Nadelchen von Aminoxychinon aus. — *Diacetoxychinonoxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$. Aus III. mit k. Acetanhydrid u. ZnCl_2 . Gelbbraune Nadelchen aus PAe., F. 121° , ll. außer in W.

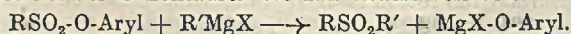
Aminoxychinonoxim, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ (VI.). Aus Diamino-o-chinon bzw. Aminoxychinonimid (V.; vgl. HOEHN, *Helv. chim. Acta* 8. 275; C. 1925. II. 189) mit NH_3O in k. NaOH, nach 10 Min. mit HCl neutralisieren. Orange- bis ziegelrote Nadelchen aus W., Zers. von 195° ab, ll. in A., Ä., zl. in h. W., unl. in Bzl., PAe. Lsgg. in Alkalien orangefarbig, in konz. H_2SO_4 weinrot, mit W. orangegelb. Red. u. nachfolgende Luftoxydation (wie bei III.) liefert V. zurück, woraus sich die Richtigkeit der Formel VI. ergibt. — Mit w. Acetanhydrid u. Na-Acetat liefert VI. wahrscheinlich das *N-Acetyl-deriv.*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$, rote Nadelchen aus W., F. 135° (Zers.), l. in A., Bzl., h. W. (orangerot).

Triaminoresorcinsulfat. Styphninsäure mit Sn u. HCl reduzieren, Doppelsalz in W. mit konz. H_2SO_4 , dann A. u. etwas Ä. versetzen. — *Diaminoxychinonimid* (VII.). Wurde schon von SCHREDER (LIEBIGS Ann. 158. 250 [1871]) aus Triaminoresorcin u. FeCl_3 erhalten. Vff. haben durch die schwach ammoniakal. Lsg. obigen Sulfats Luft gesaugt. Braune Nadelchen. — *Diaminoxychinonoxim*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$ (VIII.). Aus VII. mit NH_3O in k. wss. NaOH, nach 5 Min. gelblichrote Lsg. mit HCl neutralisieren. Gelbbraune Nadelchen, nicht umkrystallisierbar, ll. in W. (gelb, grün fluoreszierend). Red. u. Reoxydation liefert VII. zurück (Beweis für Formel VIII.). — *Diacetaminooxychinonimid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$ (nach VII.). Durch Acetylierung von VII. Dunkelbraunrote, violett schimmernde Nadeln aus W. Lsgg. in A. u. h. W. violett, Alkalien rot, konz. HCl violett, konz. H_2SO_4 himbeerrot. — *Diacetaminooxychinon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$. Alkal. Lsg. des vorigen 12 Stdn. stehen lassen, mit verd. HCl fällen. Braunrote Nadeln aus A., wl. in k., l. in h. W., A. (schmutzigrot), unl. in Bzl. Lsgg. in NaOH rot, konz. H_2SO_4 bräunlich orangegelb, mit W. violettrot. — *Dioxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_4$. Aus vorigem oder vorvorigem in k. alkal. Lsg., gelbe Lsg. mit Essigsäure fällen. Hellgelbe Nadelchen aus W., Zers. oberhalb 180° , zl. in k., sl. in h. W. (hellgelb), unl. in A., Bzl. Lsgg. in NaOH gelb, konz. H_2SO_4 braunrot, mit W. violett. Red. u. Reoxydation liefert Diacetaminooxychinonimid zurück. (*Helv. chim. Acta* 9. 859—66. Lausanne, Univ.) LB.

Henry Gilman, Jack Robinson und Nathaniel J. Beaber, *Die Reaktion zwischen Organomagnesiumhaliden und den Estern schwefelhaltiger Säuren*. (Vgl. S. 801. 890.) Die Alkylester der Sulfonsäuren reagieren mit Organomagnesiumhaliden folgendermaßen:



während bei Arylestern der Sulfonsäuren die Rk. anders verläuft:

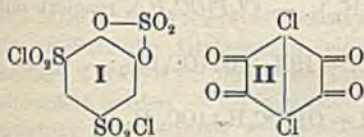


Vff. studierten die Umsetzungen zwischen RMgX mit Estern der Sulfin-, Sulfen-,

Thiocarboxyl-, Thioncarboxyl- u. Dithiocarboxylsäuren u. fanden, daß alle nach der 2. Gleichung zu reagieren scheinen.

Versuche: *Di-n-butylsulfid*. 0,2 Mol der Verb. wurden langsam zu 2 Mol *Phenyl-MgBr* gegeben. Nach der Hydrolyse u. dem Aufarbeiten des Rk.-Prod. in üblicher Weise wurden 40% *Diphenylsulfoxyd* u. 44% *n-Butylalkohol* erhalten. — *Äthyl-p-toluolsulfinat* (0,27 Mol.) gab mit etwas mehr als 1 Mol *Benzyl-MgCl* 57,2% *Benzyl-p-tolylsulfoxyd*. — *n-Butyl-p-toluolsulfinat* (0,1 Mol.) lieferte mit der entsprechenden Menge *Phenyl-MgBr* 46% *Phenyl-p-tolylsulfoxyd* u. 67% *n-Butylalkohol*. Das Sulfoxyd gab mit H_2O_2 das zugehörige Sulfon. Weiterhin wurde das Sulfoxyd durch Oxydation des *Phenyl-p-tolylsulfids* mit 30%ig. H_2O_2 erhalten. F. 124°. — *Diphenylsulfid* ergab mit *Phenyl-MgBr* bzw. *Benzyl-MgCl* 74% *Diphenylsulfoxyd* u. 87,5% *Phenol* bzw. 52,2% *Dibenzylsulfoxyd* u. 53% *Phenol*. — *Methylphenylsulfenat* lieferte mit *Phenyl-MgBr* *Diphenylsulfid*. Wurde ein leichtverkohelter Rückstand der Rk. weitererhitzt, so konnte eine kleine Menge *Diphenylsulfoxyd* erhalten werden, was darauf hindeutet, daß die Rk. auch nach Gleichung 1 verlaufen ist. — Aus *Äthylthiolbenzoat* u. *Phenyl-MgBr* wurde *Triphenylcarbinol* u. *Äthylmercaptan* gewonnen. *Äthylbenzol* konnte auch nicht in Spuren aufgefunden werden. — *Äthylthionbenzoat* (Kp.₁₁ 112—120°) lieferte mit *Phenyl-MgBr* nach der Hydrolyse einen weißen Nd., ll. in A., Chlf., u. Bzl., unl. in Ä., der Mg enthielt u. nach 4-tägigem Stehen mit verd. HCl *Benzophenon* ergab. Außerdem wurde ein in Ä. l. schwefelhaltiges Öl erhalten, aus dem große Krystalle vom F. 143° auskrystallisierten. Dest. des Öls gab mehr *Benzophenon* u. eine Mischung S-haltiger Verb. — *Äthylthiobenzoat*. Darst. aus *Phenyl-MgBr* u. CS_2 in Ä. u. Kochen des Gemisches mit *Diäthylsulfat*. Kp.₁₅ 155—160°. Bei der Einw. von *Phenyl-MgBr* in der Siedehitze u. Zufügen von *Benzoylchlorid* entstand bei der Hydrolyse eine Verb. vom F. 181—183°, die sehr wahrscheinlich *Triphenylmethylthiobenzoat*, $(C_6H_5)_3C \cdot S \cdot COC_6H_5$ ist. Außerdem wurde *Thiobenzoaldisulfid*, $(C_6H_5C \cdot SS-)_2$, vom F. 115—116° erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2715—18. Ames [J.], State Coll.) KINDSCHER.

Jakob Pollak und Erich Gebauer-Fülnegg, *Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole*. III. Mitt. (II. vgl. S. 563.) Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Brenzcatechin entstehen in der Hauptsache 2 Verbb.: das Disulfonchlorid des freien u. das des an beiden OH-Gruppen durch denselben Schwefelsäurerest veresterten Brenzcatechins (I). Analoga zu letzterer Verb. konnten bei den anderen Phenolen nicht erhalten werden; sie ist charakteristisch für o-ständige Hydroxylgruppen u. wurde in das Anilid bzw. Methylanilid, das durch Diazomethan in Übereinstimmung mit Formel I nicht angegriffen wird, überführt. Die Brenzcatechin-



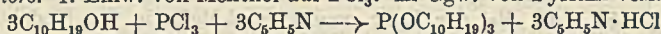
sulfonsäuren wurden nur dann genauer untersucht, wenn dadurch ein Einblick in die bei verschiedenen Bedingungen verschiedene Wirkungsweise der Chlorsulfonsäure möglich schien. — Mit dem Hydrochinon konnten keine Sulfochloride gefaßt werden, sondern

es entstanden offenbar nur Sulfonsäuren u. bei energischer Einw. der Chlorsulfonsäure: Pentachlorphenol, Chloranil u. in geringerer Menge p-Dichlordichinoyl (II), das nicht durch Acetylchlorid, wohl aber durch reduzierende Acetylierung in Tetraacetylhydrochloranilsäure übergeführt wurde. — Ein Mono- u. Disulfochlorid der Salicylsäure wurde dargestellt.

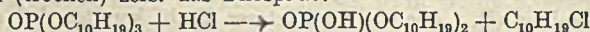
Versuche. Dargestellt von Rudolf Pollak. *Brenzcatechindisulfonsäure*, *1,2-Dioxybenzol-4,6- (oder -3,5-) -disulfonsäure*, Ba-Salz, $C_6H_4O_8S_2Ba$; aus 5 g Brenzcatechin u. 50 g Chlorsulfonsäure, stehen lassen, eindunsten im Vakuum, Überführung in das Ba-Salz; aus 50%ig. A. — *Brenzcatechindisulfochlorid*, *1,2-Dioxybenzol-3,5-disulfochlorid*, $C_6H_4O_6Cl_2S$; durch Erhitzen obigen Gemisches auf 110° (1½ Stdn.),

Eingießen in konz. HCl; aus Bzn., büschelförmige Krystalle, Zers. bei 149—150°; gibt mit FeCl₃ Grünfärbung, in W. gel. deutliche Cl-Rk. — *Neutraler Schwefelsäure-ester des Brenzcatechindisulfochlorids*, C₈H₂O₈Cl₂S₃; Erhitzen obigen Gemisches auf 150° (8 Stdn.), Eingießen in konz. HCl, aus CS₂, Prismen, F. 143°. Daraus mit Anilin in Aceton: *Anilid*, C₁₈H₁₄O₈N₂S₃; aus wss. Aceton, Nadeln, Zers. bei 304°. Analog: *Methylanilid*, C₂₀H₁₈O₈N₂S₃; F. 146°. — Von **Viktor Weinmayr** u. **Erich Malnic** wurde durch Erhitzen von Hydrochinon mit Chlorsulfonsäure auf 150—160° (8 Stdn.), Aufschlänmen in W. oder HCl ein Krystallgemisch dargestellt, aus dem *Chloranil*, F. 290°, gewonnen werden konnte. Bei 80-std. Erhitzen entstehen weiße Krystalle, die, in h. KOH gel., u. mit H₂SO₄ gefällt, sich in eine weiße Verb. u. ein rotes Filtrat zerlegen lassen. Erstere sind *Pentachlorphenol*, C₆Cl₅OH; aus Bzn., F. 189°. Daraus durch Diazomethan oder Dimethylsulfat: *Methyläther*, C₇H₃Cl₅O, F. 106,5°. — Aus dem roten Filtrat scheidet sich *p-Dichlordichinoyl*, C₉O₄Cl₂, in roten Krystallen ab, Zers. von 280° an. Erhitzen mit Na-Acetat, Zn-Staub u. Essigsäureanhydrid (5 Stdn.) liefert *Tetraacetylhydrochloranilsäure*, C₁₄H₁₂O₈Cl₂; aus A., F. 235°. — Von **Kalimuddin Tayebali Bandoekwala** wurde *Salicylsäuremonosulfochlorid* unter geringer Abänderung (Arbeiten bei Zimmertemp.) der im D. R. P. 264 786 u. von STEWART (Journ. Chem. Soc. 121. 2559; C. 1923. I. 517) angegebenen Bedingungen dargestellt, ferner *Salicylsäuredisulfochlorid*, C₇H₄O₇Cl₂S₂, durch Erhitzen von Salicylsäure mit der 10-fachen Menge Chlorsulfonsäure auf 130—140° (1½ Stdn.), Eingießen in HCl; aus Bzl., F. 185°. (Monatshefte f. Chemie 47. 109—18. Wien, Univ.) W. WOLFF.

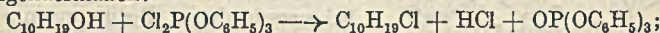
T. Milobedzki und **J. H. Kolitowska**, *Einwirkung von Menthol auf die Chloride des Phosphors*. 1. Einw. von Menthol auf PCl₃. In Ggw. von Pyridin verläuft die Rk.:



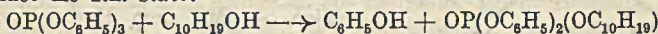
Menthylphosphit, P(OC₁₀H₁₉)₃. Krystalle, unl. in W., l. in organ. Mitteln. F. 44—45°, [α] = -30°. Zers. sich beim Erhitzen im Vakuum auf ca. 240° zu Menthen u. H₃PO₃. Trockener HCl verwandelt es in Menthylchlorid u. *sauren Ester*: HOP(OC₁₀H₁₉)₂. In Abwesenheit von Pyridin bildet sich aus Menthol u. PCl₃ vorwiegend P(OC₁₀H₁₉)₃, daneben aber der saure Ester, HOP(OC₁₀H₁₉)₂ u. Menthylchlorid. — POCl₃ gibt mit Na-Mentholat quantitativ *Menthylphosphat*, OP(OC₁₀H₁₉)₃. Krystalle; unl. in W., l. in organ. Mitteln, F. 86°, [α] = -100,0°. Zers. sich bei 230° (Vak.) in Menthen u. H₃PO₄. HCl (trocken) zers. das Phosphat:



Die Einw. von Menthol auf POCl₃ führte zu 75% Menthylphosphat u. zum *sauren Ester*, OP(OH)(OC₁₀H₁₉)₂ + C₁₀H₁₉Cl. — Einw. von PCl₅. Zunächst reagiert nur 1 Mol. Menthol mit PCl₅: C₁₀H₁₉OH + PCl₅ → C₁₀H₁₉Cl + POCl₃; das gebildete POCl₃ reagiert mit Menthol unter B. von OP(OC₁₀H₁₉)₃. — Cl₂P(OC₆H₅)₃ reagiert mit Menthol folgendermaßen:



daneben findet die Rk. statt:



Konz. wss. HCl verwandelt PCl₅ in 2HCl + OPCL₃ (84%). Menthol reagiert demnach mit PCl₃ u. POCl₃ nach der Art der aliph. Alkohole: es bilden sich zunächst die neutralen Ester, die durch HCl teilweise in Chlorid umgewandelt werden. Die Einw. von PCl₅ zeigt, daß die Eigenschaften von 2Cl-Atomen im Cl₂PCl₃ nicht dieselben sind, wie die der übrigen 3 Cl-Atome. (Roczniki Chemji 6. 67—96. Warschau, Anorg. chem. Inst. Univ. Poznań, Landw. Hochsch.) SCHÖNFELD.

Ernst Deussen, *Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe*. (II. Mitt.) (1. vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 318 [1914].) Es wird darauf hingewiesen, daß der von KLINGEMANN (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 317; C. 1923. III. 373) gegebene Überblick über die Geschichte der Sesquiterpenforschung die Arbeiten von SCHREINER u. KREMERS, die eine noch heute gültige Einteilung dieser Verb. gegeben haben,

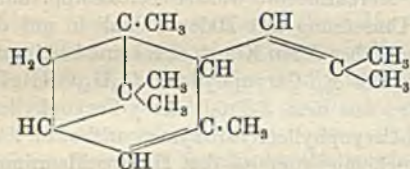
unberücksichtigt läßt. — SEMMLER hatte für die Caryophyllene Konst.-Formeln aufgestellt, bei denen er es aber unentschieden ließ, welche der beiden Formeln dem β - u. welche dem γ -KW-stoff zukommt. Vf. prüft das chem. Verhalten der Doppelbindungen im Caryophyllenmol. nach verschiedenen Richtungen, wobei auch das Santen zum Vergleich herangezogen wurde. Bei der Dehydrierung mit S nach RUZICKA wurden KW-stoffe erhalten, die $C_{15}H_{18}$, $C_{14}H_{16}$ u. $C_{10}H_{14}$ zusammengesetzt waren u. nicht näher charakterisiert werden konnten; bei der Hydrierung von α , β - wie von γ -Caryophyllen mit H u. Pd bezw. Ni werden 2 Atome H, bei der Bromierung 2 Atome Br glatt aufgenommen, während 2 weitere Br-Atome sich langsam u. nur unter Entwicklung von HBr anlagern. Mit Mercuriacetat wurden bei Temp. unter 0° Hg-Additionsverb. erhalten, die durch Umsetzung mit Halogenalkali in gut definierte Hg-Verb. übergeführt werden konnten, über deren Konst. sich keine bestimmte Meinung äußern läßt. Aus der Br-Hg-Verb. des α , β -Caryophyllens, $C_{15}H_{24}OHHgBr$, wurde durch KBr eine Verb. $C_{15}H_{24}\cdot OH\cdot Br$, aus dem J-Prod. des γ -Caryophyllens eine Verb. $C_{15}H_{24}\cdot OH\cdot J$ erhalten. Im α , β -Caryophyllenhydroxymercurifluorid liegt der erste fluorhaltige Körper in der Terpenchemie vor; α_D der Halogenide nimmt mit fallendem At.-Gew. ab, ohne daß hier das F eine Sonderstellung einnimmt. Umsetzungen der Hg-Acetatverb. mit mehrbas. u. organ. Säuren ergaben z. T. normal, z. T. kompliziert zusammengesetzte Additionsprodd., im Falle der H_2SO_4 eine Verb. von

der Zus. $C_{15}H_{24}\left\langle \begin{array}{l} O \\ Hg \end{array} \right.$. Santen gibt bei Temp. unter 0° keine Hg-Verb., über 0° verlaufen nebeneinander zwei Rkk.: Es entsteht die n. Hg-Acetatverb. u. infolge sekundärer Rk. die Oxydationsprodd. $C_9H_{14}(OH)_2$ (vermutlich Santenglykol) u. $C_9H_{14}O$. Mit KJ entsteht eine dem Caryophyllen analoge J-Verb., $C_9H_{14}OHHgJ$. Die Verss. sind eine Stütze für die Annahme, daß die mit Hg-Acetat reagierende Doppelbindung des Caryophyllens nicht im Kern, sondern in der Seitenkette anzunehmen ist. — Das blaue β -Caryophyllennitrosit ist durch den ungewöhnlich hohen Wert von $[\alpha]$: $+1600$ bis $+1800^\circ$ u. durch seine Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Es wurde die Einw. von Kali untersucht u. als Lösungsm. für letzteres außer dem schon früher verwendeten Methyl- u. Äthylalkohol noch α -Propylenglykol u. Allylalkohol herangezogen; die erhaltenen Alkoxyverb. bestanden in mehreren Fällen aus 2 Isomeren, die durch Schmelzpunkt u. opt. Drehungsvermögen verschieden waren. Das Äthoxynitrosocaryophyllen entsteht auch aus dem β -Nitrosochlorid u. den beiden isomeren Nitrosochloriden des γ -Caryophyllens, woraus sich schließen läßt, daß die beiden negativen Gruppen NO_2 u. Cl strukturell sich an derselben Stelle des Mol. befinden. Es lagert an die noch freie Doppelbindung Br_2 oder HCl an. Die freie OH-Gruppe des Monoäthylenglykoxynitrosocaryophyllens lieferte einen Phenylcarbaminsäureester, das K-Salz des Glykolats u. einen Methylester. Das Allyloxynitrosocaryophyllen addiert 4 Atome Br ohne HBr-Entwicklung, von denen 2 durch $AgNO_3$ leicht wieder eliminiert werden. — Bei kurz dauernder Einw. von alkoh. Kali auf das blaue β -Nitrosit entsteht eine farblose, monomolekulare Modifikation, die durch Behandeln mit 30° w. Eg. in die blaue Verb. rückverwandelt werden kann. Am einfachsten lassen sich diese Vorgänge analog wie beim Trimethylenäthylennitrosit von SCHMIDT (z. B. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2323 [1902]) erklären, wenn man sie in die Seitenkette des Mol. verlegt, wobei jedoch die Oximnatur des farblosen Nitrosits nicht nachweisbar war:



β -Hydrochlorcaryophyllennitrosit spaltet mit alkoh. Kali HCl u. NO_2 ab, wobei u. a.

ein mit einem bei der Darst. von α -Caryophyllennitrosochlorid in den Mutterlaugen zurückbleibender ident. Körper $C_{15}H_{24}(NO)OC_2H_5$ erhalten wird, der 2 Moll. HCl zu addieren imstande ist. — Durch sein spektralanalyt. Verh. wurde die Zus. des β -Jodcaryophyllennitrosits dahin entschieden, daß das J nicht an der noch freien Doppelbindung des β -Nitrosits haftet, sondern im Sinne der Wernerschen Theorie ionogen an die N_2O_3 -Gruppe gebunden zu sein scheint. Zur Charakterisierung der beiden Doppelbindungen im Caryophyllen ist bedeutungsvoll, daß das Jodnitrosit noch 1 Mol. HCl, das β -Hydrochlorcaryophyllennitrosit nicht mehr J anzulagern vermögen. — Das vergleichsweise untersuchte Santen zeigt bei der katalyt. Hydrierung



u. gegen alkoh. Kali ein ähnliches Verh. wie das Caryophyllen; das Santennitrosit wird nur schwierig in eine monomolekulare Form u. ein Hydrochlornitrosit übergeführt. Da es nicht gelang, α , β - u. γ -Caryophyllen mit Na u. Amylalkohol zu hydrieren,

wurde geschlossen, daß im β -Caryophyllen keine konjugierte Doppelbindung vorhanden ist, u. nebenst. Formel für das β -Caryophyllen aufgestellt, während für die γ -Verb. bis auf weiteres die alte Semmlersche Formel bestehen bleibt.

Versuche. (Mit E. Ober, Bauke, Pack, Hacker u. Schwechten.) Caryophyllen: *Dehydrierung* mit S durch allmähliches Erhitzen auf 250° (6 Stdn.); Kp.₁₂ des gereinigten Reaktionsprod. von ca. 130 — 160° . Die niedrigst sd. Fraktion Kp.₁₅ 92 — 95° von der Zus. $C_{10}H_{14}$ gab keine faßbaren Oxydationsprod., die mittlere Fraktion, Kp._{12,5} 152 — 153° , $C_{14}H_{18}$ u. die höchst sd. Fraktion, Kp.₁₂ 173 — 174° , $C_{14}H_{16}$, konnten nicht weiter charakterisiert werden. — *Dihydrocaryophyllen*, $C_{15}H_{26}$, a) durch katalyt. Hydrierung mit Pd nach PAAL; Kp.₁₅ 126° , D.₁₈ $0,8893$, n_D^{18} $1,4885$, Mol.-Refr. $66,69$; bei der Oxydation mit Permanganat bleibt die Verb. zum größten Teil unangegriffen. b) mit Ni bei 110 — 120° (21 Stdn.); Kp.₁₁ 126 — 127° , $\alpha_D = -23,4^\circ$. — *Caryophyllenglykol*, $C_{15}H_{24}O_4$, vgl. Liebigs Ann. **388**. 163 [1912]; F. 120° . *Caryophyllenglykol*, $C_{10}H_{18}O_3$, vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 379 [1909] u. Liebigs Ann. **369**. 53 [1909]; beide Glykole ließen sich nicht nach PAAL hydrieren. *Anlagerung von Br an α , β - u. γ -Caryophyllen* durch Br in PAe. bei -15° oder nach ROSENMUND mit Pyridindibromidbromhydrat, nicht krystallisierbar: $C_{15}H_{24}Br_2$; auch die 4 Atomen entsprechende Menge Br wird entfärbt. — *Mercuriacetverb. des α , β -Caryophyllens* (vgl. DEUSSEN u. OBER, Ztschr. f. angew. Ch. **36**. 349 [1923]). Schütteln mit Mercuriacetat in W. bei -5° unter öfterem Auftauen. — Mit KCl: *Chlorprodukt*, $C_{15}H_{25}OHgCl$, aus Essigester oder Bzl. in der Kälte, Nadeln, F. bis auf einen Rest 99 — 100° ; $[\alpha]_D^{20} = +16,54^\circ$ (2,94% Bzl.-Lsg.). Durch Einleiten von HCl-Gas in die Bzl.-Lsg. entsteht neben $HgCl_2$ Caryophyllendihydrochlorid (F. 69 — 70°). — Mit KBr: *Bronprodukt*: $C_{15}H_{25}OHgBr$, aus Ä., Nadelchen, Erweichen bei 43° , F. 73° . Eliminierung des Hg mit Br oder KBr führt zur Verb. $C_{15}H_{24}Br_2(OH)Br$; schwach gelbliches Öl. — *Jodprodukt*, $C_{15}H_{25}OHgJ$, analog; aus Bzl., Essigester oder Chlf., Nadeln, F. $146,5^\circ$; bei Zusatz von Br zur Lsg. in Bzl. oder Chlf. scheidet sich J aus unter Violettfärbung der Fl. — *Fluorprodukt*, $C_{15}H_{25}OHgF$, mit KF; aus Bzl. oder Essigester, amorphe M., Erweichen bei 60° , F. 78° , $[\alpha]_D^{20} = +15,26^\circ$ (1,42% Bzl.-Lsg.). — *Carbonatverb.*, $C_{32}H_{50}O_8Hg_3$, mit $KHCO_3$; Reinigung durch Extraktion mit Ä. u. Bzl., körniges Pulver, Zers. bei ca. 188° . Konst.-Formel: $C_{15}H_{24}(OH)Hg \cdot O \cdot C(:O) \cdot O \cdot HgOC(:O) \cdot Hg(OH)C_{15}H_{24}$. — *Umsetzungsprod. mit alkoh. H_2SO_4* , $C_{15}H_{24}OHg$, Zers. bei 122° ; $[\alpha]_D^{22} = +44,8^\circ$ (0,7569% Bzl.-Lsg.). — *Umsetzungsprod. mit alkoh. Phosphorsäure*, $C_{15}H_{27}O_5PHg$; amorphe M., zähfl. bei 84 — 85° , Zers. bei 110° ; $[\alpha]_D^{26} = +66,52^\circ$ (0,8195% Bzl.-Lsg.). — *Umsetzungsprod. mit Oxalsäure*, $C_{17}H_{24}O_5Hg_2$; aus

Chlf. Nadeln, Zers. bei 179°. Konst.-Formel $C_{15}H_{24}HgO \cdot Hg(COO)_2$. Beim Erwärmen mit HCl entsteht ein Sesquiterpen $C_{16}H_{24}$. — *Umsetzungsprod. mit Zimtsäure*, $C_{33}H_{38}O_5Hg_2$; aus Essigester, Nadeln, Zers. bei 154°. $[\alpha]_D = -21,68^\circ$ (1,15% ig. Essigesterlsg.). Konst. analog der Oxalsäureverb. — *Mercuriacetatverb. des γ -Caryophyllens*, $C_{15}H_{21}(OH)HgCH_2COO$; aus den Mutterlaugen von der Herstellung des β -Nitrosits gewonnenes γ -Caryophyllen ($\alpha_D = -21,66$ bis $-22,11^\circ$) wurde analog der α, β -Verb. behandelt, wobei man zweckmäßig einen Überschub des KW-stoffs anwendet; Reinigung mit PAe., klebrige M. — *Chlorprod.*, $C_{15}H_{21}(OH)HgCl$, Nadeln, F. 94°, l. in Bzl., Chlf., Essigäther. — *Bromprod.*, $C_{15}H_{21}(OH)HgBr$, Nadeln, Zers. bei 99°. — *Jodprod.*, $C_{15}H_{21}(OH)HgJ$, Nadeln, F. 96°, $[\alpha]_D^{21} = -9,29$ (3,798% Benzollsg.). Daraus durch Einw. von Jodjodkaliumlsg.: *Verb. $C_{15}H_{21}(OH)J$* , Tafeln, F. 58° zu einer zähen Schmelze, die bei 75° unter Zers. klar wurde. — *Umsetzungsprod. mit Cyankalium*, $C_{16}H_{25}ONHg$; aus W.-Essigester (neben einem unl. Prod., s. u.); vierkantige Säulen, Zers. bei 134°, $[\alpha]_D = +9,68^\circ$ (3,06% Essigesterlsg.). Durch H_2S entsteht neben HgS der KW-stoff $C_{15}H_{24}$. Die in Essigester unl. *Verb. $C_{17}H_{24} \cdot ON_2Hg_2$* , aus sd. Essigester, Zers. bei 156°, besitzt wahrscheinlich die Konst. $C_{15}H_{21}HgO \cdot HgCy_2$. — *Methoxynitrosocaryophyllen*, $C_{16}H_{27}NO_2$, vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 329 [1914]; aus dem blauen β -Nitrosit durch Umsetzung mit methylalkoh. Kali; 2 Isomere: F. 152 u. 138°, $[\alpha]_D = +204,5$ u. $+42,52^\circ$. — *Äthoxynitrosocaryophyllen*, $C_{17}H_{26}NO_2$, F. 165°; $[\alpha]_D = +217,13^\circ$. *Bromprod.*, $C_{17}H_{26}Br_2NO_2$; aus A., Nadeln, Zers. bei 134,5°; $[\alpha]_D^{20} = +85,62^\circ$ (in Bzl.). *HCl-Verb.*, $C_{15}H_{24}HCl \cdot NO \cdot OC_2H_5$; Sättigen der Lsg. in Ä. mit HCl-Gas; aus A., Nadeln, Zers. bei 137°; anscheinend inaktiv. — *Monoäthylenglykoxynitrosocaryophyllen*, $C_{17}H_{26}NO_3$, Darst. unter Ausschluß von W.; aus Essigester scheiden sich zuerst Würfel oder Plättchen, F. 132°, $[\alpha]_D = +97,5^\circ$, aus, darauf Nadeln, F. 156–157°, $[\alpha]_D^{19} = +151,3^\circ$ (3,1% Benzollsg.); beide Isomere nehmen in CCl_4 oder Chlf. 2 Atome Br auf. Die erste Modifikation reagierte mit Phenylisocyanat u. gab ein K-Salz. — *α -Propylenglykoxy-nitrosocaryophyllen*, $C_{18}H_{31}NO_3$; aus Bzl.: a-Modifikation, Nadeln, F. 132°, $[\alpha]_D^{16} = +139,8^\circ$ (in Bzl.), b-Modifikation, Prismen, F. 146°, $[\alpha]_D^{23} = +126,9^\circ$ (in Bzl.). — *Allyloxy-nitrosocaryophyllen*, $C_{18}H_{29}NO_2$; aus A., hexagonale Säulen, F. 136°, $[\alpha]_D = +220,88^\circ$ (3,1% Benzollsg.). Liefert verschiedene *Bromierungsprod.* — *Propoxy-nitrosocaryophyllen*, $C_{18}H_{31}NO_2$, $[\alpha]_D = +191,14^\circ$; *Benzylxyverb.*, $C_{22}H_{31}NO_2$, $[\alpha]_D = +188,16^\circ$; *Isoamyloxyverb.*, $C_{20}H_{35}NO_2$, $[\alpha]_D = +90,73^\circ$. — *β -Nitrosocaryophyllen (?)* entsteht anscheinend bei der HCl-Abspaltung aus dem β -Hydrochlornitrosit (F. 140°; Liebig's Ann. 388. 159 [1912]) mit methylalkoh. Kali; F. 123°, $[\alpha]_D = +50,76^\circ$ (in Bzl.); bei Verwendung von äthylalkoh. Kali bildet sich offenbar *Athoxy-nitrosocaryophyllen*, aus A., F. 125,5°. — An das *J-Prod. des blauen β -Nitrosits*, $C_{15}H_{24}N_2O_3J$, läßt sich in Ä. bei -15 bis -20° HCl anlagern zum *Hydrochlorcaryophyllenjodnitrosit*, $C_{15}H_{25}ClN_2O_3J$, aus Bzl., hexagonale Prismen, Sintern bei 141° unter Rotfärbung, F. unter Zers. bei 143°; $[\alpha]_D^{21} = +3,82^\circ$ (in Bzl.). — Umwandlung des blauen in das farblose Nitrosit wie Liebig's Ann. 356. 14 [1907], Trennung von mitentstandenen Äthoxy-nitrosokörper, F. 165°, durch fraktionierte Krystallisation aus PAe.; Nadeln, Zers. bei 134°; $[\alpha]_D^{24} = +112^\circ$ (in Bzl.); regeneriert leicht die blaue Verb.

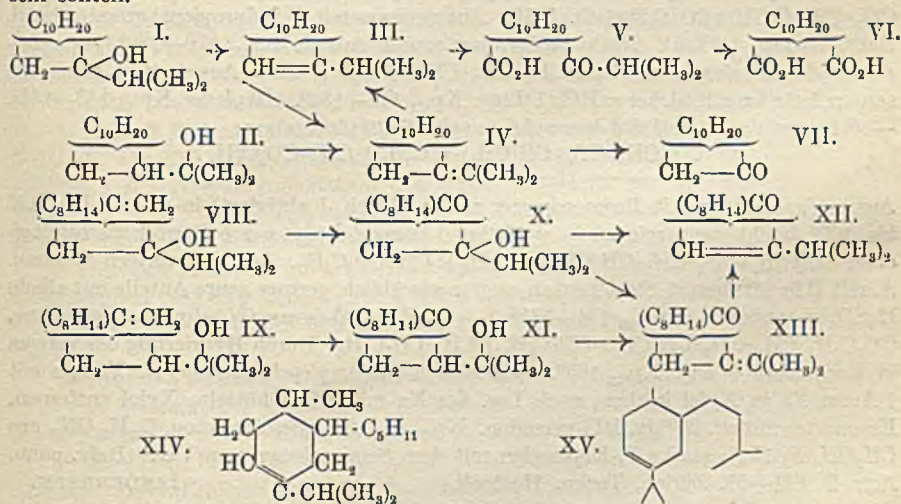
Santen: Es wurde ein Präparat mit den Konstanten $\alpha = -0,2^\circ$ bis $-0,3^\circ$, $D_{20} 0,865$, $n_D^{20} = 1,4663$ verwandt. — *Anlagerungsverb. von Mercuriacetat*, $C_{11}H_{18}O_3Hg$; Schütteln von Santen mit überschüssigem Hg^{++} -Acetat in wss. Lsg. bei 0°, Filtrieren vom Hg-Acetat, Ausäthern; aus Chlf., Nadeln, F. 126–127°, opt. inaktiv. Mit KJ: *Jodprod.*, $C_9H_{14} \cdot OHHgJ$; aus Bzl., Essigester oder Chlf., Nadeln, F. 130–131°. — Beim Einleiten von H_2S nach dem Abfiltrieren vom Hg-Acetat, Ausäthern, Dest. im Vakuum erhält man anscheinend *Santenglykol*, $C_9H_{13}(OH)_2$, F. 192–193°, neben einer *Verb. $C_9H_{14}O$* , Kp.₂₄ 89–90°. — *Dihydrosanten*, C_9H_{16} , durch katalyt. Hydrierung nach PAAL; $D_{18,5} 0,8712$, $n_D^{18,5} 1,4636$, Mol.-Refr. 39,25. — *Santenol*, $C_9H_{16}O$; Eintragen

von Santen in gekühlte H_2SO_4 -Ä.-Mischung, Zusatz von Soda; aus PAe., F. 97°, Kp. 195,5—196,5°. — *Santennitrosit* (nach MÜLLER, Arch. d. Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 238. 370 [1900] u. a.); nebenbei entsteht ein grüner, in PAe. unlösl. Körper; aus A. blaue Prismen, F. (schwankend) 123—126°. Mit methyl- oder äthylalkoh. Kalilauge gewinnt man eine *Verb.* $C_9H_{14}N_2O_3$, F. 103,5—104° bezw. Zers. bei 105°. — *Santennitrosit-hydrochlorid*, $C_9H_{15}ClN_2O_3$; Einleiten von HCl in Nitrosit in A.; F. unter Zers. 98°. — *Hydrierungsprod. des Santennitrosits*, $C_9H_{16}N_2O_3$; nach PAAL; aus A., Prismen, F. 87 bis 88°. — *Verb.* $C_9H_{14}N_2O_4$; Belichten einer alkoh. Lsg. des blauen Nitrosits; aus A., Nadelchen, Zers. bei 216°. — Das oben erwähnte *grüne Nitrosit*, $C_9H_{14}N_2O_3$, aus A., Zers. bei 127—128°, wird durch alkoh. Kali in die weiße Modifikation, F. 104°, überführt. — β -*Isocaryophyllenalkohol* wurde dargestellt nach BERTRAM-WALBAUM, F. 94—95° (ließ sich nicht hydrieren), die α - u. β -*Verb.* nach ASAHINA u. TSUKAMOTO (Journ. Pharm. Soc. Japan, Juni 1922; C. 1922. III. 826) mit geringen Abänderungen; F. 116—117° bezw. 95°. Die α -*Verb.* reagiert nicht mit CrO_3 nach WIENHAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 322 [1914]), die β -*Verb.* gibt tafelförmige rote *Krystalle*, $(C_{15}H_{25})_2 \cdot CrO_4$, Zers. bei 116°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 114. 63—122. Leipzig, Univ.) W. W.

L. Ruzicka und M. Pfeiffer, *Höhere Terpenverbindungen*. XXVIII. *Zur Kenntnis des Elemols*. (XXVII. vgl. RUZICKA u. RUDOLPH, Helv. chim. Acta 9. 118; C. 1926. I. 2458.) Nach JANSCH u. FANTL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1363; C. 1923. III. 373) soll das im Manilacleimöl enthaltene kristallisierte *Elemol*, $C_{15}H_{26}O$, ein bicycl. Alkohol sein u. bei der Benzoatbildung nach SEMMLER u. FUTUNG LIAO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1286 [1917]) infolge Ringsprengung in ein fl. monocycl. Isomeres übergehen. Die starke Exaltation der Mol.-Refr. des festen Alkohols (69,13 statt 68,12 für $\overline{1}$) wird auf einen Vierring zurückgeführt. JANSCH u. FANTL haben jedoch übersehen, daß SEMMLER u. FUTUNG LIAO nicht nur aus dem über das Benzoat gereinigten, sondern auch aus dem ursprünglichen Elemol ein u. dasselbe *Tetrahydroderiv.*, $C_{15}H_{30}O$, erhielten, womit ihre Annahme einer Ringsprengung hinfällig wird. Das angebliche „Dihydroelemol“ aus dem festen Elemol ist — ganz abgesehen von den schlecht stimmenden Analysenzahlen — sicher ein unvollständig hydriertes Prod. — Vff. fanden, daß sich Elemol gut über das Benzoat reinigen läßt, da letzteres im H o c h v a k u u m unzers. sd. Der so gewonnene feste Alkohol erwies sich als ident. mit dem nach JANSCH u. FANTL gereinigten (Mischprobe), gab für einen monocycl. Alkohol stimmende Konstanten u. glatt ein Tetrahydroderiv. Die bei der Dest. des Benzoats im gewöhnlichen Vakuum erfolgende Isomerisierung beruht demnach nicht auf Ringverminderung, sondern vielleicht auf Verschiebung von Doppelbindungen oder B. von Stereoisomeren. — Daß Elemol ein tertiärer Alkohol ist, läßt schon die leichte O-Entziehung durch Zn-Staub (JANSCH u. FANTL) vermuten u. wird durch die Nichtbildung eines sauren Phthalats bei 130° zur Gewißheit. — Um vielleicht durch Isomerisierung zu einem aromat. KW-stoff zu gelangen, wurde das von SEMMLER u. FUTUNG LIAO gewonnene *Elemen*, $C_{15}H_{24}$, andauernd mit HCO_2H gekocht. Es resultierte ein KW-stoffgemisch vom Kp.₁₂ 105—125°, dessen Fraktionen $D_{4,15}$ 0,880—0,892 u. n_D^{15} = 1,50—1,513 aufwiesen. Eine weitere Cyclisierung war sicher nicht eingetreten, denn die Mol.-Refr. dieser Prodd. waren noch höher (68—69) als die für ein monocycl. Sesquiterpen berechnete (67,88 für $C_{15}H_{24}$, $\overline{1}$). Daß auch kein Bzl.-KW-stoff vorliegen kann, folgt aus der raschen Oxydation durch $KMnO_4$. Die hohe D. des isomerisierten Elemens ist demnach auf besonderen Bau des Mol. zurückzuführen. — Abbau des Elemols u. Elemens mit S lieferte sehr wenig eines Öls von der ungefähren Zus. $C_{14}H_{18}S$, vielleicht gebildet nach der Gleichung: $C_{15}H_{24} + 3S = C_{14}H_{18}S + CH_3SH + H_2S$.

Um Aufschluß über die Lage des OH im Elemol zu erhalten, wurde die schon von SEMMLER u. FUTUNG LIAO ausgeführte Ozonisierung des *Tetrahydroelements* eingehend untersucht. Auch Vff. haben die erhaltene *Ketonsäure* $C_{15}H_{28}O_3$ mit NaOBr weiteroxydiert, die entstandene Säure aber nicht selbst, sondern ihren *Methylester*

dest. Die Zus. des letzteren entspricht der (von SEMMLER u. FUTUNG LIAO noch nicht rein erhaltenen) *Dicarbonssäure* $C_{12}H_{22}O_4$. Von neutralen Spaltprodd. entsteht außer dem *Ketonaldehyd* $C_{15}H_{22}O_2$ (SEMMLER u. FUTUNG LIAO) reichlich ein *Keton* $C_{12}H_{22}O$, letzteres infolge Abspaltung von Aceton, welches in einem besonderen Ozonisierungsvers. in CCl_4 nachgewiesen wurde. Tetrahydroelemen ist also ein Gemisch (unscharfer Kp.!) von III. (α) u. IV. (β). Aus III.: Ketonaldehyd, Ketonsäure V. u. Dicarbonssäure VI.; aus IV.: Keton VII. Tetrahydroelemol besitzt Formel I. oder II., denn III. kann auch aus IV. durch Wanderung der Doppelbindung hervorgehen. — Bei der Ozonisierung des Elemols selbst scheint ein Gemisch von Mono- u. Diozonid zu entstehen. Vorläufig wurden nur die neutralen Spaltprodd. untersucht. Hauptbestandteil derselben ist ein einfach ungesätt. *Ketonalkohol* $C_{14}H_{24}O_2$, der zu einem zweifach ungesätt. *Keton* $C_{14}H_{22}O$ dehydratisiert werden kann. Es wird also eine CH_2 -Gruppe aus dem Elemol abgespalten, so daß für dieses die Formeln VIII. oder IX., für den Ketonalkohol X. oder XI., für das Keton XII. oder XIII. folgen. Da die Gruppe C_8H_{14} noch eine Doppelbindung u. daher vielleicht noch eine zweite CH_2 -Gruppe enthält, können Gemische vorliegen. — Die beiden Doppelbindungen in VIII. (IX.) sind nicht konjugiert. In diesem Falle wäre nämlich XII. (XIII.) ein α,β -ungesätt. Keton, was nicht zutrifft, da es von Zn-Staub u. h. Lauge nicht angegriffen u. von Na in sd. A. nur zum zweifach ungesätt. *Carbinol* reduziert wird. Die Doppelbindungen des letzteren sind durch katalyt. Hydrierung nachweisbar. — Wenn die von SEMMLER u. FUTUNG LIAO für das Tetrahydroelemen als möglich angeführte Formel XIV. richtig wäre, so könnte das Keton VII. ein *1-Methyl-2-isoamylcyclohexanon-(4)* sein. Letzteres wurde synthetisiert, aber als verschieden von VII. befunden, woraus folgt, daß Elemol nicht das C-Gerüst XV. besitzen kann, falls nicht etwa die beiden Ketone cis-trans-Isomere sein sollten.



Versuche. *Elemol*, $C_{15}H_{26}O$ (VIII. oder IX.). Fraktion 135—150° (12 mm) aus Manilaelemlöl mit C_6H_5COCl in Pyridin 12 Stdn. stehen lassen, 2 Stdn. auf Wasserbad erhitzen, Benzoat (Kp._{0,25} 160—164°) mit sd. alkoh. KOH verseifen. Kp.₁₂ 141—142°, F. 47°, $[\alpha]_D = -2,33^\circ$ (in ca. 20%ig. A.), $D_{15}^{20} 0,9345$, $n_D^{18} = 1,4980$, $M_D = 69,72$ (statt 69,86 für \bar{V}). — *Elemen* liefert bei der Ozonisierung in CCl_4 Aceton. — Dehydrierung mit 3 Atomen S wie üblich. Fraktion 130—170° (12 mm) liefert nach Reinigung über das Pikrat ein Öl vom Kp.₁₂ 150°. *Pikrat*, $C_{14}H_{18}S, C_6H_3O_7N_3$, orangefarbene Nadeln aus A., F. 111—112°. *Styphnal*, $C_{14}H_{16}S, C_6H_3O_6N_3$, orangefarbene Prismen aus A., F. 110 bis 111°. Bei einigen Verss. wurde auch ein wl. Pikrat vom F. 174° erhalten. — *Tetra-*

hydroelemol, $C_{15}H_{30}O$ (I. oder II.). Durch Hydrierung des Elemols in Essigester (+ Pt), Kp.₁₂ 136—139°, zu glasiger M., F. 58—59°, erstarrend. — *Tetrahydroelemen* (III. oder IV.). Aus vorigem mit HCO_2H (Eiskühlung, 2 Tage schütteln). Kp.₁₂ 109—118°. — Ozonisierung desselben in Eg. (Eiskühlung) bis zur Brombeständigkeit, dann langsam auf 110° u. 2 Stdn. bei dieser Temp. erhitzen, Eg. im Vakuum entfernen, Prod. in Ä. durch 5%ig. NaOH in neutrale u. saure Anteile zerlegen, diese fraktionieren. Aus ersteren erhalten *Keton* $C_{12}H_{22}O$ (VII.), Kp.₁₂ 127—128°; *Semicarbazon*, $C_{13}H_{25}ON_3$, aus CH_3OH , F. 169°. Aus den niederen Fraktionen *Semicarbazon* $C_{12}H_{23}ON_3$ (?), aus CH_3OH , F. 205—206°. Aus den sauren Anteilen erhaltene Hauptfraktion vom Kp.₁₂ ca. 162° (Ketonsäure V.) mit NaOBr-Lsg. 2 Stdn. stehen gelassen, ausgeäthert, mit SO_2 gesätt., HCl u. $(NH_4)_2SO_4$ zugesetzt, ausgeäthert, Säure über das Ag-Salz verestert. 1. Fraktion: Kp.₁₂ 127—129°. 2. Fraktion: Kp.₁₂ 170—175°, ist *Dimethylester* $C_{14}H_{26}O_4$ (nach VI.). — Ozonisierung des Elemols in PAe. (Eiskühlung) bis zur Brombeständigkeit, W. zusetzen, PAe. abdest., Prod. 3 Stdn. kochen, in Ä. durch Soda in neutrale u. saure Anteile zerlegen. Aus ersteren *Ketonalkohol* $C_{14}H_{24}O_2$ (X. oder XI.), Kp._{0,5} 121—123°, auch nach Kochen mit 10%ig. NaOH (Abwesenheit von Peroxyden); gibt kein kristallisiertes Semicarbazon. Aus den gesamten neutralen Prodd. mit sd. HCO_2H (1/2 Stde.) erhalten: 1. Wenig *KW-stoff* $C_{11}H_{18}$ oder $C_{12}H_{20}$, nach Dest. über Na Kp.₁₂ 80—85°. 2. *Keton* $C_{14}H_{22}O$ (XII. oder XIII.), Kp.₁₂ 125—127°; gibt kein kristallisiertes Semicarbazon. — *Carbinol* $C_{11}H_{24}O$. Aus XII. (XIII.). Nach Reinigung über das saure Phthalat Kp.₁₂ 119—122°. — *Carbinol* $C_{14}H_{28}O$. Aus vorigem durch Hydrierung in Essigester (+ Pat.), Kp.₁₂ ca. 120°.

α-Isocapronylpropionsäureäthylester, $CH_3 \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Nach LOCQUIN (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 599 [1904]) durch Methylierung von *α-Isocapronylacetessigester*. — *α-Methyl-α-isocapronylglutarsäurediäthylester*, $CO_2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot C_5H_{11}) \cdot CO_2C_2H_5$. Aus vorigem mit *β-Jodpropionsäureester* in sd. $NaOC_2H_5$ -Lsg. (1 Tag). Nach Entfernung saurer Anteile Kp.₁₁ 170—180°. — *γ-Isocapronyl-n-valeriansäure*, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_5H_{11}) \cdot CH_3$. Aus vorigem sowie den sauren Anteilen mit sd. konz. HCl (1 Tag). Kp.₁₂ 183—184°. *Äthylester*, Kp.₁₂ 143—144°.

— *δ-Lacton der γ-Methyl-δ-isoamyl-δ-oxypimelinäthylestersäure*:
 $CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$.

Aus vorigem Ester mit Bromessigester u. Zn (durch J aktiviert) in sd. Ä. Kp.₁ 155 bis 160° (nicht ganz rein). — *γ-Methyl-δ-isoamyl-δ-penten-α,ε-dicarbonsäurediäthylester*, $CO_2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_5H_{11}) \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$. Lsg. des vorigen in absol. A. mit HBr sättigen, 1 Stde. kochen, weiter wie üblich, geringe saure Anteile mit alkoh. H_2SO_4 verestern. Kp._{0,25} 134—135°. — *γ-Methyl-δ-isoamylpimelinsäurediäthylester*, $CO_2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Durch Hydrierung des vorigen in Essigester (+ Pt). Kp.₁₂ 165°. — *1-Methyl-2-isoamylcyclohexanon-(4)*. Voriges mit 1 Atom Na in Xylol kochen, nach Lsg. des Na mit HCl schütteln, Xylol entfernen, Ketonester mit sd. 20%ig. HCl verseifen. Kp.₁₂ ca. 120°. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{25}ON_3$, aus CH_3OH , F. 171°; starke F.-Depression mit dem Semicarbazon von VII. (Helv. chim. Acta 9. 841—59. Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

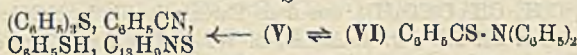
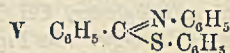
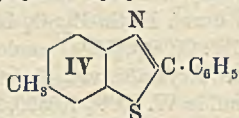
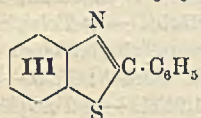
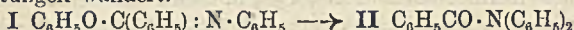
Anna Chrzaszczewska, *Beitrag zur Chemie der Thiophenverbindungen und einiger ihrer Ausgangsprodukte*. Die Ausbeute bei der Herst. von *α-Thiotolen* nach KUES u. PAAL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 367; 2251) konnte durch Ersatz der Lävulinsäure durch ihr Na-Salz, Erniedrigung der P_2S_5 -Menge u. Zusatz von Sand auf 69% erhöht werden. Durch entsprechende Änderung der Reaktionsbedingungen wurde *α-Phenylthiophen* mit 30,5%, *α-p-Tolylthiophen* mit 26%, *β-Phenylthiophen* mit 59%, *β-p-Tolylthiophen* mit 65,3% u. *β-p-Methoxyphenylthiophen* mit 25% der theoret. Ausbeute hergestellt. — Im folgenden unterzieht Vf. die Angaben der Literatur über die Einwirkung von konz. HNO_3 auf Thiophenverb. einer eingehenden Kritik.

Versuchsteil. *β*-Phenylthiophen, erhalten durch Vermischen von 50 g phenylbernsteinsäurem Na, 70 g P_2S_3 u. 70 g Sand u. Anfeuchten mit Toluol. Krystalle aus A., F. 91,4—92°; riecht Diphenyl ähnlich; flüchtig mit Wasserdampf, ll. in Bzl., Toluol, Ä., h. A. — *Mononitro-β-phenylthiophen*, $\beta-C_6H_5 \cdot C_4H_2S \cdot NO_2$, aus *β*-Phenylthiophen in Essigsäureanhydrid u. rauch. HNO_3 in Essigsäureanhydrid unter Kühlung mit fester CO_2 -Ä. Gelbe Nadeln, F. 141,2°; ll. in organ. Mitteln, wl. in W.; wenig flüchtig mit Wasserdampf, sublimiert leicht. Gibt keine Blaufärbung mit Isatin- H_2SO_4 ; wird durch konz. H_2SO_4 rot gefärbt, ebenso durch Alkalilaugen. Die Oxydation der Verb. mit CrO_3 führte zur vollständigen Verbrennung, die Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ zur B. von Benzoesäure. — Die Zugabe von reinem *β*-Phenylthiophen zu rauch. HNO_3 unter Eiskühlung führte zu einer unl. Trinitroverb. — *β-Phenylmonoaminothiophenhydrochlorid*, $C_6H_5 \cdot C_4H_2S \cdot NH_2 \cdot HCl$, aus der Nitroverb. mit Zinn u. HCl bei 40°; weißer Nd. Die freie Base bildet hellgelbe Krystalle. — Die Reduktion von *β*-Phenylthiophen nach FOKIN mit Pt u. H führte nur zu ganz geringen Mengen eines Reduktionsprod. — *p-Methoxybenzylidenmalonsäurediäthylester*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = C(CO_2C_2H_5)_2$, erhalten durch Kondensation von p-Methoxybenzaldehyd mit Malonsäureester in Ggw. von Piperidin; Krystalle von charakterist. Geruch; ll. in Ä., A., fast unl. in W.; Kp.₁₀ 216 bis 220°. — *p-Methoxyphenylbernsteinsäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(COOH)CH_2 \cdot CO_2H$, erhalten durch Erhitzen vorstehenden Malonesters mit KCN in A. u. Verseifen der gebildeten p-Methoxyphenylcyanpropionsäure mit KOH. Gelbliche Krystalle aus viel W.; F. 190,8°. — *p-Methoxy-β-phenylthiophen*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C_4H_2S$, B. durch Vermischen von p-methoxyphenylbernsteinsäurem Na, P_2S_3 u. Sand, Anfeuchten mit Toluol unter schwachem Erwärmen, blauweiße Krystalle. F. 129—129,4° aus A.; ll. in Ä., Bzl., Toluol, h. A.; unl. in k. W.; wird durch Isatin- H_2SO_4 blau gefärbt. — *p-Tolylidenmalonsäurediäthylester*, $CH_3C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$, analog aus p-Tolylaldehyd mit Malonester in Ggw. von Piperidin. Krystalle von charakterist. Geruch; F. 46—47°; reizt die Haut; ll. in A. u. Ä., fast unl. in W. D.⁴⁵₄ 1,0559, D.⁵⁰₄ 1,0511. — *p-Tolylidenmalonsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H)_2$, aus dem Ester mit alkoh. KOH; Krystalle aus W., F. 184°, zers. sich bei 185°; ll. in A., Ä., h. W. — Die Verseifung des Esters mit Baryt verläuft äußerst langsam. — *p-Tolylbernsteinsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H)CH_2 \cdot CO_2H$, B. aus 20 g p-Tolylidenmalonester in A. u. 10,5 g KCN in W. Verseifen der gebildeten p-Tolylcyanpropionsäure mit KOH. Krystalle aus W., F. 192,4—192,6°; fast unl. in k. W. — *β-β-Tolylthiophen*, aus 13,5 g tolylbernsteinsäurem Na, 7,5 g P_2S_3 u. 7,5 g Sand unter Erwärmen. F. 111,1—112,2°; ll. in Bzl., Toluol, Ä., h. A.; unl. in W. — Die beste Ausbeute an *α-Thiolen* wurde erhalten durch Vermischen von 100 g lävulinsäurem Na, 85 g P_2S_3 u. 150 g Sand unter anfänglich schwachem Erwärmen; das erhaltene Destillat wird nochmals mit P_2S_3 u. Sand erwärmt; Ausbeute 62% der Theorie.

Mononitro-α-thiolen, $CH_3 \cdot C_4H_2S \cdot NO_2$, durch Versetzen von 6 g *α*-Thiolen in 30 ccm Acetanhydrid u. 2,5 ccm Acetylchlorid mit 1,5 g rauch. HNO_3 (1,52) in 6 ccm Acetanhydrid bei —12°. Gelbe angenehm riechende Fl.; Kp._{38,5} 147,7° (korr.), Kp._{32,5} 141,4° (korr.); ll. in Ä., k. A., unl. in W. — *α-Phenylthiophen*, erhalten mit 30,25% Ausbeute durch Erhitzen von 28,5 g benzoylpropionsäurem Na mit 17 g P_2S_3 u. 28,5 g Sand. — *α-Phenylmononitrothiophen*, $C_6H_5 \cdot C_4H_2S \cdot NO_2$, erhalten durch Nitrierung von *α*-Phenylthiophen in Ggw. von Acetanhydrid mit HNO_3 (1,52) bei —11°; gelbe Krystalle; F. 74,2°; ll. in A., Ä.; wl. in W.; wird durch wss. NaOH rot gefärbt. — *Monojod-α-phenylthiophen*, erhalten durch Einw. von J auf *α*-Phenylthiophen in Bzl. in Ggw. von HgO bei Zimmertemp. Gelbe Krystalle aus A.; F. 81,5—82°; ll. in Bzl., Ä., l. in k. A. u. Bzn.; unl. in W. u. Essigsäure. Hat eine große Heilwrkg. bei Hautbrandwunden. — *α-p-Tolylthiophen*, B. analog aus p-methylbenzoylpropionsäurem Na mit P_2S_3 u. Sand. F. 63,5 bis 64°; ll. in Ä., Bzl., Toluol, h. A.; unl. in k. W.; flüchtig mit Wasserdampf. Gibt Blaufärbung mit Isatin- H_2SO_4 . — *p-Oxybenzylidenmalonsäurediäthylester*, $HOC_6H_4CH :$

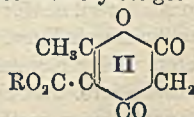
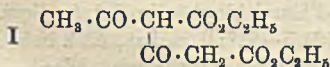
$C(CO_2C_2H_5)_2$, B. durch Kondensation von 94 g p-Oxybenzaldehyd mit 123 g Malonester in Ggw. von 1,5 g Piperidin bei Zimmertemp. Krystalle, F. 93°; ll. in A., Ä., unl. in W. 100 g Eg. lösen 3—3½ g bei Zimmertemp.; swl. in k. Bzl. u. Toluol. — *p*-Oxyphenylbernsteinsäure, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H)CH_2 \cdot CO_2H$, erhalten durch Erhitzen von 12 g p-Oxybenzylidenmalonester in A. mit 6,3 g KCN in W. u. Verseifen des Reaktionsprod. mit KOH. Krystalle aus W. (mit 1 Mol. H_2O); F. 159,2—159,4°; sll. in h. W. (Roczniki Chemji 5. 33—76. 1925. Warschau, Freie Univ.) SCHÖNFELD.

Arthur William Chapman, *Iminoaryläther*. IV. *Reversible Wanderung einer Arylgruppe*. (III. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 1992; C. 1926. I. 367.) Wie in der III. Mitt. gezeigt wurde, lagert sich N-Phenylbenziminophenyläther (I) beim Erhitzen quantitativ in Benzoyldiphenylamin (II) um. Um weitere Aufschlüsse über diese Umlagerung zu gewinnen, stellt Vf. N-Phenylbenziminophenylthioäther (V) u. N-p-Tolylbenziminop-tolythioäther her. Auf 280—290° erhitzt liefert V nur geringe Mengen Thiobenzoyldiphenylamin (VI), bei 320° tritt Zers. ein u. es lassen sich Diphenylsulfid, Benzonitril, Thiophenol u. 1-Phenylbenzthiazol (III) isolieren. Ähnliche Behandlung des N-p-Tolylbenziminop-tolythioäthers liefert 1-Phenyl-5-methylbenzthiazol (IV) u. nicht 1-Phenyl-4-methylbenzthiazol. Thiobenzoyldiphenylamin gibt bei 320° u. darüber dieselben Zersetzungsprod. in denselben Verhältnissen wie V. Dieses läßt sich am besten durch die Annahme von V als Zwischenprod. der Zers. erklären. Hieraus folgt, daß, obwohl die hohe Temp. ein wirkliches Gleichgewicht unmöglich macht, die Rk. reversibel ist, indem die Phenylgruppe zwischen S u. N in beiden Richtungen wandert.



Versuche. Aus Benzanilidiminochlorid u. Thiophenol N-Phenylbenziminophenylthioäther, $C_{19}H_{15}NS$ (V), aus A., F. 58°. Analog aus Benz-p-toluididiminochlorid u. p-Thiokresol. N-p-Tolylbenziminop-tolythioäther, $C_{21}H_{19}NS$, aus A., F. 50°. Ferner Thiobenzoyldi-p-tolylamin, $C_{21}H_{19}NS$, aus A., F. 189—190°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2296—2300. Sheffield, Univ.) TAUBE.

R. Małachowski, *Synthese der Triacetylacton-5-carbonsäure*. Diäthylester der Acetylacton-1,3-dicarbonensäure, $C_{11}H_{16}O_6$ (I), erhalten durch Versetzen von 45 g K-Salz des Aceton- α, α' -dicarbonsäureesters in Ä. mit 15 g Acetylchlorid unter Eiskühlung, Erhitzen bis zum Kp. des Ä. u. Behandeln des Rohprod. mit verd. Lauge, wobei der Acetylaceton-dicarbonester zuerst in Lsg. geht. Öl; Kp. 120—122° unter teilweiser B. von Aceton-dicarbonester. Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — *Cu-Salz*. Violette Krystalle, F. 124,5—125,5°. Aus dem in NaOH unl. Teil konnte Dimethylpyrondicarbonensäureester, $C_{13}H_{18}O_6$, F. 80°, aus Ä. gewonnen werden. Monoäthylester der Acetylacton-1,3-dicarbonensäure, $C_9H_{12}O_6$, aus I mit 3% ig. wss. KOH bei Zimmertemp. Krystalle aus Bzl.; F. 96—98°; wl. in k. W., ll. in Ä. u. A. Wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt. Entwickelt beim Erhitzen über den F. CO_2 unter B. des Diacetyllessigesters. — *Tri-*



acetylacton-5-carbonsäureäthylester, $C_9H_{12}O_6$ (II), durch Lösen von 5 g der Estersäure $C_9H_{12}O_6$ in 20 g konz. H_2SO_4 u. Eingießen der Lsg. nach 3 Min. in Eis. Krystalle aus A.;

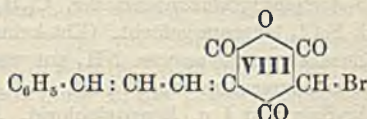
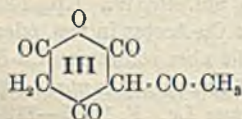
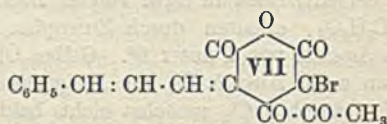
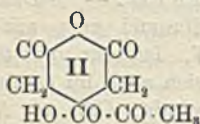
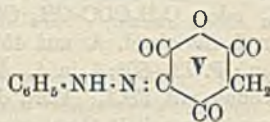
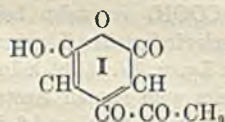
F. 63—65°; ll. in A. u. Ä., wl. in W. Wird durch FeCl_3 rot gefärbt. Ist eine starke Säure, zers. Carbonate u. Acetate. — *Cu-Salz*, farbloser Nd., wasserfrei dunkelgrün, F. 182—183° (Zers.). — *Triacellacton-5-carbonsäure*, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$, aus dem Ester mit wss. NaOH bei Zimmertemp. Rötliches Krystallpulver aus W.; F. 180°; etwas l. in W.; wird durch FeCl_3 rot gefärbt. — *Pyridinsalz*, aus den Komponenten in Chlf. u. Fallen mit Ä.; F. 117—118°. (Roczniki Chemji 6. 23—26.) SCHÖNFELD.

R. Malachowski, *Über cyclische Derivate der Acetondicarbonensäure*. Vf. hat eine Reihe von Acetyl- u. Bromderiv. des Acetondicarbonsäureanhydrids hergestellt. Der stark saure Charakter dieser Verb. deutet auf eine Enolisierung einer der Carboxylgruppen beim Ringschluß unter B. von Deriv. des 6-Oxy- α -pyrons hin. Die Ggw. der 6-OH-Gruppe wird durch die Blaufärbung mit FeCl_3 u. die Farbrk. mit ligninhaltigen Körpern, analog der Rk. von WIESNER für Phloroglucin, nachgewiesen, wobei jedoch ein Zusatz von HCl überflüssig ist. Diese Ligninrk. zeigt kein einziges acycl. Deriv. der Acetondicarbonensäure. Die Rk. wird durch Zerreiben von etwas Substanz auf Zeitungspapier mit etwas W. ausgeführt.

Acetondicarbonsäureanhydrid, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$, hergestellt nach WILLSTÄTTER u. PFANNENSTIEL (LIEBIGS Ann. 422. 6; C. 1921. I. 733), aber mit gleichen Mengen Acetanhydrid u. Acetondicarbonensäure. F. 132—133°. Das Anhydrid vom F. 102° konnte niemals erhalten werden. Gibt mit Lignin eine gelbe Färbung. — *Na-Salz*, $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_4\text{Na}$, aus dem Anhydrid in Ä. u. alkoh. NaOH. Hygroskop. Pulver. Die wss. Lsg. reagiert schwach sauer; gibt nach Ansäuern mit H_2SO_4 die Ligninrk. — *4-Acetyloxy-6-oxy- α -pyron*, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$ (I), erhalten durch Erwärmen von Acetondicarbonensäure, besser von Acetondicarbonsäureanhydrid mit Acetanhydrid auf 45°. Krystalle aus Bzl., F. 91 bis 92°. Sll. in Aceton, zll. in Chlf., wl. in W., unl. in Ä. u. Lg. Zers. sich mit W. unter Abspaltung von Essigsäure, gibt mit A. den sauren Ester, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_8$ (s. unten). Ist sauer gegen Lackmus; wird durch FeCl_3 blau gefärbt, nach der Verseifung in Rot übergehend. Wird bei der Ligninrk. orange gelb gefärbt. — *NH₄-Salz*, aus der Chlf.-Lsg. mit trockner NH_3 ; ll. Pulver. — *Na-Salz*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$, sehr hygroskop.; ll. in W., wl. in A. Eine frische Lsg. reagiert neutral. H_2SO_4 fällt das unveränderte Pyron; bei längerem Stehen der Lsg. erfolgt Kondensation, H_2SO_4 gibt dann keinen Nd., die Ligninrk. eine violette Färbung. — *Ag-Salz*, grüneliche Krystalle, wenig beständig. — $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ fällt ein weißes *Hg-Salz*. — *Saurer Ester*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_8 = \text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OCOCH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ oder $\text{C}_9\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OCOCH}_3) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, entsteht bei längerem Erhitzen von I mit absol. A. auf 45° bis zum Verschwinden der Ligninrk. Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 79—80°; l. in A., Ä., Chlf.; unl. in Lg. u. W. Gibt keine Ligninrk. u. keine Färbung mit FeCl_3 . Wird durch W. langsam zum sauren Acetondicarbonsäureester verseift, rasch in Ggw. von S. Zers. sich oberhalb 130°. — *4,6-Diacetyloxy- α -pyron*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6$, erhalten durch Zutropfen von Acetylbromid zum mit Ä. befeuchteten Ag-Salz von I unter 0°. Gelbes Öl; unl. in W. Ist sehr unbeständig u. zieht W. an unter Abspaltung von Essigsäure; verfärbt sich auch im geschlossenen Gefäß. Wird durch FeCl_3 zunächst nicht, bald aber rot gefärbt. Gibt mit A. Essigsäure u. β -Acetyloxyglutarkonsäureester, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_8$. Fl., unl. in W., Kp. 146—148°. Wird durch FeCl_3 langsam gefärbt. Gibt keinen Nd. mit Cu-Acetat in wss. oder alkoh. Lsg.; bei Zusatz von etwas wss. NH_3 zur wss. Lsg. fällt aber sofort das Cu-Salz des Acetondicarbonsäureesters vom F. 143°. — *4-Acetyloxy-6-benzoyloxy- α -pyron*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$, aus dem Ag-Salz von I u. Benzoylchlorid. Krystalle aus Lg., F. 111,5—112,5°; wl. in W. u. Lg.; ll. in Bzl. u. Chlf. Ist beständiger als die Diacetylverb. Wird durch FeCl_3 k. nicht, bei 60° rot gefärbt. Gibt die Ligninrk. nach Ansäuern mit H_2SO_4 . Gibt mit A. β -Acetyloxyglutarkonsäureester u. Benzoesäure. — β -Oxy- β -acetyloxy-*glutarsäureanhydrid*, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$ (II), erhalten durch Zutropfenlassen von 2,2 g W. zu 15 g I unter Rühren u. schwachem Erwärmen. Krystalle, F. 115—116°; ll. in W., Ä., A.; unl. in Chlf. u. Bzl., gibt Lignin- u. FeCl_3 -Rk. nach einiger Zeit. Erwärmen mit



absol. A. auf 30° führten zu saurem Acetondicarbonsäureester, Fl. Die Fl. entwickelt bei 90—100° CO₂ unter B. eines Rückstandes von Kp.₁₄ 74°. Mit Cu-Acetat bildet das Destillat das Cu-Salz des Acetylessigesters. — *Chinolinverb.*, C₂₁H₁₇O₉N (?) = [(2C₇H₅O₅ + H₂O — C₂H₄O₂) · C₆H₇N ?] aus I in Chlf. mit Chinolin unter Kühlung. Braungelbe Krystalle aus Essigsäure, gelbe Nadeln aus W.; F. 167—168°; k. Lauge spaltet Chinolin ab. — *Acetylaceton-1,3-dicarbonsäureanhydrid*, 3-Acetyl-4,6-dioxy- α -pyron, C₇H₅O₅ (III). Das *Pyridinsalz*, C₇H₅O₅ · C₅H₅N, entsteht durch Versetzen von I in Chlf. mit Pyridin u. Chlf. unter Eiskühlung. Gelbe Nadeln aus A. oder Pyridin; F. 143°; zll. in A. u. W., unl. in Ä. u. Chlf. Reagiert schwach sauer (Lackmus), färbt Lignin rot nach Ansäuern. — Das freie *Anhydrid* erhält man durch öfteres Ausschütteln des mit H₂SO₄ verriebenen Pyridinsaftes unterhalb 0°. Krystalle aus Bzl. u. Chlf.; F. 125—126°. Die wss. Lsg. reagiert stark sauer u. scheidet I aus seinem Na-Salz aus. Gibt mit Pyridin obiges Pyridinsalz, aber als Nd. vom F. 145°. Dasselbe Pyridinsalz entsteht aus dem Na-Salz u. Pyridinhydrochlorid in A. — *Na-Salz*, C₇H₅O₅Na, aus III u. NaOC₂H₅; nicht hygroskop. Krystalle; ll. in W., zll. in A. Gibt mit AgNO₃ ein rötlich gefärbtes *Ag-Salz*. — *Na-Salz*, C₇H₅O₅Na₂, aus III in Ä. mit NaOC₂H₅; gallertartige M., l. in W. mit alkal. Rk.; gibt nach Ansäuern starke Ligninrk. — Erwärmen des Anhydrids mit A. auf 70° führte zu saurem Ester der Acetylaceton-1,3-dicarbonsäure (s. vorst. Ref.). Daneben entsteht ein Öl, das mit Cu-Acetat das blaue *Cu-Salz des Acetylaceton-1-carbonsäureesters*, F. 182—183° (s. SPROXTON, Journ. Chem. Soc. London 89. 1187 [1906]) lieferte. — *Triacellaktoncarbonsäure*, C₇H₆O₅, B. durch Erhitzen von 1 g III mit 5 g konz. H₂SO₄ auf 40° bis zum Verschwinden der Ligninrk. Gelbliche Krystalle aus W.; F. 179—180°. — *Pyridinsalz*, farblos, F. 117—118°. — *Bromacetondicarbonsäureanhydrid*, 3-Brom-4,6-dioxy- α -pyron, C₆H₃O₄Br, aus III u. Br in Chlf. Krystalle aus Eg., F. 149—150° unter Zers. Unbeständig; ll. in W. u. A., unl. in Ä. u. Chlf. Wird durch FeCl₃ erst blau, dann rot gefärbt. Wird bei der Ligninrk. orangegelb. Beim Erhitzen von 0,5—1 g der Verb. mit Eg. bis zum Kp. resultiert eine braunrote Fl., die beim Erkalten u. Versetzen mit W. blau gefärbt wird. Die wss. Lsg. zers. sich unter B. von Bromaceton. — 3-Brom-4-acetyloxy-6-oxy- α -pyron (α -Brom- β -acetyloxyglutakonsäureanhydrid), C₇H₅O₆Br, B. analog aus I mit Br in Chlf. Krystalle aus Chlf., F. 107—108°. Wird durch FeCl₃ blau, dann rot gefärbt. Ligninrk. orangefrot. Erhitzen mit Eg. führt zu einer roten Lsg., die nach Erkalten u. Verdünnen in seledinfarben umschlägt. Ist eine



starke Säure; l. in Salzen schwacher Säuren wie in Formiaten unter B. von Salzen. Wird durch W. zers. unter B. von Bromaceton u. Essigsäure. — *Phenylhydrazon des α -Oxy- β -acetyloxyglutakonsäureanhydrids*, C₁₃H₁₀O₅N₂ (IV), aus 4 g I u. 100 g Na-Acetat in W. mit der Diazoniumlsg. aus 16,5 g Anilin, 12 g NaNO₂ u. verd. HCl. Gelbe Nadeln aus Bzl. (mit 1/2 C₆H₆). Krystalle aus A., F. 166—167° unter Zers. Wird durch FeCl₃ nicht gefärbt; gibt keine Ligninrk. Einw. von Lauge führt zum *Phenylhydrazon*

des α,β -Dioxoglutar säureanhydrids, $C_{11}H_9O_4N_2$ (V), B. analog aus Acetondicarbon säureanhydrid. Gelbrote Nadeln aus Eg., F. 176—177° unter Zers.; l. nur in Eg.; l. in Na_2CO_3 mit roter Farbe u. wird durch Säuren unverändert ausgeschieden. Die Verb. ist also ein Keton. — α -Phenylhydrazon der α,β -Dioxoglutar säure, $C_{11}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5NHN:C(COOH)CO\cdot CH_2COOH$, entsteht durch Einw. von Lauge auf die beiden oben beschriebenen Phenylhydrazone. Gelbe Nadeln aus Eg.; Kp. ca. 149°, wird wieder fest u. schm. dann bei 157°. Wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt; zeigt keine Ligninrk. Beim Erhitzen bis zum F. u. Kochen des Rohprod. mit A. wird eine Carboxylgruppe abgespalten unter B. des α -Phenylhydrazons der α,β -Dioxo-n-buttersäure, $CH_3\cdot CO\cdot C(N_2HC_6H_5)COOH$, F. 158—159°. — Verb. $C_{15}H_{10}O_6N_2$, erhalten durch Erhitzen von IV mit alkoh. HCl. Gelbe Nadeln aus A.; F. 105—105,5°; ll. in Bzl., Ä., A.; wl. in W. Ist schwach sauer. Ist vielleicht das Acetylphenylhydrazon des sauren α,β -Dioxoglutar säureesters, $C_6H_5N(COCH_3)N:C(COOH)CO\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$. — α -Brom- γ -cinnamyliden- β -acetyloxyglutarkonsäureanhydrid, $C_{16}H_{11}O_5Br$ (VI), aus 3-Brom-4-acetyloxy-6-oxy- α -pyron mit Zimtaldehyd in Chlf. Rote Krystalle aus Essigsäure, F. 189—191° unter Zers. Ist sehr beständig gegen Alkali. — Cinnamylidenbromaceton- α,α' -dicarbonsäureanhydrid, $C_{14}H_9O_4Br$ (VII), B. analog aus Bromacetondicarbon säureanhydrid u. Zimtaldehyd in Eg. Rote Nadeln aus Eg., F. 187—188°. Unl. in W., Ä., u. Chlf.; rot l. in verd. NaOH unter allmählicher Zers. (Roczniki Chemji 6. 27—44. Warschau, Polytechn.)

SCHÖNFELD.

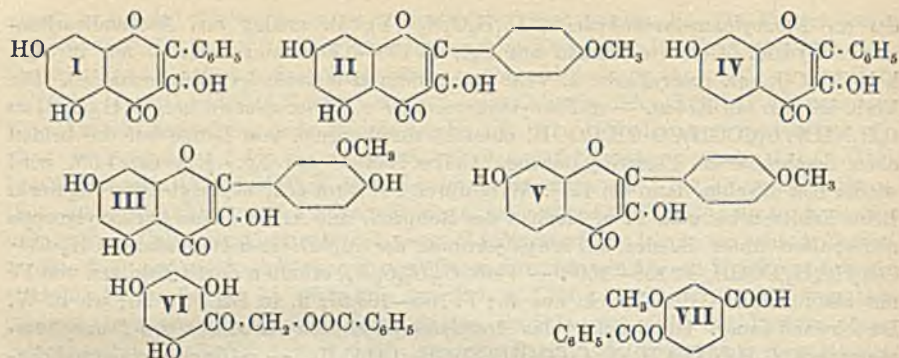
James Allan und Robert Robinson, *Eine neue Synthese des Fisetins und Quercetins*. (Vgl. KOSTANECKI, LAMPE u. TAMBOR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 784 u. 1402 [1904]). Nach der schon früher zu anderen Flavon- u. Flavonolsynthesen angewandten Methode (Journ. Chem. Soc. London 125. 2192; C. 1925. I. 84) stellen Vff. Fisetin u. Quercetin synthet. her.

Versuche: Veratroylchlorid gibt in äth. Pyridin Veratrumanhydrid, $C_{18}H_{15}O_7$, aus Bzl. oder Essigester, F. 124—125°. (Entsteht auch aus Carbonylchlorid u. Veratrum säure in benzol. Pyridin.) Eine Mischung von ω -Methoxyresacetophenon, Veratrumanhydrid u. veratrum saurem K liefert 4,5 Stdn. auf 175—180° erhitzt 7-Oxy-3,3',4'-trimethoxyflavon (Fisetintrimethyläther), $C_{18}H_{16}O_6$ (I), aus Essigester F. 220°, Acetylderiv., $C_{20}H_{18}O_7$, aus A., F. 229°. Aus I mit Dimethylsulfat 3,7,3',4'-Tetramethoxyflavon, $C_{19}H_{18}O_6$, aus Essigester, F. 150°. Aus dem Acetylderiv. von I entsteht durch Erwärmen mit HJ Fisetin, identifiziert als 3,7,3',4'-Tetraacetoxyflavon (Tetracetylfisetin), $C_{23}H_{18}O_{10}$, aus A., F. 196—198°. Wie oben aus ω -Methoxyphloracetophenon 5,7-Dioxy-3,3',4'-trimethoxyflavon (Quercetintrimethyläther), $C_{18}H_{16}O_7$, aus A. u. Essigester, F. 240—245°, in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ braungüne Färbung; Diacetylderiv., $C_{22}H_{20}O_8$, aus A., F. 159—160°. Hieraus mit Dimethylsulfat 3,5,7,3',4'-Pentamethoxyflavon (Quercetinpentamethyläther), aus Essigester, F. 148°. Durch Entmethoxylierung des Trimethyläthers Quercetin, F. 312—316° (Zers.), identifiziert als Pentaacetylderiv. vom F. 191—195°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2334—36.)

TAUBE.

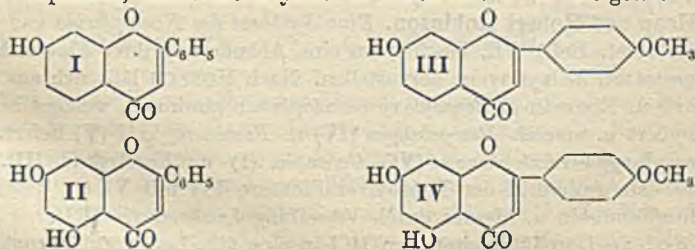
Tom Heap und Robert Robinson, *Eine Synthese des Kaempferids und Isorhamnetins*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben eine Abänderung ihrer Flavonolsynthese, welche es gestattet, 3-Oxyflavone darzustellen. Nach HOESCH läßt sich aus Benzoyloxyacetonitril u. Resorcin ω -Benzoyloxyresacetophenon gewinnen, welches benzoylet bzw. anisoyliert u. verseift Resogalanganin (IV) u. Resokaempferid (V) liefert. Analog aus ω -Benzoyloxyphloracetophenon (VI) Galanganin (I) u. Kaempferid (II). Ferner entsteht aus dem Anhydrid der Benzoylvanillinsäure VII mit VI ein Tetra benzoylvanilloylisorhamnetin u. hieraus durch Verseifung Isorhamnetin (III).

Versuche: Durch Einleiten von HCl in eine äth. Lsg. von Benzoyloxyaceto-



nitril u. Resorcin u. Verseifen des entstehenden Ketimins ω -Benzoyloxyresacetophenon, $C_{15}H_{12}O_5$, aus A., F. 202—203°, ll. in Aceton, Essigester, wl. in Chlf. u. Bzl., swl. in Ä. Diacetylderiv., $C_{19}H_{10}O_7$, aus A., F. 112—113°. Aus dem Resacetophenon, Benzoessäureanhydrid u. Na-Benzoat bei 180—185° 3,7-Dioxyflavon, $C_{15}H_{10}O_4$ (IV), aus Methylalkohol, F. 258°, Diacetylderiv., F. 157,5—158,5°. Analog mit Anissäureanhydrid u. Na-Anisat 3,7-Dioxy-4'-methoxyflavon, $C_{16}H_{12}O_5$ (V), aus Methylalkohol, F. 283 bis 284°, in H_2SO_4 starke blaugrüne Fluorescenz, Pb- u. K-Salze, Diacetylderiv., aus A., F. 197°. Durch Einleiten von HCl in eine äth. Lsg. von Benzoyloxyacetnitril u. Phloroglucin u. Verseifen des entstehenden Ketimins ω -Benzoyloxyphloracetophenon, $C_{15}H_{12}O_6$ (VI), aus verd. Methylalkohol, F. 234—235°, Triacetylderiv., aus A., F. 115 bis 116°. Aus VI mit Benzoessäureanhydrid u. Na-Benzoat bei 165—170° Galangin, $C_{15}H_{10}O_5$ (I), aus verd. Methylalkohol mit $1H_2O$, F. 214—215°, Triacetylderiv., aus A., F. 142,5—143,5°. Analog mit Anissäureanhydrid u. Na-Anisat Kaempferid, $C_{16}H_{12}O_6$ (II), aus Methylalkohol mit $1CH_3OH$, F. 225°, Triacetylderiv., aus A., F. 193—194°, Pb- u. K-Salze. Benzoylvanillinsäure (VII) (aus Vanillinsäure u. Benzoylchlorid in alkal. Lsg.), reagiert mit PCl_5 zu Benzoylvanilloylchlorid, $C_{15}H_{11}O_4Cl$, aus PAe., F. 96 bis 98°. Hieraus mit der freien Säure u. Pyridin in äth. Lsg. Benzoylvanillinsäureanhydrid, $C_{30}H_{22}O_9$, aus Essigester, F. 179—180°, Erweichen bei 172°, l. in Bzl., ll. in Chlf., swl. in Ä. Aus dem Anhydrid, Na-Salze u. VI bei 180—185° Isorhamnetin (III) aus A. u. Eg., F. 305° (Zers.), bei 300° Verfärbung, Tetracetylderiv., $C_{24}H_{20}O_{11}$, aus A., F. 205—207° (Vff. isolieren die Verb. auch aus dem Perianth des Goldlacks). Durch Carbäthoxylierung der Vanillinsäure *p*-Carbäthoxy-*m*-methoxybenzoessäure, $C_{11}H_{12}O_6$, aus wss. Aceton, F. 147—148°. Hieraus mit Thionylchlorid u. nachfolgender Behandlung mit Pyridin *p*-Carbäthoxy-*m*-methoxybenzoessäureanhydrid, $C_{22}H_{22}O_{11}$, aus Essigester, F. 87—88,5°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2336—44.) TAUBE.

Robert Robinson und Krishnasami Venkataraman, *Eine Synthese des Acetins und einiger anderer Flavonderivate*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Bedingungen, unter welchen 7-Oxyflavon (I) u. Chrysin (II) am vorteilhaftesten durch Benzoylierung von Resacetophenon u. Phloracetophenon erhalten werden können. Aus Resacetophenon, Anissäureanhydrid u. Na-Anisat u. nachfolgender Verseifung



entsteht 7-Oxy-4'-methoxyflavon (III), welches in seinen Eigenschaften dem *Pratol* von POWER u. SALWAY (Journ. Chem. Soc. London 97. 231 [1910]) ähnelt. Analog entsteht aus Phloracetophenon das *Acacetin* (IV) von A. G. PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 77. 430 [1900]).

Versuch: Durch 4-std. Erhitzen von Resacetophenon, Benzoesäureanhydrid u. Na-Benzolat auf 180—185° 7-Oxyflavon, $C_{15}H_{10}O_3$ (I), aus Eg. u. Essigester, F. 240°, *Acetylderiv.*, aus A., F. 129—130°. Analog mit Anissäureanhydrid u. Na-Anisat 7-Oxy-4'-methoxyflavon, $C_{16}H_{12}O_4$ (III), aus verd. A., F. 262°, *Acetylderiv.*, aus A., F. 167—168°. Außerdem entsteht ein Acetat vom F. 208°, welches bei der Verseifung zwei Verbb., FF. 290—291° u. 261—262° liefert u. ein Acetat vom F. 171—172°. Aus Phloracetophenon, Benzoesäureanhydrid u. Na-Benzolat bei 180—185° *Chrysin*, $C_{15}H_{10}O_4$ (II), aus Methylalkohol, F. 275°, *Monomethyläther (Tectochrysin)*, $C_{16}H_{12}O_4$, aus A., F. 163°, *Diacylderiv.*, aus A., F. 192°. Analog aus Anissäureanhydrid u. Na-Anisat *Acacetin*, $C_{16}H_{12}O_5$ (IV), aus 95% A., F. 261°, *Diacylderiv.*, $C_{20}H_{16}O_7$, aus A., F. 203°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2344—48. Manchester, Univ.) TAUBE.

P. Karrer und Angela Widmer, *Über erschöpfende Chromsäureoxydation hydrierter cyclischer Basen*. Vff. haben die CrO_3 -Oxydation einiger hydrierter cycl. Basen, welche im allgemeinen gegen CrO_3 recht widerstandsfähig sind, untersucht. Es wurde in schwefelsaurer Lsg. 48—72 Stdn. gekocht, überschüssiges CrO_3 mit SO_2 reduziert, h. gesätt. Lsg. von $Ba(OH)_2$ bis zur alkal. Rk. zugegeben, abgesaugt, Ba mit CO_2 , nach Einengen im Vakuum Rest mit H_2SO_4 genau ausgefällt, dann zur Trockne oder Sirupdicke eingedampft, Rückstand aus A. + Ä. gefällt u. aus W. + A. oder in sonst geeigneter Weise umkrystallisiert. — *Piperidin* liefert β -Aminopropionsäure, F. 206°. Da bekanntlich das Piperidinmol. von HNO_3 zu γ -Aminobuttersäure, von $KMnO_4$ zu δ -Aminovaleriansäure abgebaut wird, so sind bis jetzt 3 verschiedene Aminosäuren aus dieser Base erhalten worden. — α -*Pipecolin* gibt ebenfalls β -Aminopropionsäure, daneben jedoch wahrscheinlich β -Amino-n-buttersäure (noch nicht ganz rein erhalten). — *Coniin* liefert dagegen γ -Amino-n-buttersäure, F. 196°, bei schnellem Erhitzen ca. 200°. Der Ring dieses Alkaloids wird demnach an anderer Stelle gesprengt als der der beiden vorigen Basen. — *Pyrrolidin*, *Sparteïn* u. *Methylsparteïn* ergeben ebenfalls γ -Aminobuttersäure. Sparteïn muß also die Gruppierung $>N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH<$ mindestens einmal enthalten. — Da unter denselben Bedingungen aus manchen cycl. Basen β -Aminopropionsäure, aus anderen γ -Aminobuttersäure erhalten wird, scheint ein beträchtlicher Abbau letzterer zu ersterer Säure nicht stattzufinden. Wohl aber können diese Säuren aus höheren Homologen hervorgehen. Vff. haben daher auch δ -Aminovaleriansäure u. ϵ -Aminocaprinsäure oxydiert. Aus ersterer wurden nur ölige Prodd., aus letzterer sehr wenig β -Aminopropionsäure erhalten. (Helv. chim. Acta 9. 886 bis 891.) LINDENBAUM.

T. Takahashi, *Erschöpfende Chromsäureoxydation des α -Methylpyrrolidins*. Bei der Oxydation des α -Methylpyrrolidins nach dem im vorst. Ref. angegebenen Verf. entsteht β -Amino-n-buttersäure, F. 183° (aus A. + Ä.). Jedoch scheint in den alkoh. Mutterlaugen noch eine zweite Aminosäure enthalten zu sein, deren Reingewinnung noch nicht gelang. (Helv. chim. Acta 9. 892—93. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

William M. Dehn und Harvey Cope, *Komplexsalze von Chinolin, Quecksilberhaliden und Alkylhaliden und einige Isomere*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 275. 278; C. 1926. I. 1956.) Früher war gezeigt worden, daß Komplexsalze aus *Chinolin*, *Metallhaliden* u. *Halogenwasserstoffsäuren* folgenden Typen entsprechen: $Ch \cdot MX_n \cdot HX$, $2Ch \cdot MX_n \cdot HX$, $2Ch \cdot MX_n \cdot 2HX$ u. $2Ch \cdot 3MX_n \cdot 2HX$. Es wurde angenommen, daß ein Ersatz von HX durch RX zu analogen Verbb. führen würde u. daß letztere gegen Hydrolyse beständiger sein würden. Die Verhältnisse liegen aber gerade umgekehrt. Die beständigsten Salze sind die vom Typus $Ch \cdot RX \cdot HgX_2$ u. $2Ch \cdot RX \cdot HgX_2$. Die Salze wurden in wasserfreien Lösungsm., wie Aceton, Methyl-

äthylketon, Acetonitril oder Essigsäureanhydrid unter Verwendung mol. Verhältnisse der Komponenten dargestellt. Die Herst. der gewünschten Salze gelang nicht immer, entweder infolge ihrer Nichtexistenz oder weil sich die stabilere oder weniger l. Form ausschied. So entstanden bei Verss. zur Darst. des Typus $\text{Ch} \cdot \text{HgX}_2 \cdot \text{ChRX}$ die Salze des Typus $\text{Ch} \cdot \text{RX} \cdot \text{HgX}$ u. Chinolin blieb in Lsg. Der Verlauf der Rkk. wurde durch mkr. Prüfung auf Zahl der krystallinen Formen, durch Best. der FF. u. durch Analyse verfolgt. Die meisten Prodd. waren ll. in h. Acetonitril u. wl. in Aceton, in manchen Fällen mußte mit Ä. oder Bzl. gefällt werden. Da alle $\text{Ch} \cdot \text{RJ}$ -Verbb. u. ihre Komplexsalze mit HgJ_2 gelb gefärbt sind u. sicher Typen wie $(\text{Ch} \cdot \text{HgX}_2) \cdot 2\text{RX}$, $2(\text{Ch} \cdot \text{HgX}_2) \cdot 2\text{RX}$, $3(\text{Ch} \cdot \text{HgX}_2) \cdot 2\text{RX}$, $(\text{Ch}_2 \cdot \text{HgX}_2) \cdot 3\text{RX}$, $2(\text{Ch}_2 \cdot \text{HgX}_2) \cdot 3\text{RX}$ u. $3(\text{Ch}_2 \cdot \text{HgX}_2) \cdot 3\text{RX}$ gebildet werden, war es nicht möglich, den Verb. bestimmte Konstitutionsformeln zuzuschreiben. Daß aber bestimmte konstitutionelle Beziehungen bestehen, zeigt das Auftreten von Isomeren. Wenn 2 verschiedene Halogene in den Typus $2\text{Ch} \cdot \text{RX} \cdot \text{HgX}_2$ eingeführt werden, so sind Isomere möglich, vorausgesetzt, daß kein Austausch der Halogenatome in Lsg. eintritt. Wenn z. B. einerseits $2\text{Ch} \cdot \text{RJ}$ u. HgCl_2 , andererseits $2\text{Ch} \cdot \text{RCl}$ u. HgJ_2 zusammentreten, so können 2 verschiedene Prodd. mit gleicher empir. Zus. gebildet werden.

Versuche: *Chinolin-Äthylchlorid*. Aus einem Gemisch äquimolekularer Mengen von Chinolin u. *Äthylchlorid* schieden sich im geschlossenen Rohr u. im direkten Sonnenlicht Krystalle aus, die abfiltriert in A. gcl. u. mit Ä. gefällt wurden. Hexagonale Blättchen, F. 122°. — *Chinolin-Äthylbromid*. Durch 10-std. Erhitzen von Chinolin mit einem Überschuß von *Äthylbromid* am Rückflußkühler. Direktes Sonnenlicht befördert die Rk. Prismen aus A. + Ä., F. 80°. — *Chinolin-Äthyljodid*. Die Komponenten reagieren in einigen Stdn. im direkten Sonnenlicht. Prismen aus Acetonitril, F. 158°. — *Chinolin-Isopropyljodid*. Darst. in Acetonlsg. Nadeln, F. 136°. — *Chinolin-n-Butyljodid*. Darst. in Acetonlsg. Prismen, F. 174°. — *Chinolin-Isobutyljodid*. Darst. in Acetonlsg. Prismen, F. 161°. — *Chinolin-Cetyljodid*. Durch mehrwöchiges Stehen des Gemischs der Komponenten im direkten Sonnenlicht. Nadeln aus Bzl., F. 101°. — *Chinolin-Cetylperjodid*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{J} \cdot \text{J}_2$. Darst. in Bzl.-Lsg. Nadeln, F. 70°. — *Chinolin-Cetyljodiddibromid*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{J} \cdot \text{Br}_2$. Darst. in alkoh. Lsg. Schuppen, F. 80°. — *Verb. vom Typus $\text{Ch} \cdot \text{RX} \cdot \text{HgX}_2$* werden erhalten: 1. Durch Lösen molekularer Mengen von $\text{Ch} \cdot \text{RX}$ u. HgX_2 in h. Acetonitril, Methyläthylketon oder Aceton. Beim Stehen krystallisieren die Verb. aus oder können aus konz. Lsgg. mit Ä. gefällt werden. 2. Aus Verb. $2\text{Ch} \cdot \text{RX} \cdot \text{HgX}_2$ u. HgX_2 in den gleichen Lösungsm. 3. Bei einigen niedrigen Alkyljodiden durch Stehenlassen oder Kochen äquimolekularer Mengen von Chinolin, Alkyljodid u. HgJ_2 oder von Chinolin- HgJ_2 u. Alkyljodid. Da aber bei diesem Verf. die Neigung zur B. der isomeren Verb. $\text{Ch} \cdot \text{HgJ} \cdot \text{RJ}$ besteht, so sind diese erhaltenen Prodd. unrein. — *Chinolin-Methyljodid- HgJ_2* . Darst. in Acetonitril: Büschel von monoklinen Prismen. Darst. in A., lange prismat. Nadeln, F. 165°. — *Chinolin-n-Propyljodid- HgJ_2* . Darst. in Acetonitril. Prismen, F. 155°. — *Chinolin-Isopropyljodid- HgJ_2* . Darst. in Acetonitril, Prismen, F. 128°. — *Chinolin-n-Butyljodid- HgJ_2* . Darst. in Acetonitril, Prismen, F. 122°. — *Chinolin-Isobutyljodid- HgJ_2* . Darst. in Acetonitril, Prismen, F. 151°. — *Chinolin-Isamyljodid- HgJ_2* . Darst. in Acetonitril, Prismen, F. 160°. — *Chinolin-Cetyljodid- HgJ_2* . Darst. in Acetonitril, Würfel, F. 87°. — *Verb. vom Typus $\text{Ch} \cdot \text{RX} \cdot \text{HgX}_2 \cdot \text{Ch}$* . Es konnten nur die Methyl-, n-Propyl- u. n-Butylverb. rein erhalten werden. Die anderen Prodd. waren mit $\text{Ch} \cdot \text{RJ} \cdot \text{HgJ}_2$, $\text{Ch} \cdot \text{HgJ}_2$ oder $\text{Ch} \cdot \text{RJ}$ verunreinigt, die nicht völlig abgetrennt werden konnten. — *Dichinolin- HgJ_2 -Methyljodid*. Darst. durch Lösen molekularer Mengen von *Chinolin- HgJ_2* u. Chinolin-Methyljodid in h. Aceton u. Abkühlen der Lsg. Gelbe Krystalle. — *Dichinolin- HgJ_2 -n-Propyljodid*. Darst. analog vorst. Verb. Gelbe Prismen, F. 108°. — *Dichinolin- HgJ_2 -n-Butyljodid*. Darst. aus Chinolin-n-Butyljodid, HgJ_2 u. Chinolin in h. Methyläthylketon. Prismen, F. 86°.

wl. in Bzl. u. Chlf., ll. in Aceton. Daneben entsteht Chinolin-*n*-Butyljodid-HgJ₂. — *Verbb. vom Typus 2(Ch·RX)·HgX₂*. Sie sind in h. Aceton oder Methyläthylketon unl., dagegen ll. in Acetonitril, aus dem sie mit Ä. ausgefällt werden können. Darst. in h. konz. Lsgg. u. Stehenlassen oder aus Ch·RX·HgJ₂ u. Ch·RX in derselben Weise. — *Dichinolin-Methyljodid-HgJ₂*. Aus molekularen Mengen von *Dichinolin-Methyljodid* u. HgJ₂ in h. Acetonitril. Hexagonale Blättchen, F. 210°. — *Dichinolin-*n*-Propyljodid-HgJ₂*. Rhomboeder, F. 157°. — *Dichinolin-Isopropyljodid-HgJ₂*. Hexaeder, F. 160°. — *Dichinolin-*n*-Butyljodid-HgJ₂*. Prismen, F. 158°. — *Dichinolin-Isobutyljodid-HgJ₂*. Prismen, F. 168°. — *Dichinolin-Isoamyljodid-HgJ₂*. Würfel, F. 156°. — *Dichinolin-Cetyljodid-HgJ₂*. Würfel, F. 84°. — *Verbb. vom Typus Ch·HgX₂·RX*. *Chinolin-HgJ₂-Isopropyljodid*. Aus Chinolin-HgJ₂ u. einem Überschuß von Isopropyljodid beim Erwärmen. Hellgelbe Prismen, F. 152°. — *Chinolin-HgJ₂-sek. Butyljodid*. Analog vorst. Verb. Blättchen, F. 130°. — *Verbb. vom Typus 2Ch·HgX₂·RX*. *Dichinolin-HgCl₂-Äthyljodid*. Darst. aus Dichinolin-HgCl₂ u. Äthyljodid im direkten Sonnenlicht. Rhomb. Krystalle, F. 140°. — *Dichinolin-HgJ₂-*n*-Propyljodid*. Darst. analog vorst. Verb. Gelbe rhomb. Blättchen, F. 125°. — *Verb. vom Typus 2Ch·HgX₂·2RX*. *Dichinolin-HgJ₂-Dimethyljodid*. Aus Dichinolin-HgJ₂ mit einem Überschuß von Methyljodid im direkten Sonnenlicht. Gelbe rhomb. Prismen, F. 190° unter Zers. — *Verb. vom Typus 2Ch·HgX₂·3RX*. *Dichinolin-HgCl₂-Tri-*n*-propyljodid*. Aus Dichinolin-HgCl₂ u. *n*-Propyljodid im direkten Sonnenlicht. Gelbe Prismen, F. 125°. — *Verb. vom Typus 4Ch·2HgX₂·3RX*. Verb. *Tetrachinolin-2HgJ₂-Triisoamyljodid*. Aus Dichinolin-HgJ₂ u. Isoamyljodid. Gelbe Prismen, F. 124°. — *Verbb. vom Typus 3Ch·3HgX₂·2RX*. *Trichinolin-3HgJ₂-Dimethyljodid*. Aus Chinolin-HgJ₂ u. Methyljodid im Überschuß. Tiefgelbe Krystalle, F. 160—168°. — *Trichinolin-3HgJ₂-Di-*n*-propyljodid*, Nadeln, F. 118—125°. — *Trichinolin-3HgJ₂-Di-*n*-butyljodid*, F. 158°. — *Trichinolin-3HgJ₂-Diisoamyljodid*, Rhomboide, F. 140—160°. — *Verbb. vom Typus Ch·RX·HgX₂*. *Chinolin-Äthyljodid-HgJ₂*. Darst. aus Chinolin-Äthyljodid u. HgJ₂ in h. absol. A., Prismen, F. 131°. — *Chinolin-Äthyljodid-HgCl₂*. Nadeln, F. 133°. — *Chinolin-Äthyljodid-HgBr₂*. Rhomboide, F. 143—146°. — *Chinolin-Äthylbromid-HgBr₂*. Rhomboide, F. 169°. — *Chinolin-Äthylbromid-HgCl₂*. Rhomboide, F. 193°. — *Chinolin-Äthylbromid-HgJ₂*, Rhomboide, F. 121°. — *Verb. vom Typus Ch·HgX₂·RX*. *Chinolin-HgJ₂-Äthyljodid*. Aus Chinolin-HgJ₂ u. Äthyljodid im Überschuß u. im direkten Sonnenlicht. F. wie beim Isomeren, in welches es dabei übergeht. Unl. in k. A. Reagiert nicht mit Chinolin-HJ in k. A. Gelbe Aggregate von Oktaedern oder rhomb. Prismen mit pyramidalen Enden. — *Chinolin-HgBr₂-Äthyljodid*. Aus Chinolin-HgBr₂ u. Äthyljodid im direkten Sonnenlicht. Gelbe Prismen, F. 125°. — *Verbb. vom Typus 2Ch·2C₂H₅X·HgX₂*. Darst. durch Vermischen der k. Lsgg. von Dichinolin-Diäthylhalid u. HgX₂ in Acetonitril oder Aceton. — *Dichinolin-Diäthylchlorid-HgCl₂*. Weiße, hexagonale Krystalle, F. 232—235°. — *Dichinolin-Diäthylchlorid-HgBr₂*. Gelbe, rhomb. Krystalle, F. 221—223°. — *Dichinolin-Diäthylchlorid-HgJ₂*. Gelbe, rhomb. Krystalle, F. 173—175°. — *Dichinolin-Diäthylbromid-HgCl₂*. Weiße, rhomb. Krystalle, F. 177—180°. — *Dichinolin-Diäthylbromid-HgBr₂*. Weiße Prismen, F. 189 bis 190°. — *Dichinolin-Diäthylbromid-HgJ₂*. Gelbe Prismen, F. 173°. — *Dichinolin-Diäthyljodid-HgCl₂*. Gelbe Prismen, F. 155°. — *Dichinolin-Diäthyljodid-HgBr₂*. Gelbe Blättchen, F. 174°. — *Dichinolin-Diäthyljodid-HgJ₂*. Gelbe, hexagonale Krystalle, F. 188°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2634—42. Seattle, Washington, Univ.) KIND.

Louis Helfer, *Über ein neues Dekahydroisochinolin*. (Vgl. Helv. chim. Acta 6. 795; C. 1923. III. 1480.) Dasselbe wurde durch Red. des *trans*-Hexahydrohomophthalimids erhalten u. ist verschieden von der l. c. beschriebenen Base, u. zwar offenbar ein Stereoisomeres derselben. Die Homo-*o*-hexahydrophenylendiessigsäure, aus welcher die frühere Base gewonnen worden war, ist nach EISENLOHR u. POLENSKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1643; C. 1924. II. 2399) sowie HÜCKEL (LIEBIGS Ann. 441. 1; C. 1925.

I. 956) als das *cis*-Isomere anzuschauen, folglich auch jene Base als *cis*-*Dekahydroisochinolin*, um so sicherer, als sie auch bei der Hydrierung (+ Pt) des Isochinolins entsteht (SKITA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1982; C. 1925. I. 389). Da außerdem die für vorliegende Synthese benutzte *trans*-*Hexahydrohomophthalsäure* u. ihr *Anhydrid* bzgl. ihres stereochem. Charakters gesichert sind (WINDAUS, HÜCKEL u. REVEREY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 93; C. 1923. I. 657), so ist die neue Base mit größter Wahrscheinlichkeit *trans*-*Dekahydroisochinolin*. Dieser Isomeriefall entspricht dem der beiden Dekaline u. ist der erste seiner Art in der heterocycl. Reihe.

Versuche. *Cyclohexen-(1)-carbonsäureäthylester-(I)*, Kp.₁₂ 96—97°. — *Cyclohexen-(1)-carbonsäureäthylester-(I)*. Aus vorigem mit PCl₅. Kp.₁₃ 91—93°. Darst. beider Verbb. nach v. AUWERS u. KROLLPEIFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1389 [1915]). — *2-Carboxycyclohexylmalonsäuretriäthylester*, C₆H₁₀(CO₂C₂H₅)[CH(CO₂C₂H₅)₂]. Aus vorigem u. Na-Malonester in sd. A. (10 Stdn.), A. abdest., unter Kühlung in 10%ig. H₂SO₄ gießen, ausäthern. Öl, Kp.₁₂ 181—183°. — *2-Carboxycyclohexylmalonsäure*, C₁₀H₁₄O₆. Mit sd. konz. wss. KOH. Aus W., F. 143—144°. — *trans*-*Hexahydrohomophthalsäure*, C₉H₁₄O₄. Aus vorigem bei 190—200° (1/2 Stde.). Aus W., F. 157°. *Dimethylester*, C₁₁H₁₈O₄, Kp.₁₅ 140—141°. *Anhydrid*, C₉H₁₂O₃, Nadelchen aus Ä., F. 82°. — *trans*-*Hexahydrohomophthalimid*, C₉H₁₃O₂N. Durch Erhitzen des NH₄-Salzes der Säure für sich oder des Anhydrids mit Harnstoff. Blättchen aus A., F. 187°. — *trans*-*Dekahydroisochinolin*, C₉H₁₇N. Aus 7 g des vorigen mit 55 g Na in sd. Amylalkohol, nach Erkalten W. zusetzen, amyalkoh. Schicht mit konz. HCl schütteln, Dampf durchblasen, saure Lsg. verdampfen, Rückstand mit Lauge zerlegen, ausäthern. Kp.₁₂ 81 bis 83°, wl. in W., charakterist. riechend. Verhält sich gegen ammoniakal. Ag-Lsg. u. KMnO₄ wie das *cis*-Isomere. Gibt ein Nitrosamin. *Hydrochlorid*, F. 216°. *Pikrat*, F. 159—160°. *Chloroplatinat*, F. 188—189°. Beide Isomere werden von HCl (Rohr, 200—210°, 12 Stdn.) nicht verändert. (Helv. chim. Acta 9. 814—19. Genf, Univ.) Lb.

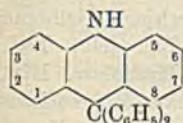
Henri Goldstein und Wilhelm Rodel, *Über einige Derivate der Phenylanthranilsäure*. I. *3'-Nitrodiphenylamin-2-carbonsäuremethylester*, C₁₄H₁₂O₄N₂. Aus der Säure in sd. CH₃OH + HCl-Gas. Goldgelbe Nadeln aus verd. CH₃OH, F. 84—85°, ll. in A., Bzl., zl. in Ä., unl. in PAe. — *4-Nitrodiphenylamin-2-carbonsäuremethylester*, C₁₄H₁₂O₄N₂. Nicht nach dem vorigen Verf. erhältlich, sondern aus dem orangegelben Ag-Salz mit CH₃J in sd. Bzl. Gelbe Nadelchen aus verd. CH₃OH, F. 111°. — *4-Aminodiphenylamin-2-carbonsäuremethylester*. Aus der Säure mit CH₃OH u. HCl über das Hydrochlorid. Gelbe teigige M. Äther. Lsg. fluoresciert grün u. hinterläßt beim Verdampfen infolge Oxydation (durch Äthylperoxyd) ein schwarzes Harz. *Acetylderiv.*, C₁₆H₁₆O₃N₂, aus Bzl., grau, krystallin., F. 148°. — Da die grüne Fluorescenz die B. eines Aminoacridons vermuten ließ u. ein solches erst recht bei der Acetylierung entstehen sollte, wurde zum Vergleich das bekannte 2-Aminoacridon dargestellt u. mit Acetanhydrid u. ZnCl₂ übergeführt in *2-Acetaminoacridon*, C₁₅H₁₂O₂N₂, graues Pulver aus Nitrobenzol, F. über 340°, wl. oder unl. Diese ganz abweichenden Eigenschaften zeigen, daß obige Vermutung unberechtigt ist. Außerdem liefert 4-Aminodiphenylamin-2-carbonsäure mit konz. H₂SO₄ nur alkalilösliche Prodd. — *4'-Aminodiphenylamin-2-carbonsäuremethylester*, C₁₄H₁₄O₂N₂. Aus der Säure mit CH₃OH u. HCl über das Hydrochlorid (Nadeln). Schwach bräunliche Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 106°. *Acetylderiv.*, C₁₆H₁₆O₃N₂, graue Blättchen aus Bzl., F. 157°. — *4-Nitro-4'-aminodiphenylamin-2-carbonsäure*, C₁₃H₁₁O₄N₃. Aus 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure, p-Phenylendiamin, geglühtem K₂CO₃ u. etwas Cu in wenig Amylalkohol (150°, 3/4 Stdn.), dann Dampf durchblasen, K-Salz (dunkelrote Blättchen) mit Essigsäure zerlegen. Hellgelbe Krystalle aus Toluol, F. 226—227°, l. in Toluol, Xylol, Nitrobenzol, wl. in Bzl., unl. in PAe. — Als Nebenprod. entsteht *Di-[chlornitrobenzoyl]-p-phenylendiamin*, C₆H₄[NH·CO·C₆H₄Cl(NO₂)₂]₂, aus Toluol, F. 176—177°. — *4,4'-Diaminodiphenylamin-2-carbonsäure*, C₁₃H₁₃O₂N₃. Aus der vorigen Säure mit SnCl₂ u. konz. HCl in sd. A. über das Zinndoppelsalz u.

Dihydrochlorid (Nadeln). Schwach grünliches Prod., F. 200°, wl. in Bzl., Toluol, ll. in Nitrobenzol. *Methylester*, $C_{14}H_{16}O_2N_3$; mit CH_3OH u. HCl über das Dihydrochlorid; goldglänzende Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 147°. *Diacetylderiv.*, $C_{18}H_{19}O_4N_3$, aus verd. CH_3OH , gelblich, F. 230°. — *4,2'-Dinitrodiphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{13}H_9O_6N_3$. Aus 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure, o-Nitroanilin, K_2CO_3 u. Cu in Amylalkohol (155°, 2 Stdn.). Reinigung über das Na-Salz (rote Nadeln). Gelbe Krystalle, F. 265—266°. — Nebenprodd.: 5-Nitrosalicylsäure u. eine gelbe Säure, aus Xylol, F. 140—141°. — *4,2' Diaminodiphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{13}H_{13}O_2N_3$. Durch Red. wie oben. Silberglänzende Krystalle, F. 223—224° (Zers.). *Methylester*, $C_{14}H_{15}O_2N_3$, gelbe Krystalle aus PAe., F. 116—117°, ll. in CH_3OH , Bzl., wl. in PAc., unl. in W. (Helv. chim. Acta 9. 765—72.)

LINDENBAUM.

Henri Goldstein und Wilhelm Rodel, *Synthesen in der Carbazingruppe*. I. Um die Stellung der NO_2 - u. NH_2 -Gruppen in den von KEHRMANN, GOLDSTEIN u. TSCHUDI (Helv. chim. Acta 2. 379; C. 1919. III. 562) dargestellten Nitro- u. Aminodiphenylcarbazinen einwandfrei zu ermitteln (vgl. hierzu auch KEHRMANN, RAMM u. SCHMAJEWSKI, Helv. chim. Acta 4. 538; C. 1921. III. 650), haben Vff. die Synthese von BAEYER, VILIGER u. BASSETT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3202 [1904]) —

Einw. von C_6H_5MgBr auf Diphenylamin-o-carbonsäuremethylester u. Dehydratisierung des o-Anilino-triphenylcarbinols zum Diphenylcarbazin (nebenst.) — auf einige der im vorst. Ref. beschriebenen Derivv. genannten Esters übertragen. Verss. mit dem 4-Nitroderiv. führten allerdings zu völliger Zers., aber die Amino- u. Diaminoderivv. lieferten die gesuchten Carb-

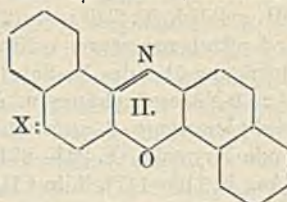
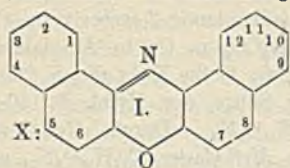


azinderivv., in denen der Sitz der NH_2 -Gruppen keinen Zweifel zuläßt. Es hat sich gezeigt, daß die von KEHRMANN (l. c.) aufgestellten Formeln richtig sind. — Die als Zwischenprodd. auftretenden Triphenylcarbinolderivv. cyclisieren sich so leicht, daß auf ihre Isolierung verzichtet wurde.

Versuche: *2-Aminodiphenylcarbazin*. 4- oder 4'-Aminodiphenylamin-2-carbonsäuremethylester mit C_6H_5MgBr in Ä. 2 Stdn. kochen, in verd. HCl gießen, Dampf durchblasen, Prod. mit verd. HCl auskochen, Fällung des Hydrochlorids durch konz. HCl vollenden. (*Acetylderiv.*, F. 268°.) Mit $FeCl_3$ erst grüne, dann goldgelbe Lsg., daraus mit $HClO_4$ gelber Nd. des Diphenylcarbaziniumperchlorats. Lsg. des letzteren in 60%_{ig}. H_2SO_4 rot, in konz. H_2SO_4 blau unter Zers. — *2,7-Diaminodiphenylcarbazin*. Ebenso aus 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-carbonsäuremethylester. Lsg. des Hydrochlorids mit Soda fast neutralisieren, $FeCl_3$ u. $NaCl$ zugeben, Nd. in W. mit NH_4OH zerlegen, ausäthern, äth. Lsg. mit verd. Essigsäure ausschütteln. Erhalten: 2-Aminodiphenylcarbazinium-(7)-acetat. Freie Base: rote, metallglänzende Blättchen, äth. Lsg. orangefarbig, gelb fluorescierend. Monosalz blaugrün, Disalz grün, Trisalz gelbbraun. Diazoniumlsg. gelb, mit Alkali violett, Farbstoff mit β -Naphthol rot. — *4,7-Diaminodiphenylcarbazin*. Aus 4,2'-Diaminodiphenylamin-2-carbonsäuremethylester. Daraus wie vorst. 4-Aminodiphenylcarbazinium-(7)-acetat. Äth. Lsg. der Base kirschrot. Monosalz schmutzigrün, Disalz gelb, Trisalz rotbraun. Diazoniumlsg. gelb, Farbstoff mit β -Naphthol rot. (Helv. chim. Acta 9. 772—76.) LINDENBAUM.

Henri Goldstein und Hélène Radovanovitch, *Untersuchungen über Azoxine*. II. (I. vgl. GOLDSTEIN u. LUDWIG-SEMELITCH, Helv. chim. Acta 2. 655; C. 1920. I. 645.) Durch Kondensation von 1-Amino-2-naphtholhydrochlorid mit Oxy- α -naphthochinon, dessen Imid u. Phenylimid erhält man α, α' -*Dinaphthazoxon* (I., $X = O$), α, α' -*Dinaphthoxazin* (I., $X = NH$) u. dessen *N-Phenylderiv.* ($X = NC_6H_5$). [α, α' bedeutet die Stellung des N zu den Naphthalinresten.] Bei den beiden letzten Kondensationen entsteht auch etwas I. ($X = O$) infolge Hydrolyse. I. ($X = NH$) liefert ein *Acetylderiv.* Bei dem Vers., dieses direkt aus Acetamino- β -naphthochinon u. 1-Amino-2-naphthol zu synthetisieren, wurde ein unbeständiges, schwer zu reinigen-

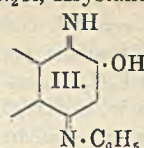
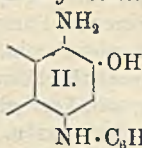
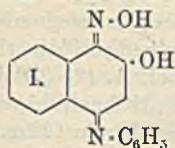
des Prod. erhalten, in dem wahrscheinlich ein Isooxoniumderiv. oder die entsprechende Pseudobase vorliegt. — Überträgt man obige Synthesen auf das 2-Amino-1-naphthol, so erhält man die analogen Verbb. der α, β' -Reihe (nach II.).



Versuche: α, α' -Dinaphthazoxon-(5), $C_{20}H_{11}O_2N$ (I., X = O). Aus den Komponenten in sd. A. (2 Stdn.), W. u. NaOH zugeben, mit viel Bzl. extrahieren, einengen. Braunrote Nadeln, F. 277—278°, unl. in W., l. in h. Bzl. (gelb), A., Eg. (orangefarbig). Die Lsgg. fluorescieren gelb. Sehr schwache Base. Hydrochlorid, l. in A. (fuchsinrot), beim Verdünnen Hydrolyse. H_2SO_4 -Lsg. grün, mit W. blau, rot, dann orangegelbe Flocken. — α, α' -Dinaphthoxazim-(5), $C_{20}H_{12}ON_2$ (I., X = NH). Darst. analog. Nach Alkalisieren Nd. waschen, mit Eg. extrahieren, Lsg. mit h. W. versetzen, vom Nd. (I., X = O) filtrieren, NaCl zugeben, Hydrochlorid mit NH_4OH zerlegen. Gelbbraune Kryställchen aus A.-Bzl., Zers. gegen 212°, unl. in W., wl. in A., Bzl. (gelb). Lsg. in Eg. (Acetat) fuchsinrot, schwach orangerot fluorsecierend, mit W. Hydrolyse. H_2SO_4 -Lsg. grünblau, mit W. violettrot, dann braunrote Flocken des Sulfats. Mit rauchender H_2SO_4 blauviolett (Sulfurierung), mit W. rot. Hydrochlorid, dunkle, grünglänzende Kryställchen, fast unl. in k., l. in h. W. (rot), A. (violettrot, rot fluorescierend). — Acetylderiv., $C_{22}H_{14}O_2N_2$, dunkle, grünglänzende Krystalle aus Bzl., F. 209—210°. Die orangefarbige Lsg. in Bzl. wird von verd. HCl, jedoch nicht von 2-n. Essigsäure extrahiert. Lsg. in Eg. violett, rot fluorescierend, mit W. Hydrolyse. Lsg. in A. orangerot, mit HCl Färbung wie in Eg. H_2SO_4 -Lsg. blau bis violett, beim Erwärmen grünblau (Verseifung). — *N*-Phenyl- α, α' -dinaphthoxazim-(5), $C_{26}H_{18}ON_2$ (I., X = NC_6H_5). Lsg. des Rohprod. in Bzl. mit 20%ig. HCl schütteln, Hydrochlorid mit verd. NaOH zerlegen. [Aus der Bzl.-Lsg. läßt sich etwas I. (X = O) isolieren.] Dunkle, grünglänzende Kryställchen aus Bzl., F. 237—239°. Sehr schwache Base. Lsg. in Eg. violett bis fuchsinrot, in A. orangefarbig, mit HCl violett. H_2SO_4 -Lsg. grünblau, mit W. violett, dann rotviolette Flocken des Sulfats, aus denen Bzl. die Base extrahiert. — α, β' -Dinaphthazoxon-(5), $C_{20}H_{11}O_2N$ (II., X = O), dunkle, grünglänzende Krystalle, F. 284—285°, dem Isomeren fast gleich. H_2SO_4 -Lsg. blauviolett, mit W. fuchsinrot, dann orangerote Flocken. — α, β' -Dinaphthoxazim-(5), $C_{20}H_{12}ON_2$ (II., X = NH). Kann nicht unzers. umkrystallisiert werden. Orangefarbige Flocken, Erweichen bei 240°, Zers. bei 252°, dem Isomeren sehr ähnlich. H_2SO_4 -Lsg. rotviolett, mit W. grün, rot, dann braunrote Flocken. Mit rauchender H_2SO_4 grün, mit W. rot. Hydrochlorid dem Isomeren fast gleich. — Acetylderiv., $C_{22}H_{14}O_2N_2$, rotbraune, grünglänzende Krystalle, F. 237—238°, dem Isomeren fast gleich. H_2SO_4 -Lsg. grünblau, mit W. blauviolett, beim Erwärmen Verseifung. — *N*-Phenyl- α, β' -dinaphthoxazim-(5), $C_{26}H_{18}ON_2$ (II., X = NC_6H_5), seidige, ziegelrote, grünglänzende Nadeln, F. 301°, dem Isomeren ähnlich. H_2SO_4 -Lsg. rotviolett, mit W. violett, dann dunkelblaue Flocken des Sulfats, aus denen Bzl. die Base extrahiert. (Helv. chim. Acta 9. 776—83.) LB.

Henri Goldstein und Hélène Radovanovitch, Über das 4-Anilino-1-amino-2-naphthol. Diese Verb. (II.) erhält man aus Anilino- β -naphthochinon durch Überführung in das Oxim I. u. nachfolgende Red. Das Hydrochlorid ist beständig, aber die freie Base oxydiert sich schon an der Luft zu III. — Anilino- β -naphthochinon-oxim, $C_{16}H_{12}O_2N_2$ (I.). Aus Anilino- β -naphthochinon, NH_2OH , HCl u. 2-n. NaOH in wenig A. (40—50°, 1 Stde.), mit Essigsäure fällen. Hellbraune Nadeln aus A., F. 220°

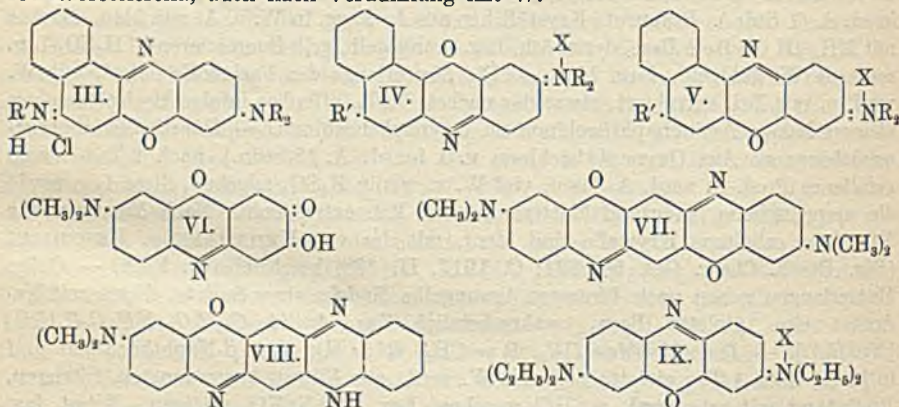
(Zers.). Alkal. Lsg. orangefarbig. — 4-Anilino-1-amino-2-naphthol (II.). Aus I. mit SnCl_2 , etwas Sn u. konz. HCl in A. als Hydrochlorid, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{Cl}$, Kryställchen, wenig



stabil, nicht umkrystallisierbar. Mit FeCl_3 in A. braun, dann rot unter B. von Anilino- β -naphthochinon. Letzteres entsteht auch mit CrO_3 -Gemisch, durch Luftoxydation dagegen ein blaugrüner Farbstoff. Die freie Base ist farblos, oxydiert sich aber rapid. *Diacetylderiv.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$, Krystalle aus A., F. 212°, unl. in W., wl. in A., keine Färbung mit FeCl_3 . Wird von h. NaOH zum *N-Monoacetylderiv.* verseift, welches orangegelbe FeCl_3 -Rk. gibt. — 2-Oxy- α -naphthochinon-1-imid-4-anil. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (III.). Hydrochlorid von II. in wenig W. mit NH_4 -Carbonat versetzen u. einige Tage an der Luft stehen lassen. Gelbbraune, grünglänzende Kryställchen, nicht umkrystallisierbar, Schwärzung gegen 200°, F. 212° (Zers.). Wird von SnCl_2 wieder zu II. reduziert, von h. verd. NaOH zu Anilino- β -naphthochinon hydrolysiert. (Helv. chim. Acta 9. 783 bis 785. Lausanne, Univ.)
LINDENBAUM.

F. Kehrman, Edouard Grillet und Pierre Borgeaud, Neue Synthesen von Azoxinfarbstoffen. Diese Synthesen bestehen in der Kondensation verschiedener Chinone mit 2-Amino-5-dimethylaminophenoldihydrochlorid (I) bzw. der analogen Diäthylverb. (II). Die Farbstoffe sind zum Teil bekannt. — *Methylnilblau* (III., $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$). Aus Oxynaphthochinonimid (4-Amino- β -naphthochinon) u. I in sd. A. (1 Stde.). Braunrote Kryställchen aus A. Lsgg. in W. u. A. rein blau. Daraus mit NH_4OH die freie Base, deren äth. Lsg. orangegelb, gelb fluorescierend. H_2SO_4 -Lsg. rot, mit W. goldgelb, dann blau. — Die Mutterlauge des Farbstoffs liefert, mit W. verd. u. mit Bzl. extrahiert, etwas der nachst. Verb., offenbar infolge Hydrolyse einer kleinen Menge Aminonaphthochinon zu Oxynaphthochinon. — *Dimethylaminophenonaphthoxazon*. Aus Oxynaphthochinon u. I in sd. A. (8 Stdn.), nach 2 Tagen ausgefallenes Prod. in verd. A. lösen, viel W. u. wenig H_2SO_4 zugeben, diese Lsg. sowie die ursprüngliche blaugrüne Mutterlauge mit Bzl. extrahieren. Nach Einengen des Extraktes erhaltene Krystalle sind ident. mit der von KEHRMANN u. HERZBAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 881; C. 1917. II. 388) beschriebenen Verb. — Obige Mutterlaugen geben nach Einengen braungelbe Nadeln eines Sulfats, dieses mit N-Acetat eine violette Base, wahrscheinlich das Anilid $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$]. — *Isomeldolablauf* (IV., $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$). Aus β -Naphthochinon u. I in k. A., nach 1 Tag violette Lsg. mit W. verd., aus Filtrat A. verdunsten, filtrieren, Rückstand mit sehr verd. w. HCl waschen, Lsg. mit NaNO_3 sättigen. Nitrat, fast schwarze, messingglänzende Nadeln aus w. W. + HNO_3 , ll. in W., A. (tintenschwarz). Daraus mit Soda abgeschiedene Base in Ä. aufnehmen u. mit HClO_4 schütteln. Perchlorat, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$, violett, krystallin.; Lsgg. in W. u. A. violettblau (dünn) bis purpurrot (dick); H_2SO_4 -Lsg. schmutzig rotviolett, mit W. grünblau, dann violett. Daraus abgeschiedene Base gibt mit Ä. citronengelbe Lsg., dann grünen Nd. Zum Vergleich hergestelltes Perchlorat des Meldolablaues erwies sich als deutlich verschieden. *Chloroplatinat*, ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}_2$) $_2\text{PtCl}_6$; aus der äth. Lsg. der Base; violett, mikrokristallin., fast unl. in W. — *Acetylderiv. des Isomethylnilblaus* (IV., $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH}$). Aus 4-Acetamino- β -naphthochinon u. I in sd. A., schwarze Kryställchen in w. W. lösen, ausäthern, wss. Lsg. fraktioniert mit HClO_4 fällen. Perchlorat, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_3\text{Cl}$, violette, metallglänzende Kryställchen. *Chloroplatinat*, ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_3$) $_2\text{PtCl}_6$, dunkelviolettes Pulver. *Chlorid*, ll. in W. (violettblau), Zers. beim Kochen. H_2SO_4 -Lsg. schwarzgrün, mit W. grün, dunkelblau, violettblau. Äth. Lsg. der freien Base citronen-

gelb, schnelle Zers. unter B. eines grünen Nd. Der Farbstoff ist demnach dem vorigen sehr ähnlich, aber völlig verschieden vom Acetylderiv. des Methylnilblaus. — Die Synthesen von IV. entsprechen denen der Phenylisonaphthophenazoniumverb. aus denselben Chinonen u. Phenyl-o-phenylendiamin. — *Phenylmethylnilblau* (III., R = CH₃, R' = C₆H₅). Aus 4-Anilino-β-naphthochinon u. I in sd. A. (2–3 Stdn.), nach Zusatz von W. u. NH₄OH ausäthern, äth. Lsg. mit sehr verd. HCl extrahieren. Grünmetallglänzende Nadeln aus A. (vgl. NIETZKI u. BOSSI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2998 [1892]). — Aus symm. Dioxychinon u. I entstehen 3 Verb. Lsg. des Chinons in sehr verd. NaOH mit HCl schwach ansäuern, nach Zusatz von I kurz erhitzen. Nach 12 Stdn. ausgefallenes Prod. ist *Dimethylaminooxyphenoxazon*, C₁₄H₁₂O₃N₂ (VI.), dunkelbraune, metallglänzende Nadeln aus A.-Bzl., Zers. oberhalb 300°, unl. in W., wl. in A. (violett), Ä., Bzl. (rot, gelb fluorescierend). H₂SO₄-Lsg. olivgrün, mit W. blau bis purpurfarbig. — Mutterlauge von VI. alkalisieren, mit Bzl. extrahieren. Extrakt gibt nach Einengen Gemisch von 2 Substanzen. Mit Bzl. extrahieren, bis die rote Lsg. in dünner Schicht violett wird. Aus der Lsg. erhält man *Tetramethyl-diaminotriphenoxazin*, C₂₂H₂₀O₂N₄ (VII.), schwarze Nadeln, F. 248–250°, unl. in W. u. NaOH, l. in Ä., Bzl. (ponceaurot, rot fluorescierend), A. (fuchsinrot). H₂SO₄-Lsg. violett, mit W. braunrot, dann bordeauxrot. — Die in Bzl. nicht gel. Substanz bildet schwarze Nadeln, swl. in Bzl. (violett, rot fluorescierend), unl. in NaOH. H₂SO₄-Lsg. blau, mit W. grün. — *Dimethylaminotriphenoxazinazin*, C₂₀H₁₈ON₄ (VIII.). Aus VI. u. o-Phenylendiaminhydrochlorid in sd. Benzoesäure (1 Min.), in sd. A. (+ etwas HCl) lösen, Hydrochlorid (schwarze, metallglänzende Krystalle) mit Na-Acetat zerlegen. Ziegelrot, unl. in W. u. Alkalien, sonst l. (violettrot, fluorescierend). H₂SO₄-Lsg. blau, rot fluorescierend, auch nach Verdünnung mit W.



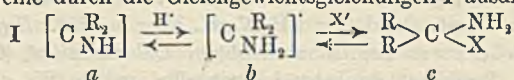
Oxydation des 2-Amino-5-diäthylaminophenols führt zu den Farbstoffsalzen IX. (analoge Tetramethylverb. vgl. KEHRMANN u. POPLAWSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1275 [1909]). II in W. lösen, Na-Acetat zugeben, auf Wasserbad 2 Stdn. Luft durchleiten, Filtrat + alkoh. Auszug des Nd. ausäthern, NaNO₃ zusetzen. Nitrat, grünmetallglänzende Nadelchen aus W. + etwas HNO₃; wss. Lsg. blau mit grünem Stich, stark bitter schmeckend, wird von Alkali nicht gefällt. *Chloroplatinat*, (C₂₀H₂₂ON₃)₂PtCl₆, grün, krystallin. *Perchlorat*, grün, krystallin., wl. in W.; H₂SO₄-Lsg. rot (dick), schmutziggrün (dünn). — *Nilblau* (III., R = C₂H₅, R' = H). Darst. analog der CH₃-Verb. Nach mehreren Tagen ausgefallenes Prod. in saurem W. lösen, ausäthern, mit konz. HCl fällen. Grünmetallglänzende Krystalle. Lsgg. in W. u. A. blau, in H₂SO₄ purpurrot, mit W. goldgelb, dann blau. Lsg. der Base in Ä. orange gelb grüngelb fluorescierend, in absol. A. orangefarbig, ziegelrot fluorescierend (Iminbase), in gewöhnlichem A. violett, noch fluorescierend, mit mehr W. rein blau ohne Fluores-

cenz (Immoniumbase), mit NaOH Rückbildung der Iminbase. — *Phenylnilblau*, $C_{26}H_{24}ON_3Cl$ (III., $R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5$). Darst. analog der CH_3 -Verb. Lsg. mit W. verd., etwas HCl zugeben, ausäthern. Grüne, kupferglänzende Nadeln aus A., wl. in W. (grünblau, teilweise Hydrolyse), zl. in A. (blaugrün). *Freie Base*, $C_{26}H_{23}ON_3$, orangebraunes, goldglänzendes Pulver aus Bzl., F. 176°, unl. in W., l. in A. (fuchsinrot), Ä. (ponceau), Bzl. (orangerot). H_2SO_4 -Lsg. schmutzig purpurrot, mit W. orangeget, dann blaugrün. — *Acetylnilblau* (V., $R = C_2H_5$, $R' = CH_3CO \cdot NH$). Durch Acetylierung von Nilblauhydrochlorid. Mit HNO_3 Nitrat fallen, dessen wss. Lsg. ausäthern, Na-Acetat zugeben, in Ä. aufnehmen. Daraus *freie Base*, $C_{22}H_{21}O_2N_3$, goldglänzende Tafeln aus Bzl., F. 163°, unl. in W., l. in Ä., Bzl. (fuchsinrot), A. (rotviolett). Lsgg. des Hydrochlorids u. Nitrats in W. violettblau, in A. rein blau. H_2SO_4 -Lsg. grünblau, mit W. violettblau. — *Isoäthylmeldolablu* (IV., $R = C_2H_5$, $R' = H$). Darst. analog der CH_3 -Verb. *Perchlorat*, schwarzviolette, goldglänzende Nadelchen aus A., ll. in W. (blau bis purpurrot); H_2SO_4 -Lsg. schmutzig rotviolett, mit W. dunkelblau. *Dichromat*, $(C_{20}H_{19}ON_2)_2Cr_2O_7$, dunkelviolett, mikrokristallin. Lsg. der freien Base in Ä. gelb, dann grüner Nd. — *Äthylmeldolablu* (V., $R = C_2H_5$, $R' = H$). Aus β -Naphthol u. Nitrosodiäthylanilinhydrochlorid in sd. verd. A. ($1/2$ Stde.), nach 24 Stdn. W. zusetzen, A. verdunsten. *Perchlorat*, $C_{20}H_{19}O_6N_2Cl$, grünmetallglänzende Nadelchen aus A., swl. in W. (violett); H_2SO_4 -Lsg. grünblau, mit W. violett. Lsg. der freien Base in Ä. orangefarbig, schnelle Zers. — *Acetylderiv. des Isonilblaus* (IV., $R = C_2H_5$, $R' = CH_3CO \cdot NH$). Darst. analog der CH_3 -Verb., aber bei 30°. *Hydrochlorid*, kupferglänzende Kryställchen; wss. Lsg. schmutzigblau. *Chloroplatinat*, $(C_{22}H_{22}O_2N_3)_2PtCl_6$, violett, kristallin. *Perchlorat*, dunkelgrün, kristallin., wl. in W., zl. in w. A. (grünblau); H_2SO_4 -Lsg. schmutziggrün, mit wenig W. rein grün, mit viel W. violettblau. Lsg. der freien Base in Ä. citronengelb, dann grüner Nd. — *Diäthylaminophenonaphthoxazon*. Darst. analog der CH_3 -Verb. (2 Stdn.). Nach Zusatz von W. u. HCl ausäthern, Extrakt mit verd. HCl u. Soda waschen, Krystalle aus Bzl., F. 205° (vgl. MÖHLAU, LIEBIGS Ann. 289. 126 [1896]). — Die wss. Mutterlauge liefert dunkelbraune Blättchen eines Hydrochlorids. Freie Base, dunkelblaue Krystalle, unl. in W., l. in NaOH (grün), in organ. Solventien violettblau. *Chloroplatinat*, $(C_{20}H_{21}O_3N_2)_2PtCl_6$, dunkelrot, kristallin., unl. in W. Die Base ist wahrscheinlich das Anilid $C_{10}H_9O_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH)[N(C_2H_5)_2]$. (Helv. chim. Acta 9. 866—80.) LINDENBAUM.

F. Kehrman und **Pierre Borgeaud**, *Absorptionsspektren einiger Oxazinfarbstoffe im sichtbaren Teil*. Die Absorptionsspektren der im vorst. Ref. beschriebenen Farbstoffe sind in Diagrammen wiedergegeben. Die Isonaphthophenoxazinfarbstoffe unterscheiden sich deutlich von den Naphthophenoxazinfarbstoffen. Während die Acetaminogruppe im Naphthalinkern eine sehr geringe Wrkg. ausübt, verschiebt die Acetiminogruppe in der Acetylnilblaubase deutlich nach den längeren Wellen. Die Spektren der Disalze zeigen, daß die Gruppe $-N(C_2H_5)_2 < \frac{H}{X}$ die Nuance kaum verändert. Aus den Spektren der Trisalze folgt, daß Salzbildung am Ring-N stark farbvertiefend wirkt. (Helv. chim. Acta 9. 881—85. Lausanne, Univ.) LINDENBAUM.

W. Madelung, *Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- und Triphenylmethanreihe*. II. (I. vgl. MADELUNG, Journ. f. prakt. Ch. [2] 111. 100; C. 1926. I. 2097.) Vf. bespricht vom Standpunkt seiner in der 1. Mitt. entwickelten Komplexauffassung die farbigen Salze der Diphenylmethanreihe als Zwischenglieder zwischen den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe u. ihren Stammformen. Es sind nämlich gegen die Berechtigung der Ableitung komplizierterer Komplexformen aus einfachen Stammformen Einwendungen möglich. Es muß der Beweis erbracht werden, daß die Ableitung gleichartiger Konst. u. Funktion sich nicht nur aus der rein formalen Möglichkeit gleichartiger bildlicher Darst. in Komplexformeln als möglich erweist, sondern daß

sie auch zwingend wird durch die Gleichheit des chem. Verhaltens. Dazu muß man die Stammformen schrittweise in die komplizierteren Formen der Farbsalze der Triphenylmethanreihe überführen u. die Änderungen der chem. u. opt. Eigenschaften beobachten. Innerhalb der Reihe komplexer Stammformen, Übergangsglieder u. Triphenylmethan-deriv. unterscheidet Vf. die Ionenformeln, die sich von Stammformen z. B. Carbonat- u. Guanidoniumion mit gleichartigen aktivierenden Peripherieteilen ableiten, den Neutralformen, die aus ihren durch Anlagerung oder Abspaltung von H_2 , Alkylrest usw. innerhalb der Peripherieteile hervorgehen, den Mischformen ersterer, in denen z. B. einzelne NH_2 - gegen OH - oder H -Gruppen ausgetauscht sind, u. schließlich den neutralen Mischformen, die sich von Säureamiden, Harnstoff oder Thioharnstoff ableiten lassen. Von den durch die Komplexauffassung aller dieser Typen zusammengefaßten Verbb. untersucht Vf. zunächst Verbb. vom Auramintypus in ihren Beziehungen zu analogen Verbindungsformen der Triphenylmethanreihe u. den Stammformen. Als für eine bestimmte Formel am beweiskräftigsten werden die rein chem. Eigenschaften des betreffenden Körpers herangezogen. Das Absorptionsspektrum ist nur dann verwertbar, wenn man zeigen kann, daß Änderungen im Verhalten von Verbb. solche in der Absorption in gesetzmäßiger Weise parallel gehen. — Die verschiedenen beim *Auramin* möglichen Zustände u. ihre Übergänge lassen sich in Übereinstimmung mit den entsprechenden Verhältnissen bei den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe durch die Gleichgewichtsgleichungen I ausdrücken.



(*a* ist die als Neutralkomplex auffaßbare Iminbase, *b* das durch H -Anlagerung entstehende Ion u. *c* die meist nicht faßbare farblose Form eines C_{17} -Komplexes.) Auch das Verh. der Farbsalze vom Auramintypus gegen Alkalien u. Säuren entspricht völlig dem der Verbb. der Triphenylmethanreihe. Hinsichtlich der Gleichartigkeit des chem. Verh. mit dem als Stammform angesprochenen Guanidin- bzw. Guanidoniumkomplex übertreffen die Verbb. vom Auramintypus erheblich die entsprechenden Formen der Triphenylmethanreihe. — Die Salze der aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd hergestellten Schiffschen Basen zeigen eine verschiedenartige Beständigkeit gegen W .; Vf. erklärt dieses Verh. mit der ungleich großen aktivierenden Kraft verschiedener aktivierender Reste. — Vf. erbringt weiterhin den Beweis, daß die von der „Mischform“ Harnstoff bzw. Thioharnstoff sich ableitenden p_2 -Diaminobenzophenone (Michlersches Keton) u. die entsprechenden Thioketone sich, soweit rein chem. Eigenschaften in Frage kommen, der Betrachtungsweise im Sinne der Komplexauffassung einordnen lassen. Das gleiche gilt auch für die Phenolaldehyde u. -ketone u. ihren Beziehungen zu den Carbonsäuren bzw. Kohlensäure u. den Oxy- bzw. Dioxyfuchsonen. — Auch für die Beziehungen zwischen Konst. u. Farbe, d. h. für die Eigentümlichkeiten der Absorption organ. Farbstoffe gibt die Komplexauffassung eine theoret. Deutung. — Aus der Analogie von N -(*O*-, *S*-)Komplexen u. C -Komplexen schließt Vf., daß für die Konst. von Anlagerungsverbb. anorgan. Moleküle an Carbonylverbb. die reine Komplexformel unter Ausschaltung aller Nebenvalenzvorstellungen am besten zu brauchbaren Vorstellungen führt.

Versuche. (Mitarbeit von **Friedrich Völker**). p_2 -Diaminobenzophenon-phenylimid, $C_{19}H_{17}N_3$, gelbe Krystalle aus A , $F. 206^\circ$, entsteht aus Diaminobenzophenon u. Anilinhydrochlorid. — p_2 -Diaminobenzophenonimid, $C_{13}H_{13}N_3$, gelbe Krystalle aus A , $F. 170^\circ$, aus vorstehendem Phenylimid u. NH_3 . — p,p' -Diaminodiphenylcyanaminomethan, farblose Nadelchen, $F. 197^\circ$, aus dem Hydrochlorid des Imids u. Alkalicyanid. Gibt mit Säuren in der Hitze grüne Lsgg. — Bei der Einw. von H_2S auf p_2 -Diaminobenzophenonimid entsteht p_2 -Diaminothiobenzophenon, $F. 238^\circ$, etwas gelbstichige rote Nadeln. Konnte nicht rein dargestellt werden. Isomorph mit dem

entsprechenden Keton. — *p*-Diacetyldiaminothiobenzophenon, hellgrüne Krystalle vom F. 237°. — *p*-Dimethylaminobenzylidenanilin, F. 100°, bildet sich als einsäuriges Salz aus dem Aldehyd u. Anilin in verd. Säure. — *Jodmethylat*, C₁₆H₁₉N₂J, orangefarbene Nadeln. Gibt mit NaOH die Ausgangssubstanz zurück. — *Dimethylaminobenzaldehydjodmethylat*, C₁₆H₁₄ONJ, F. 148—149°. — *Isomeres Dimethylaminobenzylidenanilinjodmethylat*, C₁₆H₁₉N₂J, F. 172—173°, aus vorstehender Verb. u. Anilin. — *Dimethylaminobenzylidenmethylamin*, C₁₆H₁₄N₂, F. 60°, aus dem Aldehyd u. Methylamin. — *Jodmethylat*, C₁₁H₁₇N₂J, hellgelbe Verb. — *Einsäuriges Perchlorat* des Michlerschen Ketons, C₁₇H₂₁O₉N₂Cl, gelbe Krystalle aus A. — *Zweissäuriges Perchlorat*, C₁₇H₂₂O₉N₂Cl₂, farblose Nadeln. — Bei der Einw. von Acetanhydrid auf das einsäurige Perchlorat entsteht eine dunkelgrüne Verb. C₃₆H₄₄O₁₁N₄Cl₂. — Aus dem durch Einw. von SOCl₂ auf das Michlersche Keton erhaltenen *Ketochlorid* entsteht mit Methylalkohol das *Dimethylacetal*, C₁₉H₁₆O₂N₂. Hellgelbe Nadeln, F. 130°. — *Diäthylacetal*, F. 118°, aus dem Ketochlorid u. A. — *Tetramethyldiaminodiphenylidicyanmethan*, C₁₉H₂₀N₄, gelbe Nadeln aus A., F. 191°, aus dem Ketochlorid u. NaCN. — *Diäthylmercaptol* des Michlerschen Ketons, C₂₁H₃₀N₂S₂, F. 122°, entsteht aus dem Ketochlorid u. Na-Äthylmercaptid. — [*Tetramethyldiaminodiphenyl*]-[äthylmercapto]-[äthoxy]-methan, hellgelbe Nadeln aus A., F. 130°. Entsteht aus dem Jodäthylat der Thioverb. des Michlerschen Ketons u. Na-Äthylat u. ist wie die Acetale sehr empfindlich gegen Säuren. — *Tetramethyldiaminodiphenyläthylmercaptocyanmethan*, C₂₀H₂₅N₂S, F. 158°. Gelbe Krystalle. — *Farbstoff* aus *Tetramethyl-p*-diaminobenzophenon entsteht bei der Oxydation des Thioketons. — *Perchlorat*, C₃₄H₄₀O₈N₄S₂Cl₂. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 114. 1—55. Freiburg i. B., Univ.) RAECKE.

H. Beumer, *Über Veränderungen des Cholesterins bei Ultraviolettbestrahlung*. In N-Atmosphäre ultraviolett bestrahltes *Cholesterin* verändert seine Farbe, bleibt aber in vollem Umfange digitoninfallbar. In O₂-Atmosphäre bestrahltes *Cholesterin* wird zum Teil in ein Oxydationsprod. mit den farb- u. spektroskop. Rkk. des *Oxycholesterins* umgewandelt. (Klin. Wchschr. 5. 1962—63. Königsberg, Univ.) FRANK.

E. Biochemie.

E₂. Pflanzenchemie.

Henry Berlin, *Das Vorkommen von Gentiobiose in den Hydrolyseprodukten von Getreidestärke*. Bei der Herst. krystalliner *d*-Glykose durch Hydrolyse von Getreidestärke mit verd. HCl verbleibt eine Mutterlauge, „*Hydrol*“ genannt, die annähernd 70% vergärbares u. 30% nicht vergärbares Material in der Trockensubstanz enthält. Der vergärbare Teil besteht hauptsächlich aus *d*-Glykose. Der unvergärbare Teil erinnert in seinen physikal. u. chem. Eigenschaften an *Isomaltose*, hat $[\alpha]_D^{30} = +70^\circ$ u. seine Red.-Kraft ist 66% der *Maltose* oder 40% der *Dextrose*. Die Analyse des Phenylosazons weist auf ein Disaccharid hin. Die Unters. ergab, daß *Isomaltose* ein Gemisch ist. Der unvergärbare Teil des „*Hydrol*“ gab bei der Acetylierung β -*Octaacetylgentiobiose*.

Versuch: 400 g *Hydrol* mit ca. 75% festen Stoffen wurden in 2600 g W. gel. u. mit 25 g Bäckerpreßhefe versetzt. Nach einwöchiger Vergärung bei 28—30° wurde 15 Minuten gekocht, auf Zimmertemp. abgekühlt, mit k. gesätt. Lsg. von Ba-Hydroxyd neutralisiert, wieder gekocht u. h. filtriert. Das Filtrat u. die Waschwässer wurden im Vakuum auf 1500 cem eingengt, mit Entfärbungskohle behandelt, filtriert u. im Vakuum so weit abgedampft, daß der Sirup ca. 200 g wog. Dieser wurde 3 Stdn. mit 1500 cem absol. Methanol am Rückflußkühler gekocht u. die alkoh. Lsg. am nächsten Tage abgegossen. Diese Behandlung wurde 2-mal mit 500 cem absol. Methanol wiederholt. Die vereinigten Lsgg. wurden mit Ä. versetzt, bis sich kein Nd. mehr bildete. Die Ä.-A.-Lsg. wurde abgetrennt u. der Nd. im Vakuumexsiccator über kauft. Soda u. Paraffin bei Zimmertemp. getrocknet. Ausbeute 31% der festen Stoffe

des „Hydrol“. $[\alpha]_D^{30} = +70,4^\circ$. Das Material wurde mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Pyridin bei 55—60° acetyliert u. die Lsg. nach Stehen über Nacht in W. gegossen. Der unl. Teil wurde mit k. W. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. Er besteht aus β -Gentiobioseoctaacetat, lange Nadeln aus Ä., F. 195—196°, $[\alpha]_D^{26} = -5,61$ in Chlf. Durch Berechnung ergab sich, daß 5,7% der festen Stoffe des „Hydrol“ aus Gentiobiose bestehen. Wurde der unvergärbare Rückstand des „Hydrol“ in W. gel. u. mit Phenylhydrazin versetzt, so entstand beim Erhitzen in Ggw. 50%ig. Eg. ein Phenylsazon, $C_{24}H_{32}O_8N_4 + H_2O$, gelbe Nadeln aus 70%ig. Methanol, F. 150—152°, $[\alpha]_D^{25} = -20,24^\circ$, in Methanol. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2627—30. Washington, D. C., Bureau of Standards.)

KINDSCHER.

C. Charaux, *Über die biochemische Spaltung des Robinosids (Robinins). Robinose, eine neue Triose, als Produkt dieser Spaltung.* Es ist bekannt, daß Robinin durch Säurehydrolyse u. durch ein in den Akazienblüten enthaltenes Ferment in 1 Mol. Kämpferol, 2 Moll. Rhamnose u. 1 Mol. Galaktose zerfällt (vgl. WALIASCHKO, Arch. der Pharm. 247. 447; C. 1909. II. 2082), es blieb noch die Aufgabe, die ursprünglich vorhandene Triose zu isolieren, u. dies gelang durch Anwendung der Rhamnodiastase (vgl. BRIDEL u. CHARAUX, Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 35; C. 1926. I. 3062). Der Verlauf der mit einer wss. Lsg. dieses Ferments in mit Ä. gesätt. W. bei Zimmertemp. eintretenden Spaltung des Robinins läßt deutlich die intermediäre B. einer Verb. von Substrat u. Ferment erkennen: Es bildet sich zunächst unter Verschwinden des in k. W. unl. Glykosids eine durchscheinende, schwach gelbliche, gelatinöse M., deren Konsistenz sich während mehrerer Tage allmählich vermindert, wobei die Färbung zunimmt; plötzlich tritt dann Ausscheidung von reichlichem gelbem Nd. unter Klärung der überstehenden Fl. ein. Aus der wss. Lsg. wird nach Abdampfen u. Reinigung des Rückstandes durch sd. 95%ig. A., dann durch sd. absol. A. nach Abkühlen der letzten Lsg., Filtration u. Konz. durch Zusatz von absol. Ä. die neue Triose, Robinose, $C_{18}H_{32}O_{14}$, gewonnen, weißes, hygroskop. Pulver, $[\alpha]_D$ in W. (0,2576 g in 10 ccm) 2 Min. nach Lsg. = $+5,17^\circ$, endgültig = $+1,94^\circ$, in 90%ig. A. (0,1235 g in 20 ccm) = $-16,66^\circ$, in Wärme reduzierend, Koeffizient gegen Glucose ca. 0,44. — Dem bei der Hydrolyse abgeschiedenen Nd. konnte durch sd. W. eine kleine Menge eines von Robinin verschiedenen Glykosids, hexagonale Tafeln, F. gegen 230—235°, entzogen werden. — Die Angabe von WALIASCHKO, daß in den Akazienblüten ein das Robinin bis zu den Monosen hydrolysierendes Ferment enthalten sei, wurde bestätigt, doch erfordert die Spaltung Monate. Dieses Ferment muß also die Robinose spalten u. wird deshalb Robinase genannt. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 915—23.)

SPIEGEL.

M. Bridel und C. Béguin, *Biochemische Untersuchungen über die Zusammensetzung von Salix triandra L. Gewinnung von Rutosid, Asparagin und einem neuen, durch Emulsin hydrolysierbaren Glykosid eines ätherischen Öls.* (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 901—14. — C. 1926. II. 1289.)

SPIEGEL.

M. Bridel und C. Béguin, *Über ein neues, durch Rhamnodiastase hydrolysierbares Glykosid aus den frischen Blüten von Ulex europaeus L.* (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 895—900. — C. 1926. II. 1289.)

SPIEGEL.

Frederick B. Power und Victor K. Chesnut, *Nichtflüchtige Bestandteile der Baumwollpflanze.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1751; C. 1925. II. 1533.) Als Material dienten Zweige mit Laub u. Blüten, von denen aber alle Samenkapseln sorgfältig entfernt waren. Gesamtgewicht des Ausgangsmaterials 169,2 kg. Gewichtsverlust beim Trocknen an der Luft nahezu 80%. 29 kg des getrockneten u. gepulverten Materials wurden mit A. extrahiert. Obgleich der A.-Extrakt gegen Lackmus sauer reagierte, war sein alkoh. Destillat alkal. u. enthielt merkliche Mengen Ammoniak u. Trimethylamin. Bei der Wasserdampfdest. des konz. A.-Extrakts wurde eine kleine

Menge eines äth. Öls, Ameisen- u. Essigsäure erhalten. Das äth. Öl gab starke Rk. auf *Furfurol*. Der Rückstand der Wasserdampfdest. bestand aus einer dunkelgefärbten Fl. u. einer schwarzen, ölig-harzigen M. Die wss. Fl. enthielt beträchtliche Mengen *Kaliumnitrat* u. *Kaliumchlorid*, *Quercetin*, $C_{15}H_{10}O_7$, *Betain*, $C_5H_{11}O_2N$, *Cholin*, $C_5H_{15}O_2N$, u. *Bernsteinsäure*. Daneben war eine sehr kleine Menge *Salicylsäure* u. eine kristalline Säure vom F. 105—106° vorhanden, die keine Färbung mit $FeCl_3$ gab. Außerdem konnten geringe Mengen einer neutralen Verb. vom F. 140—143° isoliert werden, die nicht charakterisiert werden konnte. Die wss. Mutterlauge, aus der alle genannten Verbb. entfernt waren, reduzierte beim Erhitzen stark Fehlingsche Lsg. u. enthielt daher beträchtliche Mengen eines reduzierenden Zuckers. Aus der ölig-harzigen M. konnten isoliert werden: Ein *Phytosterin*, $C_{27}H_{48}O \cdot H_2O$ vom F. 135°; ein *Phytosterolin*, $C_{33}H_{56}O_6$, vom F. 218—223°, das bei der Hydrolyse ein Phytosterin vom F. 135° u. einen Zucker, zweifellos *Glykose*, liefert; *Pentatriacontan*, $C_{35}H_{72}$, F. 75°; *Palmitinsäure* u. eine Säure von Phenolcharakter u. F. 188—189°; eine Mischung flüchtiger Säuren, hauptsächlich *Butter*-, *Valerian*- u. *Capronsäure*, in der die ersten beiden Säuren vorherrschten; eine kleine Menge einer phenolartigen Verb., die nicht identifiziert werden konnte. Bei der Vakuumdest. eines Teils der unverseifbaren Bestandteile wurde ein Gemisch von Terpenen erhalten, aus dem folgende Verbb. abgetrennt werden konnten: *Dipenten*, $C_{10}H_{16}$ (Tetrabromid, F. 122—123°); eine sauerstoffhaltige Verb. (Kp. 200—220°), wahrscheinlich der Formel $C_8H_{10}O$; ein opt.-akt. cycl. *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$, u. ein Prod. (Kp. 300—350°), das offensichtlich aus *Diterpenen*, $C_{20}H_{32}$, bestand. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2721—37. Washington, D. C., Bureau of Chem.)

KINDSCHER.

Paul Vasterling, *Untersuchungen über die Inhaltsstoffe der Hagebuttenfrüchte (Semen Cynosbati), insbesondere über das darin enthaltene fette Öl*. Der von den Haaren befreite, durch Mahlen zerkleinerte Samen der *Rosa canina* L. enthält: 10,5% Feuchtigkeit, 2,3% Mineralstoffe, 8,8% fettes Öl, 53,3% Rohfaser, 11,4% Protein u. 11,7% stickstofffreie Extraktionsstoffe. Die Asche enthält 1,8% SiO_2 , ferner Na, K, Mg, Ca u. Al, SO_4 , Cl, CO_2 u. P_2O_5 , letztere wie auch Al in auffallend großen Mengen. Der Ätherextrakt enthält außer dem Öl *Vanillin* u. Spuren *Lecithin*. In den N-freien Stoffen befinden sich ca. 1% *Phlobaphene*, 0,3% *Invertzucker*, kleine Mengen von *Dextrin*, ferner *Bernsteinsäure*, *Äpfelsäure* u. *Weinsäure* in Spuren. Der größte Teil der Extraktivstoffe besteht aus schleim- u. gummiartigen Stoffen. Die Best. der *Pentosane* weist außerdem auf das Vorhandensein von *Pentosen*, *Lignin* u. *Oxycellulosen* hin. — Das aus den Früchtchen durch Ätherextraktion erhaltene Öl wies folgende Konstanten auf: Spez. Gew. (15°) 0,9292; Refr. (25°) 1,4775; Säurezahl 3,7; Jodzahl 157,0; VZ. 189,8; Unverseifbares 1,85%; Gesamtfettsäuren 92,8%; fl. Fettsäuren 89,8%; feste Fettsäuren 2,4%; *Reinglycerin* 10,2%. In den fl. Säuren sind *Capronsäure* 0,7%, *Ölsäure* 83,3%, *Linolsäure* 11,4% u. *Linolensäure* 4,6% enthalten, während die festen Fettsäuren des Öles aus 28,6% *Stearinsäure* u. 71,4% *Palmitinsäure* bestehen. Das Unverseifbare ist aus 38,7% fl. u. 61,3% festen Teilen zusammengesetzt. Es enthält geringe Mengen *Melissylalkohol*, in der Hauptsache aber ein scheinbar einheitliches Phytosterin von normaler Zus. (Arch. der Pharm. u. Ber. Pharm. Ges. 260. 27—44. 1922. Jena.)

RAECKE.

Julus Zellner, *Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie*. XIII. *Zur Chemie der Rinden*. IV. Mitt. (XII. vgl. S. 599.) 11. *Rainweide (Ligustrum vulgare L.)*. Bearbeitet von **Auguste Werner**. Der A.-Extrakt der Rinden schied beim Erkalten einen relativ reichlichen Nd. ab, der abfiltriert wurde u. durch Behandlung mit A. u. Ä. in zwei Substanzen vom F. 63° (wahrscheinlich *Palmitinsäurecerylester*) bezw. Nadeln vom F. 86—87° u. der Zus. $C_{41}H_{72}O_2$ zerlegt werden konnte; ihre Mutterlauge wurden versieft u. dabei neben *Cerylalkohol* ein *resinartiger Stoff*, $C_{25}H_{42}O$ (ev. auch $C_{25}H_{44}O$), aus A. u. PAc., Nadeln, F. 215°, erhalten, der eine deutliche *Liebermannsche*

Rk. gab, nicht methylierbar war, Br zu einer in Nadeln, F. 192°, krystallisierten Substanz addierte u. durch KMnO_4 oxydiert wurde; sein Acetylderiv., $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_2$ (bezw. $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_2$): Nadeln, F. 217°. Die Säure, an die obige Alkohole gebunden waren, ist die *Palmitinsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$. — Synthet. wurde das *Cerylpalmitat*, $\text{C}_{43}\text{H}_{80}\text{O}_2$, dargestellt, das, im Gegensatz zu einem Präparat von HESSE (Berl. Ber. 3. 637 [1871]), aus Ä. u. PAe. in Nadelchen vom F. 68° (HESSE 79°) krystallisierte. — Die von obigem Nd. abfiltrierte alkoh. Lsg. wurde nach dem Eindampfen 1. mit PAe. ausgezogen. Der PAe.-Auszug wurde verseift u. in einen verseiften u. unverseiften Anteil zerlegt; letzterer bestand aus Cerylalkohol (dessen Acetylderiv.: aus A., Blättchen, F. 64°), *Phylosterin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}$ (aus A., F. 134—135°; Acetylderiv., $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_2$, Blättchen, F. 117°) u. obigem Alkohol vom F. 215°, während die Seifenlsg. bei der Aufarbeitung eine Kopffraktion vom F. 80—81°, Neutralisationswert 163, vielleicht *Behensäure*, u. eine Enolfraktion, F. 75—76°, Neutralisationswert 176, vielleicht *Arochinsäure*, bei zweifelloser Abwesenheit hochmolekularer Fettsäuren ergab. 2. Der darauf folgende Ä.-Auszug wurde ebenfalls verseift; als ätherlöslicher Bestandteil konnte Cerylalkohol, als ätherunl. anscheinend *Platanolsäure* nachgewiesen werden. Die aus der Seifenlsg. abgeschiedenen Harzsäuren wurden nicht näher untersucht. 3. Behandlung mit h. W. ließ *Phlobaphene* ungel. zurück; aus der wss. Lsg. fielen mit Bleizucker die *Gerbstoffe*, deren entbleites Filtrat *Syringin* u. *Invertzucker* enthielt, dagegen kein Mannit (im Gegensatz zu WEHMER, Chem. der Pflanzenstoffe, S. 509).

12. *Rotbuche* (*Fagus sylvatica* L.). Bearbeitet von Ludwig Gärtner. Aus dem h. A.-Extrakt der Rinde fällt ein gelbgrüner, flockiger Nd. aus; bei der Verseifung ließ sich feststellen, daß er aus einem Wachsester mit den Komponenten Cerylalkohol u. einer Säure (vermutlich *Arachinsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$; aus HCl-haltigem A. u. Eg., F. 80°) neben *Paraffin*, F. 65°, besteht. Das Filtrat dieses Nd. wurde nach dem Eindampfen mit h. W. behandelt u. zunächst der unl. Rückstand (A) untersucht: 1. Der PAe.-Auszug ergab eine dicksalbige M., VZ. 138,3, SZ. 34,1, Jodzahl 88,7. Der unverseifbare Anteil enthält eine Verb. $\text{C}_{39}\text{H}_{68}\text{O}_2$, aus Essigester, Nadeln, F. 205°, die die Cholestolrk. gab (Acetylderiv., $\text{C}_{39}\text{H}_{67}\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$, aus A., Nadeln, F. 116—117°); aus ihren Mutterlaugen ließen sich *Phylosterin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, aus A. in Blättchen, aus Essigester in Nadeln, F. 135° (*Acetat*, $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_2$, Blättchen, F. 118—119°) u. Cerylalkohol isolieren. Die Seifenlsg. enthielt neben geringen Mengen Harzsäuren in der Hauptsache *Arachinsäure*, F. 75—76° u. *Stearinsäure*, F. 69—71°. 2. Der Ätherextrakt wurde verseift; dabei wurde nicht angegriffen: Cerylalkohol u. eine Verb. vom F. 248°, aus Methylalkohol, Nadeln, die die Cholestolrk. u. ein Acetylderiv., aus A., Nadeln, F. 212° gibt; die Verseifungsprod. waren Fett- u. Harzsäuren. 3. Zurückblieben in relativ bedeutender Menge die *Phlobaphene*. — Die neben A. entstandene Emulsion enthielt ebenfalls *Phlobaphene*, die sich mit Ammoncarbonat ausflocken ließen; in ihrem Filtrat sind Gerbstoffe enthalten, denen eine etwas andere Elementarzus. als gewöhnlich zukommt.

13. *Hollunder* (*Sambucus nigra* L.). Bearbeitet von Breine Luwisch. 1. Der PAe.-Auszug wurde verseift. Der unverseifbare Anteil A gab aus Essigester ein swl. Pulver a) u. Nadeln b); b) ließ sich mit Hilfe von A. in c) u. d) trennen; c) enthielt eine Substanz $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_2$, aus Eg., F. 216° u. eine Substanz $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}$, aus A.-PAe., Nadeln, F. 179° (deren Acetylprod.: $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_2$, Nadelchen, F. 216°), während d) mit dem Hesseschen *Phylosterin*, F. 134° ident. war. Die Zus. der Partie a) konnte nicht aufgeklärt werden, sie ist vermutlich ein Cerylalkohol enthaltendes Gemisch. Der verseifte Anteil B bestand wahrscheinlich aus *Stearinsäure* (F. 69°) u. *Myristinsäure* (F. 54°). — 2. Der Ä.-Auszug wurde verseift u. mit Ä. ausgeschüttelt: Der in Ä. l. Teil C enthielt in der Hauptsache a) neben einer Substanz vom F. 245° (unter Zers., aus HCl-haltigem A., Nadeln); der feste Rückstand E gab eine der *Platanolsäure* ähnliche Verb. vom Zers.-Punkt 298°; die wss. Schicht 1. bestand aus Harzsäuren. — 3. *Phloba-*

phene waren nur in geringer Menge vorhanden. — 4. Der wasserlösliche Teil des A.-Auszugs enthält Gerbstoffe, Invertzucker u. an bas. Stoffen wohl *Cholin*.

14. *Grünerle (Alnus viridis DC.)*. Bearbeitet von **Sarah Ginsburg-Getzow**. 1. Der PAe.-Auszug wurde mit A. behandelt u. leichter lösliche Anteile a) u. in viel h. A. l. Anteile b) erhalten; aus a) kristallisierte eine Substanz c) u. ein Körper vom schließlichen F. 199°, (*Acetylprod.* F. 247°), der große Ähnlichkeit mit einem von RÖGLSPERGER (Monatshefte f. Chemie 44. 261; C. 1924. II. 677) aus der Grauerlenrinde abgetrennten Stoff vom F. 179° aufwies. Partie b) zeigte aus A. u. PAe. umkristallisiert F. 240°: *Protalmin*, C₃₂H₅₂O, von WEISS aus der Schwarzerlenrinde isoliert. Die bei der Gewinnung dieser Verbb. erhaltenen Rückstände gaben nach der Verseifung d) eine Seifenlg., aus Harzsäuren, *Glyceriden* u. *Lecithin* bestehend, eine Ä.-Lsg. e), die mit c) ident. Cerylalkohol, F. 80°, u. eine als *Alniviridol* bezeichnete Substanz C₃₃H₆₀O₂ oder C₃₃H₅₈O₂, aus A. u. PAe., F. 194°, enthielt (ihr *Acetylprod.*, C₃₃H₅₈ (bezw. 57) O₂ · COCH₃, Prismen, F. 144°), u. eine Zwischenschicht f), zusammengesetzt aus Cerylalkohol u. dem Körper vom F. 199°. — 2. Der Ä.-Auszug wurde verseift. Die Seifenlg. g) enthielt Harzsäuren, die äther. Lsg. h) eine Verb. C₂₁H₃₂O₂, aus A., Essigester u. Ä., Nadeln, F. 250° (*Acetylprod.* C₂₃H₄₁O₂COCH₃, Nadeln, F. 216°) u. eine Verb. vom F. 250°, die aus festen Körpern bestehende Zwischenschicht i) Cerylalkohol u. wahrscheinlich Platanolsäure, F. 279° (Zers.). — Phlobaphene, Gerbstoffe u. Kohlehydrate sind vorhanden. — Ein Vergleich der Rindenbestandteile der Grünerle mit denen von *Alnus incana* u. *glutinosa* ergibt keine allzu weitgehende Übereinstimmung in chem. Beziehung. (Monatshefte f. Chemie 47. 151—77.) W. WOLFF.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Paul Mayer, *Zur Biochemie des Asymmetrieproblems*. Vf. erhielt aus *Phenylglyoxal* je nach dem Biokatalysator (aus 2 verschiedenen Mikroorganismengruppen) mit fast quantitativer Ausbeute entweder *d*- oder *l*-Mandelsäure. Im anaeroben Ansatz entstand mit einer Reinkultur von *B. ascendens* ausschließlich *d*(—)-Mandelsäure; F. 132—133°; $[\alpha]_D = -152,9^\circ$ ($c = 2,492\%$). Mit einer Reinkultur von *Lactobakterien* wurde eine etwa 84%ig., mit dem Aceton-Trockenpräparat dieser Bakterien eine 97%ig. *l*(+)-Mandelsäure erhalten, F. 125—126°; $[\alpha]_D = +130,4^\circ$ ($c = 2,416$). — Die Ergebnisse bestätigen das V. von Ketonaldehydmutase in Essigsäure- u. Milchsäurebakterien; bemerkenswert ist die Dismutationswrkg. des *Lactobacillus* gegenüber der körperfremden Mandelsäure. (Biochem. Ztschr. 174. 420—24. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Biochemie.) LOHMANN.

A. Sartory, R. Sartory und J. Meyer, *Untersuchung über die Radiumwirkung auf Aspergillus fumigatus Fresenius im dissoziierten und nicht dissoziierten Kulturmilieu*. Betrachtung der morpholog. Veränderungen bei den Sporen u. Lamellen einer Pilzart, die auf glucose- oder saccharosehaltigen Nährböden mit u. ohne NaCl wachsen, nach Einw. von Strahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 77—79.) OPP.

Günther Gorr und Genia Perlmann, *Über die Einwirkung des Sauerstoffs auf den Verlauf der alkoholischen Zuckerspaltung*. Die von MEYERHOF (Biochem. Ztschr. 162. 43; C. 1926. I. 702) quantitativ festgestellte Beziehung zwischen Atmung u. Gärumsatz von lebender Hefe wurde in Verss. größeren Maßstabes u. unter völliger Vergärung des zur Verfügung stehenden Kohlenhydrats bestätigt. Dabei wurden jedoch aerob bis zu 7% des gebildeten A., wahrscheinlich von unspezif. Oberflächenkatalysatoren der Hefe beschleunigt, zu *Acetaldehyd* oxydiert. Die mit der Atmung der Hefe verbundene partielle Resynthese von Spaltungsprodd. bewirkte erwartungsgemäß eine geringe Gärverzögerung gegenüber dem anaeroben Gäransatz. Im aeroben Ansatz konnten *Butylenglykol* nur in Spuren, *Diacetyl* u. *Acetoin* nicht gefunden werden. (Biochem. Ztschr. 174. 425—32.) LOHMANN.

Günther Gorr und Genia Perlmann, *Weitere Untersuchungen über die Bildung von Milchsäure aus Methylglyoxal durch Ketonalddehydmutase tierischer und pflanzlicher Herkunft*. Im Gegensatz zu FOSTER (Biochemical Journ. 19. 757; C. 1926. I. 1673) (die als Substrat Phenylglyoxal verwandt hatte) enthält auch der Kaninchenmuskel eine Ketonalddehydmutase, die *Methylglyoxal* glatt in *Milchsäure* umzuwandeln vermag. Die Milchsäure wurde titrimetr. u. als Zn-Lactat (Gemisch von d,l- u. d-Säure) nachgewiesen. — Verss. mit Essigbakterien ergaben, daß *B. pasteurianum* ebenfalls Methylglyoxal schnell u. fast vollständig in Milchsäure (isoliert ausschließlich als d,l-Zn-Lactat) überzuführen imstande ist, während *B. xylinum* die gebildete Milchsäure sofort weiter verändert. (Biochem. Ztschr. 174. 433—39. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Biochemie.) LOHMANN.

G. Binder-Kotrba, *Über die Vergärung der Phenylglyoxyssäure*. Das Prinzip des Neubergschen Abfangverf. wurde auf die Vergärung aromat. Ketosäuren ausgedehnt. *Phenylglyoxyssäure* wurde mit 1 Mol. Di-Na-Sulfit u. 1 Mol. Eg.-Na-Acetatpuffer durch (untergärrige) Hefe während 3 Tagen vergoren. Es entsteht (zu 62%) die Sulfitverb. des *Benzaldehyds*, der als p-Nitrophenylhydrazon ($C_{13}H_{11}O_2N_3$; F. aus Eg. 161°) nachgewiesen wurde. (Biochem. Ztschr. 174. 440—42.) LOHMANN.

G. Binder-Kotrba, *Die Umwandlung von Phenylglyoxal in Mandelsäure durch die Ketonalddehydmutase grüner Pflanzen*. In allen Fällen wurde aus dem *Phenylglyoxal* nahezu reine linksdrehende *Mandelsäure* gebildet. Die Verss. wurden mit der Ketonalddehydmutase aus frischen Erbsen in feingemahlenem Zustand u. in Ggw. von Toluol, aus Acetontrockenerbsen, in wss. Erbsenextrakten sowie aus den hieraus mit A.-Ä. erhaltenen Fällungen, ferner aus Bohnenmehl innerhalb 24—96 Stdn. mit einer Ausbeute von 82—96% durchgeführt. Die rein chem. Umlagerung des Phenylglyoxalhydrats betrug in fermentfreien Kontrollverss. höchstens 7,5—9,5%. (Biochem. Ztschr. 174. 443—47.) LOHMANN.

G. Binder-Kotrba, *Über die Dismutation des Acetaldehyds durch Bacterium ascendens*. In Reinkulturen von *B. ascendens* wird β -Oxybuttersäurealdehyd asymm. dismutiert. Von den (anaerob) in angenähert molekul. Mengen entstehenden Prodd. β -Butylenglykol u. β -Oxybuttersäure zeigte das erstere die bisher am höchsten beobachtete Drehung $[\alpha]_D = +14,58^\circ$, während die β -Oxybuttersäure nur ein $[\alpha]_D$ von $+1^\circ$ hatte. (Biochem. Ztschr. 174. 448—51. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Biochemie.) LOH.

Carl Neuberg und Ernst Simon, *Über die Dismutation des Methyläthylacetaldehyds*. *Methyläthylacetaldehyd* (*d,l*-Valeraldehyd), der nach NEUBERG u. RINGER bei der phytochem. Red. fast ausschließlich d-Amylalkohol liefert, wird durch *B. xylinum* stets quantitativ zu *d,l*-Amylalkohol u. *d,l*-Valeriansäure dismutiert. Mit Reinkulturen von *B. ascendens* wurden ebenfalls inaktive Verb. erhalten u. nur mit einem Acetontrockenpräparat ein ganz schwach linksdrehender Amylalkohol. Auch die steril durchgeführte Dismutation von Pferdeleber führte nur zu inaktiven Prodd. (Biochem. Ztschr. 174. 452—56. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Biochemie.) LOHMANN.

E₈. Tierphysiologie.

André Choay, *Hypothesen über die Natur der inneren Sekretion des Pankreas und über den Mechanismus ihrer Wirkung*. Zusammenfassender Vortrag, der die in der Literatur niedergelegten Tatsachen in Beziehung zu den wichtigsten aufgestellten Hypothesen behandelt, mit Bibliographie von 159 Nummern. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 843—89.) SPIEGEL.

J. M. Rogoff und G. N. Stewart, *Weitere Untersuchungen über die Nebenniereninsuffizienz bei Hunden*. Eine neue Serie von Hunden, denen die Nebenniere herausgenommen wurde, lebte im Durchschnitt nach Herausnahme der 2. Nebenniere 6,82 (weibliche) u. 6,97 (männliche Tiere) Tage. Verss. durch gastr. Spülungen mit NaCl-

Lsgg., subcutanen oder intravenösen Injektionen von Nebennierenextrakten, *Cholin*-injektionen das Leben der Versuchstiere zu verlängern, scheiterten. Ringer-Dextrose-lsgg. in einem bestimmten Krankheitsstadium injiziert, verlängerten die Lebensdauer etwas. Rest-N u. Harnstoff-N im Blut, mitunter auch Ca sind vermehrt. Dextrose nimmt mehrere Tage vor dem Tod stark ab. (Science 64. 141—42.) OPPENHEIMER.

Francis H. Carr, *Insulin und seine Herstellung*. 0,05 mg des reinsten Insulin bewirken Verschwinden von etwa 3 g Zucker in 2 Stdn. — Steigerung des Blutzuckerniveaus bewirkt Insulinausschüttung. Bei durch Schilddrüseneinverleibung glykogenfrei gemachten Kaninchen erfolgt auf Injektion einer kleinen Menge Traubenzucker Insulinausschüttung u. Tod durch Hypoglykämie. Diese Insulinabgabe in das Blut wird vielleicht durch geringe Änderungen der p_H in der Körperfl. herbeigeführt, da Insulin bei p_H 5,2 wenig l., beiderseits davon aber ll. ist. — Auch das reinste Insulin hat eiweißartige Eigenschaften. Es enthält organ. S, kein Tryptophan, Tyrosin, P. Es ist sicher sehr komplex gebaut. — Die jetzige Einheit, die etwa die Hälfte der ursprünglichen Torontoeinheit darstellt, ist 0,125 mg des Standardpräparats. — Die Größe der Ausbeute bei der Darst. hängt davon ab, daß man die Zerstörung durch proteolyt. Fermente in jeder Weise auf ein Minimum reduziert. (Chemistry and Ind. 45. 750.) F. MÜLLER.

Elmer L. Sevringhaus und **Herbert A. Raube**, *Die Beseitigung der diabetischen Acidose durch Insulin*. Unter Insulinbehandlung von Komatösen wird das Alkalidefizit schnell innerhalb weniger Stdn. unter Steigen von p_H u. der CO_2 -Spannung des Blutes ausgeglichen. Das Aufhören der acidot. tiefen Atmung zeigt die Besserung an. — Infusion von Dicarbonat ist neben der Insulinbehandlung angezeigt, wenn die Ketose schon längere Zeit bestand u. die Möglichkeit einer Alkaliverarmung des Organismus vorliegt. Unter dieser kombinierten Behandlung erfolgt das Aufhören der lebensgefährlichen Acidose oft noch schneller als allein mit Insulin u. die notwendigen Insulinmengen sind bisweilen geringer als ohne Alkaligaben. Unter Insulin schwindet die psych. Benommenheit im Koma sehr schnell. (Journ. Metabol. Res. 5. 263—75. BRADLEY Memorial Hosp., Univ. of Wisconsin, Madison.) F. MÜLLER.

J. A. Hewitt und **H. G. Reeves**, *Bemerkung über die Wirkung von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton auf die Insulinhypoglykämie*. Eine bei Mäusen u. Ratten gesetzte Insulinhypoglykämie wird durch Dioxyaceton vermindert, durch Glycerinaldehyd nicht. (Lancet 211. 703—04. London, King's College.) HÜCKEL.

A. Berthelot, **G. Ramon** und **G. Amoureux**, *Die Wirkung von Sauerstoff auf das Tetanustoxin*. Entgegen der bisherigen Meinung wurde gefunden, daß sich bei 37° in geeignetem Nährboden, dessen p_H bei 5,5—7 gehalten wird, Tetanustoxin trotz Durchleitens von O_2 bilden kann. Die Giftigkeit der Kulturen ist gegenüber den Kontrollen verringert, die Antigenwrkg. in geringerem Grade. Die Minderung dieser ist geringer, wenn unter gleichen Bedingungen H_2 oder CO_2 durchgeleitet wird. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 940—41. Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

L. Silber und **W. Tschernochwostow**, *Zur Theorie der Fixation des Alexins*. Bericht über Versuchsergebnisse, nach denen die Fixation des Alexins nicht auf Ggw. irgendwelcher besonderen Substanzen, Antigene oder Antikörper hinweist, sondern nur auf den physikal. Zustand des zu untersuchenden Systems, auf Phasen bestimmten Dispersitätsgrades u. bestimmter Adsorptionseigenschaften. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 48. 472—82. Moskau, I. Univ.) SPIEGEL.

H. Wastl, *Das Sojamehl als Nahrungsmittel*. Der Eiweißgehalt der Soja ist im Durchschnitt der eiweißreichen Sorten ca. 10%, der Fettgehalt ca. 18%. (Wien. med. Wchschr. 76. 1209—14. Wien, Physiolog. Inst.) HÜCKEL.

Hans v. Euler und **Margareta Rydbom**, *Wachstumsfaktoren*. IX. (VIII. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 155. 270; C. 1926. II. 1659.) Die Verss. bestätigen die früheren Feststellungen, daß Ratten u. wahrscheinlich auch andere Säugetiere die Fähigkeit

besitzen, den Faktor 1D u. das Vitamin A1 selbst zu bilden. Dieser Vorgang setzt sich zusammen aus einer Synthese des sterinähnlichen Grundstoffes SG u. aus dessen chem. Veränderung unter dem Einfluß von ultravioletten Strahlen. Diejenigen Tiere, bei welchen der Fettumsatz eine relativ große Rolle spielt, besitzen ein größeres Bedürfnis nach einem Zusatz von 1 D u. A. Durch tägliche Verfütterung von 0,5 Muskelfleisch mit Trandosen, deren 1 D- u. A-Gehalt geringer war als dem durchschnittlichen Gehalt entsprach, läßt sich mehrere Wochen lang n. Wachstum erzielen; dieses kam jedoch nach etwa 10 Wochen doch zum Stillstand. Die Wrkg. das Muskelfleisches wird durch gleichzeitige Cholesteringabe nicht beeinflußt. Cholesterin ruft erst in größeren Dosen Wachstumsreize hervor. Zulagen von 0,1 g täglich bedingen keine Wachstumsanomalien. Rachitissymptome treten an den mit Cholesterin überfütterten, bei A- u. 1 D-Mangel ernährten Ratten nicht auf; gleichzeitige Bestrahlung bedingte in einzelnen Verss. ein etwas besseres Wachstum. Überdosierung mit bestrahltem Arachisöl bewirkte eine Wachstumssteigerung, die ebenso auffallend war wie bei Tranüberfütterung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 157. 163—70. Stockholm, Univ.)

GUGGENHEIM.

Masaji Tomita, Yutaka Komori und Yuzo Sendju, *Beitrag zur Kenntnis der Avitaminose*. Um zu entscheiden, ob bei der Ausbildung der Beriberi neben dem Mangel an B-Vitamin auch das V. eines auf verdautem Reis sich entwickelnden Mikroorganismus eine Rolle spielt, erhielten Tauben einerseits eine B-Vitaminfreie Kost (geschälter Reis, etwas Gemüse u. Sardinenpulver), andererseits daneben noch Kulturen von S. SAKÉ. Die B-Vitaminfrei ernährten Tiere zeigten die typ. Erscheinungen, die sich jedoch von der menschlichen Beriberi durch das Fehlen der Herzsymptome u. die leichte therapeut. Beeinflussbarkeit durch Reiskleieextrakte unterschieden. Bei gleichzeitiger Zufuhr von S. SAKÉ zeigten jedoch einzelne Tauben Symptome, die auffallend an die menschliche Beriberi erinnerten. Die Tiere konnten durch Vitaminpräparate erst im Laufe mehrerer Wochen wieder geheilt werden. Dagegen besaß eine durch Erwärmen auf 60° abgetötete Sakéhefekultur eine auffallende Heilkraft, *Oryzanin*, das sich gegen Vogelberiberi wirksam erwies, verliert seine Vitamineigenschaften, wenn es auf geeigneten Nährböden 5—16 Tage mit Sakéhefe bebrütet wurde. Nach 3 Tagen war die Lsg. noch akt.; dauerte die Einw. der Hefe länger als 16 Tage, so erlangte die Kultur erneut Vitamineigenschaften. Da die Hefe dabei gleichzeitig abstarb, scheint es, daß die neu gebildeten Vitamine aus der zerfallenden Hefekultur stammen. Es wird für möglich erachtet, daß das B-Vitamin unter dem Einfluß von S. Saké-Nicotinsäure u. Trimethylamin abspaltet. Subcutane oder perorale Zufuhr von 0,5—1 g *Nicotinsäure* täglich rief an Tauben u. Hühnern Krankheitssymptome hervor. *Nicotinursäure* besitzt gegenüber Vogelberiberi keine Heilwrkg., Sakéhefe wächst gut auf Bouillon u. Agar mit Glucoselsg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 158. 80—89. Nagasaki, Japan, Med. Chem. Inst.)

GUGGENHEIM.

Wo. Ostwald, *Kolloidchemische Untersuchungen über Diphazolwirkung*. Verss., die zeigen, daß unter den klin. angewandten Hg-Verbb. solche sind, die in vitro höchst energ. den kolloidchem. Zustand des Globulins beeinflussen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 151. 325—28.)

HÜCKEL.

G. J. Östling, *Die Wirkung der Allylthylbarbitursäure auf Frösche verglichen mit der der Diallyl- und Diäthylbarbitursäure*. Vf. hat eine *Allylthylbarbitursäure*, F. 158°, dargestellt u. ihre Wrkgg. auf Frösche im Vergleich mit denen der *Diallyl-* u. *Diäthylbarbitursäure* studiert. Es wurden die kleinsten letalen Dosen der genannten drei Substanzen festgestellt, desgleichen die geringsten Dosen, die während der nächsten 2 Stdn. nach der Einspritzung eine deutliche hypnot. Wrkg. auf die Frösche ausübten. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen tabellarisch zusammenstellen, wobei als erste Zahl die wirksame u. als zweite Zahl die letale Dosis in mg pro g Frösch

angegeben sind: Diäthylbarbitursäure 0,25, 1,3; Allyläthylbarbitursäure 0,10, 0,5; Diallylbarbitursäure 0,07, 0,25. (Dansk Tidsskrift for Farmaci 1. 103—109.) W. W.

Edgar Trautmann, *Erfahrungen über Dilaudid in der Nervenpraxis. Dilaudid*, salzsaures Dihydromorphin (KNOLL u. Co.) bewährte sich als intensiv schmerzstillendes Mittel in der neurolog. Praxis. Die Gewöhnungsgefahr ist anscheinend geringer als die bei Morphin. (Münch. med. Wchschr. 73. 1747—48. Frankfurt a. M., Krankenh. Sandhof.) FRANK.

Arnold Kohfahl, *Über Heroinmißbrauch*. Vf. weist auf die schädlichen Folgen des Heroins hin u. warnt vor dem Ersatz des Codeins durch das etwas billigere Heroin. (Dtschr. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 8. 81—90. Hamburg, Hafengesundheitsamt.) FRANK.

H. Kämmerer und **Rupert Dorrer**, *Kurze Mitteilung über die Wirkung des Ephedrin-Merck auf Asthmakranke*. Klin. Bericht. Das Ephedrin (MERCK) stellt eine wesentliche Bereicherung der Mittel gegen Asthma dar, es wird oral genommen u. ähnelt in seiner Wrkg. dem Adrenalin. (Münch. med. Wchschr. 73. 1739—40. München, II. Med. Klinik.) FRANK.

Julius K. Mayr, *Über die Beziehungen des Glykogens zur gonorrhöischen Erkrankung*. Der Glykogengehalt der Scheidenepithelien war bei Gonorrhoe erhöht, um so deutlicher, je akuter der gonorrhöische Prozeß war. Mit beginnender Heilung nahm der Glykogengehalt ab, bei erfolgter Abheilung entsprach der Befund demjenigen n. Frauen. Prognost. im Sinne einer Rk. auf das Vorhandensein einer Gonorrhoe sind die Befunde nicht zu verwerten. (Münch. med. Wchschr. 73. 1736—38. München, Univ.) FRANK.

Otto Mennert, *Die Gonorrhöebehandlung mit Choleval*. Choleval scheint bei der Gonorrhöebehandlung die meisten üblichen Medikamente zu übertreffen u. kann auch in verschleppten Fällen empfohlen werden. (Wien. med. Wchschr. 76. 1225.) HÜ.

G. Nöbl, *Das Cadmiol als Antisymphiliticum*. Das Cadmiol scheint, soweit heute schon darüber ein Urteil abgegeben werden kann, in der Luestherapie den anderen metall. Verbb. unterlegen. Schon die intensive Schmerzwrkg. durch das Glutäaldepot steht der Anwendung des Mittels im Wege. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 151. 340.) HÜCKEL.

E. Nathan und **Fr. Hermann**, *Beiträge zur Theorie der Wismutwirkung*. Der Inhalt der Arbeit deckt sich mit dem einer früheren Mitteilung der Vff. (vgl. Klin. Wchschr. 4. 1345; C. 1926. I. 438). (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 151. 276—77.) HÜ.

Kolle, *Über die Wirkung der Wismutpräparate auf Grund experimenteller Studien*. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 151. 274—76.) HÜCKEL.

Carl Moncorps und **I. Ismail-Sade**, *Über den Vorgang der As-Ausscheidung nach Anwendung von Arsenobenzolen durch den Darm (Ticrexperimentelle Studie)*. Verss. an Ratten u. Meerschweinchen, die gegen die bisher übliche Ansicht sprechen, daß der As-Gehalt der Galle für die Höhe des As-Spiegels im Darmlumen bestimmend sei. Es zeigte sich, daß die As-Werte für Leber, Dünn- u. Dickdarm in den ersten Stunden p. inj. in umgekehrter Weise gestaffelt sind als nach 24 u. 48 Stdn. In den ersten Stdn. prävalieren die Darm-As-Werte über die Leber. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 151. 318—25.) HÜCKEL.

Carl Moncorps, *Über das Arsenobenzolpräparat „Albert 102“*. „Albert 102“ ist ein brauchbares Antisymphiliticum, das dem Neosalvarsan durch seine Unzersetzlichkeit an der Luft überlegen ist. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 151. 280—88.) HÜ.

Hans Ritter und **Westphalen**, *3 Jahre Albert 102, Bericht über 600 Fälle*. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 151. 288—98.) HÜCKEL.

M. Oppenheim, *Spirocid (Stovarsol) bei Syphilis*. (Vgl. auch S. 1767.) Die Resultate der Luesbehandlung mit Spirocid sind vorzügliche. Dies Präparat wird das Salvarsan zwar nicht verdrängen, aber in Fällen, wo dieses nicht gegeben werden

kann, wird es als fast vollwertiger Ersatz eintreten können. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 151. 306—17.) HÜCKEL.

H. Krösl, *Weitere Erfahrungen mit Northovan und Spirocid*. Mit der kombinierten Northovan-Spirocidbehandlung ist eine abortive Heilung der Lues möglich. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 151. 299—306.) HÜCKEL.

J. D. Silverston, *Beobachtungen über die Tryparsamidtherapie bei der Neuro-Syphilis*. Vorläuf. Mitt. Im allgemeinen konnte in allen Fällen, die keine ersten Komplikationen boten, eine Besserung des Allgemeinbefindens mit Gewichtszunahme festgestellt werden. (Lancet 211. 693—98.) HÜCKEL.

M. Brown und **A. R. Martin**, *Bemerkung zur Behandlung der Paralyse mit Tryparsamid*. Die protahierte Tryparsamidbehandlung der Paralyse ist nach den bisherigen Beobachtungen eines Vers. wert; die Toxizität des II. Mittels ist gering. (Lancet 211. 699—700.) HÜCKEL.

K. Herxheimer und **G. Wichert**, *Über die therapeutische Wirkung neuer Teere. Chrysarobinteer u. Pyrogallusteer* sind zwei therapeut. sehr wirksame Mittel für die Psoriasisbehandlung, wobei nennenswerte Reizfaktoren nicht in Betracht kommen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 151. 211—14.) HÜCKEL.

Gabriel Bertrand und **M. Macheboeuf**, *Nickel, Kobalt und Diabetes*. Der Einfluß der Ni- u. Co-Salze (vgl. S. 1656 u. RATHERY u. LEVINA, S. 2200) auf diabet. Symptome ist sehr verschieden. Klin. Verss. werden in Aussicht gestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 257—59.) OPPENHEIMER.

Wilhelm Düker, *Über die Verwendung des dehydrocholsauren Natriums (Decholin). Decholin* (I. D. RIEDEL), dehydrocholsaures Na, bewirkt eine intensive Steigerung des Gallenflusses u. Reinigung der Gallenwege. (Münch. med. Wchschr. 73. 1748—49. Berlin-Schöneberg, St. Norbert-Krankenh.) FRANK.

John Inkster, *Ein Fall von Anilinvergiftung*. Mitteilung eines Falles von Anilinvergiftung, bei dem die Anwendung von Sauerstoff nur durch die Insufflationsmethode Erfolg hatte. (Lancet 211. 752—53.) HÜCKEL.

Zacharias Dische und **Daniel Laszlo**, *Über die Glykolyse tierischer Organe beim Carcinom*. Die Glykolyse des Lebergewebes eines Carcinomtieres, verglichen mit der eines n. Tieres ergab in unzweideutiger Weise eine Erhöhung des glykolyt. Vermögens der ersteren, u. zwar von derselben Größenordnung wie dasjenige des Tumorgewebes selbst. Die Erhöhung der Leberglykolyse trat zu einem Zeitpunkte auf, wo der Tumor Erbsengröße erreicht hatte u. makroskop. sichtbar war. In andern Geweben, wie Nieren u. anderen, konnten wohl Erhöhungen der Glykolyse, aber nicht annähernd in dem gleichen Maße wie in der Leber festgestellt werden. (Klin. Wchschr. 5. 1973—74. Biochem. Ztschr. 175. 412—48. Wien, Univ.) FRANK.

G. Analyse. Laboratorium.

M. Piorkowski, *Das Reagensglas. Ein Beitrag zur Normung*. Vf. weist auf die Notwendigkeit hin, eine Norm der meist üblichen Reagensgläser aufzustellen, besonders für bakteriolog. Zwecke. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1292—93. Berlin.) JUNG.

—, *Foto-Clark. Eine Beschreibung und Kritik seiner Konstruktionsgedanken auf wissenschaftlicher Basis*. Beschreibung des App. (Vertrieb durch das Zentralbureau der Foto-Clark-App., Überlingen, Bodensee) zur Herst. von Photokopien von Schriften, Drucken, Zeichnungen u. von schattenlosen Bildern von Maschinen, Mustern usw. u. Hinweis auf die Anwendung in der Geschäftsstelle der Deutschen Chem. Gesellschaft. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. Nr. 40. Chem. App. u. Maschinenwesen. 20—21.) JUNG.

W. Friedrichs, *Zur Theorie der Wasserstrahlpumpe*. Wenn eine Wasserstrahlpumpe nicht bis zur Tension des W. saugt, so ist daran meist die Durchlässigkeit des

Wasserstrahls infolge ungenügender Aufspaltung schuld. Es findet eine Rückdiffusion der abgesaugten Luft statt. Genügende Aufspaltung wird erreicht durch Wirbelerzeugung in der Ausflußdüse, indem man diese mit einem Drall versieht. Vf. leitet die allgemeine Differentialgleichung der Wasserstrahlpumpe ab. Sie läßt erkennen, daß die größte Saugleistung erzielt wird, wenn das Verhältnis des Querschnitts der Ausflußdüse $q_2 : q_1$, dem Querschnitt der Zuflußdüse, ungefähr gleich der Atmosphärenzahl des absol. Betriebsdruckes P des W. ist. Zwischen q_2 ($s = \max.$) u. dem doppelten Wert, besteht ein Wert q_2 ($s = 0$), für den die Saugleistung $= 0$ wird. Wird dieser überschritten oder sinkt P auf die Hälfte seines Wertes, für den q_2/q_1 eingestellt ist, so steigt die Pumpe zurück. Gibt man der Ausflußdüse eine kon. Form, so tritt automat. Regulierung ein. Bei sinkendem P wandert infolge wachsender Streuung des Strahls der wirksame Querschnitt nach oben u. wird kleiner, so daß das Verhältnis P/q_2 annähernd konstant bleibt. So läßt sich das Zurücksteigen verhindern, selbst wenn der Überdruck auf $1/2$ Atmosphäre herab schwankt. Der Betriebsdruck ist von dem Wasserverbrauch der Pumpe abhängig u. um so mehr, je größer die Widerstandszahl des Leitungsnetzes ist. Daher kommt es, daß Pumpen an einem Netz versagen, am andern gut arbeiten. Das führte zur Konstruktion einer Normalpumpe mit geringem Wasserbedarf. Für große Sauggeschwindigkeit oder große Luftförderung ist eine Spezialpumpe angezeigt. Auf Erfüllung der in 2 Tabellen angeführten Mindestbedingungen geprüfte Pumpen liefert die Firma GREINER & FRIEDRICHS, G. m. b. H., Stützerbach, Thür. (Glas u. App. 7. 161—63. 169—70. Stützerbach, Thür.) JUNG.

—, *Quecksilber-Baro-Vakuummeter*. Bei dem Hg-Vakuummeter der Firma WILH. LAMBRECHT, A. G., Göttingen, ergibt eine einzige Ablesung nach 2 einfachen Handgriffen alle erforderlichen Daten. Das Instrument ist mit einer 3-teiligen Skala: mm Hg, kg pro qcm u. das reduzierte Vakuum in % des Atmosphärendrucks versehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. Nr. 40. Chem. App. u. Maschinenwesen. 22.) JUNG.

L. Hackspill und **Al. Sigot**, *Apparatur zur kontinuierlichen und automatischen Destillation von Quecksilber im Vakuum*. Vff. schildern die Konstruktion einer einfachen, billigen u. nicht viel Platz einnehmenden Apparatur aus Pyrexglas, die eine kontinuierliche *Dest.* von Hg gestattet. Das Hg wird elektr. durch einen Heizdraht verdampft u. unter Wasserkühlung kondensiert. Mit 4 A (110 V) erzielen Vf. in 24 Stdn. die *Dest.* von 58 kg Hg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1281—84. Lab. de chimie minerale, Strasbourg.) LESZYNSKI.

P. W. Cuncliffe, **R. G. Franklin**, **R. E. W. Maddison** und **L. Reeve**, *Untersuchungen in der photochemischen Technik*. III. Mitt. *Die Quecksilberquarzlampe im Gebrauch*. (II. vgl. Journ. Physical Chem. 29. 713; C. 1925. II. 1698.) Vff. teilen in Tabellen die Ergebnisse mit, die sie durch jahrelange Verss. mit Quarzquecksilberlampen gewonnen hatten, u. die sie angeben, um die früher aufgestellten Behauptungen zu stützen. Es konnte ersehen werden, daß die Brauchbarkeit der Hg-Lampen groß ist, daß ferner ihre Wirksamkeit sich nicht allmählich verringert, sondern sehr plötzlich. Die Verwendungsdauer beträgt durchschnittlich 1000 Brennstdn., in einigen Fällen auch noch mehr, 1400 Stdn. Die Lichtausbeute wird auch durch die Ausbildung einer Haut in der Nähe der Elektroden verringert. Es wird angenommen, daß diese Haut aus Zersetzungsprodd. der Elektroden besteht; sie sind durch Erhitzung des Rohres in der Bunsenflamme zu entfernen, wodurch das Rohr seine erstmalige Wirksamkeit wieder erlangen kann. (Journ. Physical Chem. 30. 1427—31. London, Univ., Kings Coll.) HAASE.

E. B. R. Prideaux, *Die spektrophotometrische Prüfung von Farbstoffen und Indikatoren*. II. Mitt. *Typen von Absorptionskurven, Bestimmung des p_H und die Erkennung von Farbstoffen*. (I. vgl. S. 2206.) Nach Schilderung der experimentellen Ausführung der Best. bespricht Vf. allgemeine Typen von Absorptionskurven u. die

Best. des p_H mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten nach der Formel $p_H = p_k \cdot \log(x/1-x)$, wobei x entweder durch colorimetr. Messung oder durch Vergleich mit den Auslöschungskoeffizienten von Lsgg. mit bekanntem p_H u. bei gegebenen Werten von λ bestimmt wird. Weiter bespricht Vf. die Einw. verschiedener Substituenten auf die Absorptionskurven bei Azoverbb. u. Phthaleinderivv. u. die Absorption von Farbstoffen unter verschiedenen Bedingungen. (Chemistry and Ind. 45. 678—82, 697—99. Nottingham, Univ.)

BRAUNS.

Wilhelm Mang, *Titrationen- und aktuelle Acidität*. Vf. macht auf den Unterschied zwischen Titrationsacidität u. aktueller Acidität (gemessen durch p_H) aufmerksam u. weist darauf hin, daß Verf. zur Best. von p_H bei mittlerer u. höherer $[H^+]$ fehlen. (Chem.-Ztg. 50. 781. Casale, Monferrato.)

JUNG.

Kin'ichi Someya, *Der Gebrauch flüssiger Amalgame in der Maßanalyse*. (IV. bis VI. Mitt. IV. Über die reduzierende Wirkung von Wismutamalgame, die Reduktion von Uran und die Anwendung der Bichromattitration. V. Bestimmung der Phosphorsäure mit Hilfe eines Uranylsalzes. VI. Bestimmung von Chromsäure, Ferrieisen und Ferricyanid durch ein Titanosalz. (The Science Reports of the Tohoku Imp. Univ. [5] 15. 399—415. 417—20. 421—26. — C. 1926. II. 272.)

KRÜGER.

Kurt Böttger und Wilhelm Böttger, *Kritische Beiträge zu einigen jodometrischen Bestimmungen*. I. Mitt. *Der Überwert des Kaliumbichromats bei der Einstellung von Thiosulfat*. Durch einen Vergleich von zwei besonders reinen $K_2Cr_2O_7$ -Präparaten mit $KMnO_4$, $KBrO_3$ u. KJO_3 in $1/10$ -n. Lsg., gegen welche eine ca. $1/10$ -n. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. eingestellt wurde, finden Vf., daß unter den gegebenen Bedingungen der Mehrverbrauch im Falle des $K_2Cr_2O_7$ gegenüber den anderen Oxydationsmitteln etwas über $30/100$ beträgt. Dieser Überwert kann, wie Verss. zeigen, durch möglichst vollkommenen Luftabschluß vermieden werden. Zur Klärung der Frage, ob sich eine Beschleunigung der Wrkg. des O_2 auf JH durch $Cr(3)$ -Salze direkt nachweisen läßt, verfolgen Vf. zeitlich die J_2 -Abscheidung in HCl - KJ -Gemischen mit u. ohne Cr -Salzzusatz. Es ergibt sich, daß der Cr -Zusatz eine beschleunigende Wrkg. auf die Nebenrk. ausübt. Über die Gründe von abweichenden Feststellungen von BRUHNS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 95. 37; C. 1917. I. 813) lassen sich nur Vermutungen aufstellen. Die Angabe von KOLTHOFF (Ztschr. f. anal. Ch. 59. 401; C. 1921. II. 838), daß der bei der sofortigen Titration auftretende Überwert durch 15 Min. langes Stehenlassen vor der Titration vermieden werden könne, trifft für Reaktionsgemische, deren Säurekonz. nicht unter 15 cem 5-n. auf 100 cem beträgt, nicht zu. Vff. stellen im Gegenteil fest, daß der Mehrwert des $K_2Cr_2O_7$ um so größer wird, je länger das Reaktionsgemisch vor der Titration stehen bleibt. Dieses findet seine Erklärung in dem Auftreten der Nebenrk., die bei längerem Stehen um so stärker zur Geltung kommen u. daher größere Fehler verursachen muß. — Eine große Reihe von Verss. der Vff. zur Kolthoffschen Arbeit (l. c.) lassen erkennen, daß die Umsetzung zwischen $K_2Cr_2O_7$, KJ , HCl u. $Na_2S_2O_3$ über die vorübergehende B. von J_2 unter Umständen einen recht verwickelten Verlauf nehmen kann, u. daß das Auftreten der zu hohen Werte beim $K_2Cr_2O_7$ nicht nur auf das Mitwirken des Luftsauerstoffes zurückzuführen, sondern auch auf verschiedene andere Weise deutbar ist. — Jedenfalls verdient das $K_2Cr_2O_7$ als Urtitersubstanz nicht das Vertrauen, das ihm des öfteren entgegengebracht wird. (Ztschr. f. anal. Ch. 69. 145—65. Leipzig, Univ.)

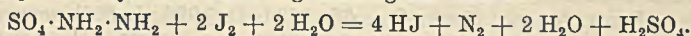
ULMANN.

Andor Récssei, *Eine Methode für die mikroanalytische Bestimmung des Schwefels und der Halogene*. Das Verf. von ASBOTH (Chem.-Ztg. 19. 2040[1895]) zur Best. von S als $BaSO_4$ u. von WARUNIS (Chem.-Ztg. 35. 907; C. 1911. II. 1059) zur Best. von Cl als $AgCl$ nach Oxydation in einer Schmelze mit $KNaCO_3$ u. Na_2O_2 gestattet auch in der Mikroanalyse eine rasche u. genaue Best. (Chem.-Ztg. 50. 785. Brünn, Böhm. Techn. Hochsch.)

JUNG.

Elemente und anorganische Verbindungen.

E. Cattelain, *Titration von Jodlösungen mit Hilfe von Hydrazinsulfat*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [8] 2. 387; C. 1926. I. 983.) Vf. schlägt eine Titration von Jod mit Hydrazinsulfat vor. Die zugrundeliegende Rk. ist:



Die Rk. verläuft bei einem Überschuß von J_2 in Ggw. von HCOONa vollständig. Die Analyse einer J_2 -Lsg. wird in der Weise ausgeführt, daß 1. ein Teil der Lsg. mit einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg., deren Titer nicht genau bekannt zu sein braucht, titriert wird, — 2. ein weiterer Teil der J_2 -Lsg. zum Teil mit einer Lsg. bekannten Hydrazinsulfatgehalts reduziert wird, wonach der J_2 -Überschuß wieder mit der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. titriert wird. — Aus der Differenz ergibt sich der Titer der J_2 - u. der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1279—80. Fac. de Pharmacie de Paris, Lab. de Chim. anal.)

LESZYNSKI.

H. Dubiel, *Bestimmung von Kieselsäure und Fluor in Gemengen von Flußspat, Sand und Silicaten*. Vf. beschreibt eine Verbesserung des von BIDTEL (Journ. Ind. and Engin. Chem. 6. 265; C. 1914. I. 1521) angegebenen Aufschlusses durch aufeinanderfolgende Behandlung mit HF u. konz. H_2SO_4 . (Österr. Chem.-Ztg. 29. 174—75.) JÜ.

Erich Müller und Wilhelm Messe, *Zur maÑanalytischen Bestimmung des Chroms*. Bei der maÑanalyt. Cr-Best. muß das Cr(3) durch ein Oxydationsmittel in Cr(6) übergeführt werden. Der Notwendigkeit, den Überschuß des anzuwendenden Oxydationsmittels zu zerstören, ist man enthoben, wenn es unl. ist. Vf. empfehlen das PbO_2 , welches sowohl in saurer wie in alkal. Lsg. Cr(3) in Cr(6) überführt, in letzterem Falle vollständig. Systemat. Verss. ergeben, daß die mit PbO_2 zu behandelnde Cr(3)-Lsg. mindestens 2-n. an NaOH sein muß. Dann genügt ein kurzes Kochen, um völlige Umwandlung zu erzielen u. das abfiltrierte u. ausgewaschene PbO_2 Cr-frei zu erhalten. Ggw. von Chloriden stört nicht. Auf 1 g Cr sind mindestens rund 7 g PbO_2 u. 4 g NaOH anzuwenden. (Ztschr. f. anal. Ch. 69. 165—67. Dresden.) ULMANN.

Paul Klinger, *Die Bestimmung der Gase in Eisen und Stahl*. Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die bisherigen Arbeiten. Dann folgt eine eingehende Kritik des Heißextraktionsverf. im Vakuum u. an Hand von Vers.-Ergebnissen, die in Tabellen zusammengestellt sind, die Bewertung der Analysenresultate. Ferner werden die chem. Umsetzungsverf. behandelt, u. zwar die Verff. von GONTAL, VITA u. das Kaltumsetzungsverf. im Vakuum. Schließlich wurden noch Verss. über die L. von CO u. CO_2 in Fe ausgeführt, die negativ ausfielen. Infolgedessen kommt den bisher üblichen Verff. zur Gasbestimmung in Fe u. Stahl ein prakt. Wert nicht zu. Der im Stahl vorhandene N_2 kann prakt. restlos auch auf analyt. Wege durch Überführung in NH_3 bestimmt werden. — Die Vers.-Ergebnisse sind in einer Anzahl Tabellen zusammengestellt. (Stahl u. Eisen 46. 1245—54. 1284—88. 1353—58. Essen.) LÜ.

Friedrich Müller, *Die potentiometrische Bestimmung der Platinmetalle*. Die vorläufige Mitt. des Vf. zeigt, daß bei der potentiometr. Titration der Pt-Metalle mit Ti(3)-Lsg. ein ausgeprägter Potentialsprung im Äquivalenzpunkt auftritt. (Ztschr. f. anal. Ch. 69. 167—73. Dresden, Techn. Hochsch.) ULMANN.

William H. Swanger, *Analyse von Zahngoldlegierungen*. Rund 40 Analysen von Zahngoldlegierungen wurden als eine Teilunters. über die physikal. Eigenschaften dieser Legierungen ausgeführt. Dabei wurden Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh, Cu, Zn, Ni, Sn, Mn, Fe u. Mg bestimmt. Da im Schrifttum keine vollständige Analyse solcher Legierungen angegeben ist u. viele Methoden zur Best. der Edelmetalle in vorliegenden Legierungen versagten, so mußten alte Methoden umgeändert u. auch neue eingeführt werden, wie beim Sn u. Ir. — 0,2—2% Ir ist in dem Zahngold gefunden worden. Wird eine Ir-haltige Legierung mit Au als den Hauptbestandteil in Königswasser gel.,

so bleibt das gesamte Ir als unl. metall. Rückstand zusammen mit AgCl zurück. Ist außerdem noch Pt anwesend, so kann auch Pt noch im Rückstand sein. Beträgt aber der Rückstand nicht mehr als 0,2—0,3% des Gewichts der Probe, kann der Pt-Gehalt ohne weiteres vernachlässigt werden. Sonst ist eine Trennung zwischen Pt u. Ir nach GILCHRIST (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2820; C. 1924. I. 809) notwendig. Das mit zurückgebliebene AgCl wird nach dem Abfiltrieren mit NH_3 gel., der Rückstand im Porzellantiegel zuerst an der Luft, dann im H_2 -Strom geglüht u. als Ir bestimmt. — Sn-Best. Es wurde festgestellt, daß ein Überschuß von Natriumacetat, der zur Königswasserslg. der Legierung zugegeben wurde, das Sn vollständig ausfällt. Die anderen Bestandteile außer Fe hydrolysieren nicht unter diesen Versuchsbedingungen, glücklicherweise ist aber Fe nur in ganz geringen Mengen vorhanden. Die Sn-Best. wird also wie folgt ausgeführt: Nachdem das AgCl u. Ir aus der Königswasserslg. abfiltriert worden sind, wird für jeden cem Königswasser, der zur Lsg. der Probe benutzt worden war, $\frac{6}{10}$ g Natriumacetat zugefügt, 1 Stde. auf dem Dampfbade digeriert u. der Sn-Nd. abfiltriert. Er wird wieder aufgelöst u. mit Ammoniumacetat zum zweiten Male gefällt. In dem geglühten Nd. ist dann das meistens zu vernachlässigende Fe enthalten. — Au. Die größtenteils von HNO_3 befreite Lsg. wird auf 200 cem verd., rund 50 cem einer gesätt. SO_2 -Lsg. zugegeben, 1 Stde. auf dem Dampfbad digeriert, 10—20 cem SO_2 -Lsg. nochmals zugegeben, abkühlen gelassen u. das vollkommen ausgefallte Au wiederholt dekantiert. Dieses unreine Au wird wieder in Königswasser gel., die HNO_3 vollkommen entfernt u. das Au nochmals mit Oxalsäure gefällt u. als Metall bestimmt. — Pd wird in der Kälte mit einer alkoh. Lsg. von Dimethylglyoxim gefällt. — Cu. Die Cu u. Pt enthaltende Lsg. wird mit SO_2 behandelt, wodurch das Pt in ein l. Sulfit übergeht, das mit dem Ammoniumthiocyanat, das zur Fällung des Cu gebraucht wird, keinen Nd. bildet. Das Cuprothiocyanat wird abfiltriert u. zu Cu reduziert. — Pt. Im Cu-Filtrat wird das Thiocyanat zerstört u. die dazu notwendige HNO_3 vollkommen entfernt. Die resultierende Lsg. enthält dann Pt, Rh, Ni, Zn, Mn u. Mg, unter Umständen Fe. Durch H_2S wird Pt u. Rh quantitativ gefällt, als Metall gewogen u. nach WICHERS (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1818; C. 1924. II. 2285) getrennt. — Die übrigen Metalle werden nach bekannten Methoden bestimmt. Zn als ZnS gefällt u. als ZnO bestimmt. Ni mit Dimethylglyoxim bestimmt, Mn als Permangansäure titriert, Fe wird, wenn eine Best. überhaupt nötig ist, in einer besonderen Einwage ermittelt. 0,5 g Goldlegierung wird in 10 cem verd. Königswasser gel. Die H_2S -Metalle u. AgCl werden ausgefällt; das Fe in die Ferriform übergeführt, mit NH_3 gefällt u. als Fe_2O_3 bestimmt. Ist Sn in der Legierung, so wird die Fe-Best. bei der Sn-Reinigung ausgeführt. — Mg ist selten in Zahngoldlegierungen. Bei der Best. wird in besonderer Einwage von mindestens 1 g ausgegangen; es wird als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Zum Schluß wird die Zus. von 13 typ. Zahngoldlegierungen gegeben. (Department of commerce. Scientific papers of the bureau of standards 1926. No. 532. 31 Seiten. Sep.)

WILKE.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

J. Weber und W. Krane, *Veraschung im Sauerstoffstrom zur Bestimmung der Mineralbestandteile physiologischer Objekte*. Das Prinzip der Methode beruht auf der Veraschung gewogener Mengen der zu veraschenden Substanz in einem Porzellanschiffchen im O_2 -Strom. Nach beendeter Veraschung wird der Inhalt des Schiffchens in W. oder Säure gel. u. die Mineralbestandteile in aliquoten Teilen der Lsg. colorimetr. bestimmt. Über Einzelheiten des Verf. vgl. Original. Dauer der Verbrennung 20 Min. KCl u. NaCl werden unter den gewählten Bedingungen nicht verflüchtigt, wohl aber NH_4Cl . Die Methode eignet sich zur Best. von Na, K, Ca, PO_4 u. Cl in Faeces, Nahrungsmitteln u. Körperfl. (Ztschr. f. physiol. Ch. 157. 171—76. Münster, Westfal. Wilhelms-Univ.)

GUGGENHEIM.

Zacharias Dische und **Hans Popper**, *Über eine colorimetrische Mikrobestimmungsmethode der Gesamtkohlenhydrate in Organen und Körpersäften*. Vff. bauen ihre Methode auf die Farbkr. auf, welche Kohlenhydrate mit Indol u. konz. H₂SO₄ in der Siedehitze geben. Als Standardlsg. wird eine Glucoselsg. von bekanntem Gehalt verwendet. Die Rk. zeigen Glucose u. Galactose in derselben Farbstärke, Fructose hat einen etwas höheren Farbtiter. Ebenso geben die Di- u. Polysaccharide, z. B. Glykogen u. Dextrin, dieselbe Färbung, eine Umwandlung der Polysaccharide in Monosaccharide ist demnach überflüssig. Diese Methode ist besonders wichtig für die Best. der Kohlenhydrate in kleinen Mengen von Organen. (Klin. Wechschr. 5. 1973. Biochem. Ztschr. 175. 371—411. Wien, Univ.) FRANK.

F. Jacobsohn und **A. Joseph**, *Untersuchungen über Wasserstoffionenkonzentration im Urin bei Dermatosen*. Die pH-Unters. im Harn von Hautkranken erlaubt keine eindeutig verwertbaren Schlüsse über die Pathogenese von Dermatosen, die man auf eine Stoffwechselstörung zurückzuführen sucht. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 151. 195—96.) HÜCKEL.

Heinrich Citron, *Über quantitative Pepsinbestimmung im Magensaft*. Colorimetr. Best.-Methode des Pepsins im Magensaft, von welcher letzterem man fallende Mengen auf ein gefärbtes Verdauungssubstrat einwirken läßt. Die Färbungen werden verglichen mit denen, die eine Pepsinlsg. von konstantem Gehalt in dem gleichen Verdauungsmedium hervorbringt. Das Verdauungssubstrat ist ein mit einem kolloidalen Farbstoff getränktes Fibrin, es wird fabrikmäßig hergestellt u. gelangt unter dem Namen *Fibrochrom* in den Handel. (Dtsch. med. Wechschr. 52. 1781—82. Berlin.) FK.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

W. E. Gibbs, *Aerosole in der Industrie*. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 177—82. 183—88. — C. 1926. I. 752.) PFLÜCKE.

Fritz Edm. Dollfus, *Eine Neuerung beim Abfüllen von Flüssigkeiten*. Vf. beschreibt den „Monopol“-Heber, bei dem das Ansaugen durch Eindringen einer Weichgummikappe in einen pokalartigen Trichter erfolgt, u. seine Anwendung. (Chem.-Ztg. 50. 775—76. Chemnitz.) JUNG.

W. Dominik, *Die Theorie des Auswaschens im Gegenstrom und die kontinuierliche Methode von Dorr*. Das Dorr'sche Verf. (vgl. MEYER, Ztschr. f. angew. Ch. 1924. 419; C. 1924. II. 742) des kontinuierlichen Auswaschens im Gegenstrom wird allgemeintheoret. betrachtet. Die Formeln werden aufgestellt, welche die Einzelheiten des Verf. auf Grund einiger leicht bestimmbarer Angaben vorauszuberechnen erlauben. Wenn feste u. fl. Bestandteile eines Reaktionsgemisches mittels Auswaschens im Gegenstrom im Dauerbetriebe getrennt werden sollen, ist man gewöhnlich im Besitze folgender Angaben: 1. Konz. der fertigen Lsg. in Tonnen per cbm, bez. mit *a*. 2. Menge des Nd., welche neben einem cbm der Lsg. entsteht (*B'* in Tonnen). 3. Der Sedimentationskoeffizient *K*, d. h. cbm der Lsg. auf 1 Teil der festen Körper im Schlamme. 4. *D* = *g* des in Lsg. gegangenen festen Körpers. 5. Die Ausbeute des Prozesses φ im Bruchedert. Ausbeute. Unter diesen Bedingungen muß die Zahl der Waschungen wenigstens:

$$r = \frac{\log \left[1 + \left(1 - \frac{a}{g} \right) \frac{1}{1 - \varphi} \right]}{\log \left[1 + \left(1 - \frac{a}{g} \right) \frac{1}{k \cdot B'} \right]} - 1$$

betragen, wobei *r* zu einer nächstgrößeren ganzen Zahl abgerundet werden muß. Die Formeln gestatten auch die Konz. der Lsg. in einem beliebigen *n*-ten Gefäß zu berechnen. (Przemysl Chemiczny 9. 133—47. 1925.) SCHÖNFELD.

—, *Lenartmischer D. R. P.* Bei dem Mischer (Hersteller: PAULLENART, Köln a. Rh., Hochhaus) befindet sich auf dem Behälterboden eine mit Rippen versehene drehbare Scheibe, die eine drehende u. Schleuderwrkg. ausübt. Ein darüber angebrachter Trichter bewirkt die Entstehung einer Auf- u. Abwärtsbewegung. Der App. dient zur Herst. von Emulsionen u. Pasten u. als Schnelllösungsapp. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. Nr. 40. Chem. App. u. Maschinenwesen 23.) JUNG.

H. Guillon, *Messung der hohen Gastemperaturen in der Industrie.* (Chaleur et Ind. 7. 395—401. 472—78.) BÖRNSTEIN.

Marcel Laffargue, *Industrielle Messung großer Gasmengen.* (Chaleur et Ind. 7. 425—28.) BÖRNSTEIN.

„**Omega**“, *Elektrisches Niederschlagen. Anwendung bei Fabrikationsprozessen.* Theorie u. Praxis der elektr. Staubabscheidung u. ihr Anwendungsgebiet. (Chem. Trade Journ. 78. 345—46. 435—36.) JUNG.

—, *Der Ströderwäscher als Ersatz für Adsorptionstürme.* Der Ströderwäscher (Allgemeine Vergasungsges. m. b. H., Berlin-Halensee, Kurfürstendamm 73) wird mit Vorteil an Stelle von Adsorptionstürmen verwendet. Die Waschfl. wird durch Rinnen der nächsten Zerstäubungsscheibe zugeführt, so daß das Gegenstromprinzip gel. ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. Nr. 40. Chem. App. u. Maschinenwesen 19—20.) JUNG.

—, *Walzentrockner.* Die Firma MAX OSCHATZ, Dresden-A. 16, baut außer den offenen Tauch- u. Zweiwalzentrockner auch Einwalzentrockner, die eine größere nutzbare Heizfläche bieten. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. Nr. 40. Chem. App. u. Maschinenwesen 22—23.) JUNG.

I. Isaachsen und **Finn Jeremiassen**, *Neues industrielles Krystallisationsverfahren.* Beschreibung des Verf. nach F. P. 603102 (C. 1926. II. 86). (Moniteur Produits Chimiques 9. Nr. 91. 1—7.) JUNG.

Cz. Grabowski und **Jakób Bornstein**, *Die Vorgänge in der Rektifizierkolonne in graphischer Darstellung.* Zur Aufklärung der Vorgänge in der Rektifizierkolonne versuchen Vff. die graph. Methode anzuwenden. Einzelheiten können im Ref. nicht wiedergegeben werden. (Przemysl Chemiczny 9. 45—57. 69—83. 108—15. 147 bis 151. 1925.) SCHÖNFELD.

Oesterreichische Chemische Werke G. m. b. H., Wien, *Elektrische Erhitzung von Flüssigkeiten.* Die als Widerstände wirkenden Fil. werden derart über Einbauten (Säulen o. dgl. aus porösem Stoff) mit Zwischenräumen geführt, daß sie die letzteren nur teilweise füllt. (Schwz. P. 115 535 vom 15/9. 1925, ausg. 1/7. 1926. Oe. Prior. 28/10. 1924.) KAUSCH.

Paul Schwenke, Berlin, *Auslösungsvorrichtung*, besonders für Behälter für ätzende Fl., 1. dad. gek., daß der nach unten gerichtete Hals des Flüssigkeitsbehälters durch Dichtungsplatten, z. B. aus Pb, abgedichtet wird, die in ihrer Lagerung so angeordnet sind, daß sie durch eine Schießvorr. zerstört oder aus ihrem Sitz geschleudert werden u. den Ausfluß der Fl. freigeben. — 2. dad. gek., daß der Hals des Flüssigkeitsbehälters in ein T-Rohrstück mündet, dessen Enden mit den Platten verschlossen sind, während vor der einen Platte der Explosionsraum liegt, derart, daß beim Schuß die Platten mit der im Querrohr befindlichen Fl. herausgetrieben werden u. der Abfluß gesichert ist. — 3. dad. gek., daß die Platten übereinander angeordnet sind u. zwischen sich einen Explosionsraum frei lassen, durch den beim Schuß die untere Platte herausgeschleudert, die obere eingedrückt u. zerrissen wird. (D. R. P. 435 219 Kl. 12f vom 31/5. 1925, ausg. 11/10. 1926.) KAUSCH.

Gilchrist & Co., Delaware, übert. von: **Walton C. Graham**, Denver, Colorado, **Horace S. Rumsey**, St. Louis, und **Ashur U. Wetherbee**, Evanston, Ill., *Trennen von fein verteilten Stoffen von Flüssigkeiten.* Man führt die Fil. zentral in eine Kammer ein, zieht sie an verschiedenen Punkten radial ab u. zwingt sie dabei, sich radial zu

bewegen, wobei sich ein Nd. absetzt u. Schaum emporsteigt. Letzterer wird durch die zentrale Einführungsöffnung u. der Nd. in radialer Richtung entfernt. (A. P. 1 602 014 vom 5/1. 1925, ausg. 5/10. 1926.) KAUSCH.

Eugène Hyacinthe Fouard, Vincennes, Frankreich, *Membranultrafilter*. Auf eine feste Unterlage, die Öffnungen aufweist, wird eine Schicht von durch W. nichtangreifbarem Filterstoff (Cellulose, Gewebe usw.) aufgebracht, diese Schicht mit einem Gewebe (Etamin oder Tüll) bedeckt, dieses mit Collodiumlsg. befestigt u. mit einer Collodiumschicht überzogen. (Schwz. P. 115 700 vom 13/6. 1925, ausg. 1/7. 1926. F. Prior. 9/10. 1924.) KAUSCH.

Theodor Steen, Charlottenburg, *Verfahren und Vorrichtung bei der mechanischen oder chemischen Behandlung von Massengütern in Behältern mit Mischgasflüssigkeitshebern als Rührwerk*, 1. dad. gek., daß bei Beginn des Verf. bzw. nach jeder Verfahrenspause zunächst die über dem Massengut oder dem Rückstande anstehende Fl. in eine kreisende Bewegung versetzt u. das Massengut nach u. nach in diese mit hineingezogen wird. — 2. Vorr., dad. gek., daß die Mammutpumpe im Mischbehälter in der Höhe einstellbar angeordnet ist, dergestalt, daß sie beim Ingangsetzen mit ihrem Fußstück oberhalb des Massengutes liegend nur Fl. ansaugt u. erst in dem Maße, in dem das Massengut vom Flüssigkeitsstrom aufgewirbelt wird u. am Flüssigkeitskreislauf teilmimmt, in dieses eindringt, um bei einer Unterbrechung des Verf. wieder in die obere Stellung zurückzukehren. — 3. dad. gek., daß die Mammutpumpe ortsfest im Behälter angeordnet u. mit einem teleskopartigen Förderrohr ausgerüstet ist, dessen unterster Teil bzw. untersten Teile hochgezogen werden können. — 4. dad. gek., daß die teleskopartig ineinanderpassenden Schüsse des Förderrohres sich nach oben erweitern u. Ringräume zwischen sich freilassen, durch die Teile der Fl. u. des Gutes Teilkreisläufe ausführen. (D. R. P. 435 211 Kl. 12e vom 21/5. 1924, ausg. 8/10. 1926.) KAUSCH.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Verfahren zur ununterbrochenen Trennung eines Gasgemisches*, 1. dad. gek., daß eine Reihe von Entmischungselementen verwendet wird, die jedes für sich imstande sind, eine teilweise Entmischung in zwei oder mehr Fraktionen herbeizuführen, die je nach ihrer Zusammengehörigkeit zwei oder mehr Entmischungselementen auf beiden Seiten oder auch dem betreffenden Entmischungselement selbst zugeführt werden. — 2. dad. gek., daß die von einem Entmischungselement einem zweiten Entmischungselement zugeführte Gasmenge nahezu gleich der von dem zweiten Entmischungselement dem ersten zugeführten Gasmenge ist. — 3. dad. gek., daß die den Entmischungselementen auf einer Seite eines bestimmten Entmischungselementes zugeführte Gasmenge nahezu gleich der den Entmischungselementen auf der anderen Seite zugeführten Gasmenge ist. — 4. dad. gek., daß die Trennung in den einzelnen Entmischungselementen mittels Diffusion stattfindet. — 5. dad. gek., daß zwischen den Entmischungselementen Pumpen eingeschaltet sind, welche die Entziehung der Gasfraktionen an den Entmischungselementen regeln. — 6. dad. gek., daß der Widerstand des Weges vom ersten Entmischungselement zum zweiten dem Widerstand des Weges vom zweiten Entmischungselement zum ersten nahezu gleich ist. — 7. dad. gek., daß der Widerstand des einen Weges prakt. durch eine poröse Wand gebildet wird, während der Widerstand des anderen Weges durch geeignete Wahl des Durchmessers oder der Länge der für diesen Weg verwendeten Röhre dem Widerstande des ersten Weges ungefähr gleichgemacht wird. (D. R. P. 434 981 Kl. 12e vom 27/10. 1925, ausg. 7/10. 1926. Holl. Prior. 21/8. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Richard Heinrich**), *Einrichtung zur elektrischen Reinigung von Gasen*, 1. gek. durch gegen die Horizontale geneigt angeordnete Niederschlagselektroden aus Wellblech, deren Rippen quer zum Gasstrom u. geneigt gegen die Horizontale verlaufen. — 2. für die Reinigung von in Schornsteine entweichenden Abgasen, gek. durch einen die Reinigungsanlage

aufnehmenden, schräg nach aufwärts verlaufenden Verbindungskanal zwischen Fuchs u. Schornstein. (D. R. P. 435 093 Kl. 12c vom 22/6. 1924, ausg. 7/10. 1926.) KAU.

Koppers Co., V. St. A., *Gasreinigung*. Die alkal. Waschl. enthält ein festes Reagenz (Fe_2O_3) für H_2S ; der sich abscheidende Schlamm wird zwecks Regenerierung oxydiert. (F. P. 609 555 vom 25/5. 1925, ausg. 17/8. 1926. A. Prior. 9/4. 1924.) KAU.

Karl Esser, Köln a. Rh., *Ventil für Kohlensäure- und Sauerstoffflaschen*, gek. durch Anordnung eines ungleicharmigen Doppelhebels, dessen eines Ende verschwenkt werden kann, während das andere Ende zur Einleitung der Bewegung des Ventils dient. (Schwz. P. 116 148 vom 22/8. 1925, ausg. 2/8. 1926.) KAUSCH.

Oesterreichische Landwirtschafts-Gesellschaft in Wien, Wien, *Trocknen von flüssigen Stoffen*. In das die Trockenluft nach der Trockenkammer befördernde Rohr mündet im spitzen Winkel ein das vorher durch Eintropfen oder in anderer Weise zerstäubte Trockengut zuführendes Rohr ein, wodurch das Trockengut von der Trockenluft angesaugt u. in weiterer, noch feinerer Verteilung in den Trockenraum geführt wird. (Oe. P. 103 995 vom 21/9. 1921, ausg. 25/8. 1926.) KAUSCH.

Oesterreichische Landwirtschafts-Gesellschaft, Wien, *Trockenvorrichtung für feucht zerstäubte Stoffe*, wie Milch, Blut, Leim. Im oberen Teil eines turmartigen Baues ist ein schräger, am unteren Rande für eine Durchgangsöffnung abgeschnittener u. von Wänden umschlossener Boden angeordnet, unter dem ein Filter sich befindet, das von der Trockenluft durchströmt wird, die nach Verlassen des Filters unterhalb des Bodens gelangt u. dort abgeführt wird. (Oe. P. 103 996 vom 21/9. 1921, ausg. 25/8. 1926.) KAUSCH.

G. Sauerbrey Maschinenfabrik Akt.-Ges., Staßfurt, *Verdampfer von Feldröhren*, besonders für NaOH - oder KOH -Laugen. Verdampfer mit reihen- oder gruppenweise parallel an die Heizedampfleitung angeschlossenen Feldröhren, 1. dad. gek., daß die Feldröhren innerhalb der Reihen oder Gruppen einzeln hintereinandergeschaltet sind. — 2. dad. gek., daß die Hintereinanderschaltung der Feldröhren durch Rohrköpfe in der Weise geschieht, daß das Dampfzuleitungsrohr durch den Kopf des Feldrohres hindurch bis in das Innere des am anderen Ende geschlossenen Feldrohres geht u. daß der Kopf eines jeden Feldrohres mit dem in derselben Reihe nachfolgenden Rohr direkt verbunden ist. — 3. dad. gek., daß die Köpfe einer Reihe senkrecht übereinanderliegender Rohre durch Rohrstützen miteinander verbunden sind, durch die aus jedem Rohr nach oben die mit dem Heizedampf eingeführte Luft u. nach unten das sich bildende Kondenswasser abgeführt werden. — 4. dad. gek., daß in den gegen das Ende des Dampfweges gelegenen Feldrohren die äußeren Durchmesser der Dampfzuführungsrohre derart vergrößert sind, daß gleichmäßig bestmögliche Wärmeübertragung erfolgt. (D. R. P. 435 266 Kl. 12l vom 10/8. 1924, ausg. 11/10. 1926.) KAU.

Niederbayerische Cellulosewerke A.-G. und Adolf Schneider, Kelheim a. d. Donau, *Verdampfen von Flüssigkeiten*. Die zu verdampfende Fl. wird durch ein in jedem Heizrohr angeordnetes bis nahe an seinen Boden reichendes Rohr u. durch ein gegen das Zurückströmen der Fl. in dem Zuführungsrohr als Sperrorgan wirkendes Regelorgan jedem Rohr zugeführt. (Schwz. P. 116 215 vom 27/3. 1925, ausg. 16/8. 1926. D. Prior. 11/4. 1924.) KAUSCH.

Hans Schlosstein, Chicago, *Antigefrierlösung*, enthaltend das Na-Salz der *Oxypropionsäure*. (A. P. 1 601 328 vom 15/5. 1926, ausg. 28/9. 1926.) KAUSCH.

Audiffren Singrün Kälte-Maschinen A.-G., Basel, *Kältemittel für Absorptionskältemaschinen*, enthaltend SO_2 u. wasserfreies *Aceton*. (Schwz. P. 116 008 vom 5/5. 1925, ausg. 2/8. 1926.) KAUSCH.

Fridolin Zweifel, Lugano, Schweiz, *Betrieb von Kälteanlagen mittels Dimethyläther*, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$. (Schwz. P. 116 217 vom 19/10. 1925, ausg. 16/8. 1926.) KAUSCH.

Technical Research Works Ltd. und Ernest Joseph Lush, London, *Metallkatalysatoren*. Die Oberfläche des Metallkörpers wird einer elektr. anod. Oxydation

unterworfen in einem Bade, das als Elektrolyten ein Salz enthält, das Metall nicht in Lsg. gehen läßt. Nach B. der Oxydschicht wird getrocknet u. mit H₂ reduziert. (Schwz. P. 116 149 vom 15/5. 1925, ausg. 2/8. 1926.) KAUSCH.

V. Anorganische Industrie.

A. Palkin, *Zur Frage über Tauglichkeit der Kohle aus den Schalen von Aprikosenkernen zur Gewinnung von aktivierter Kohle.* Die Kohle wurde mit HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, A., Bzn., CH₃OH, oder Ä. behandelt, dann schwach geglüht bzw. mit W. durchtränkt u. schwach geglüht u. ihre Absorptionsfähigkeit für Chlor bestimmt. Die mit Säuren vorbehandelte Kohle absorbierte bis 52 Gew.-% Cl₂, die Behandlung mit NaOH ist weniger, mit organ. Fl. noch weniger wirksam. Die mit PtCl₄-Lsg. durchtränkte u. geglühte Kohle nahm sogar 61% Cl₂ auf, worin die Wrkg. des metall. Pt zu erblicken ist. Eine stärkere Erhitzung der platinieren Kohle setzte ihre Absorptionsfähigkeit auf 45% herab, wahrscheinlich infolge der B. von Pt-Carbid. Die Kohle aus den Aprikosenkernen zerstäubt sich beim Schütteln weniger, als die Holzkohle nach ZELINSKI. (Bull. de l'Univ. de l'Asie centrale [Taschkent] 12. 89—100.) BKM.

Alfons Krause, *Über die Herstellung sulfatfreier kaustischer Soda nach dem Kalkverfahren im Großbetrieb.* Die Unterss. haben gezeigt, daß die Entfernung des Natriumsulfats aus der kaust. Soda auf chem. Wege mit BaCl₂ unzulässig ist, da bei Zugabe von BaCl₂ zur kaust. Dünnlauge, die stets carbonathaltig ist, zunächst BaCO₃, dann erst BaSO₄ gefällt wird, wodurch beträchtliche Sodaverluste entstehen würden. Es kamen also nur physikal. Methoden in Betracht, die durch Gleichgewichtsunterss. des Systems kaust. Dicklauge-Natriumsulfat (Ausfischsalzsulfat) zum Ziele führten. Die Unterss. ergaben, daß bei der Herst. möglichst sulfatfreier kaust. Soda zu beachten ist, daß die betreffende kaust. Dicklauge a) zunächst bis zum Titer 73—75 einzudampfen ist, daß b) diese Dicklauge bis unter 50° abgekühlt wird, wodurch die Sulfatabscheidung als Ausfischsalz eine möglichst vollkommene u. der Sulfatgehalt der kaust. Dicklauge ein möglichst geringer wird. Erst dann ist die weitere Konz. der Dicklauge statthaft. (Roczniki Chemji 5. 395—402. 1925. Poznań, Inst. f. landw. Technologie Univ.) SCHÖ.

J. L., *Die Industrie des Bariumsulfats.* V., Gewinnung, Reinigung und Verwendung des Schwerspats. (La Nature 54. 235—37.) JUNG.

Heinrich Filz, Saarbrücken, *Herstellung von Ozon oder Ozon enthaltendem Sauerstoff*, dad. gek., daß in ein Gemisch von stark O₂-haltigen Salzen, wie Chloraten oder Nitraten u. Metalloxyden u. die Verbrennung unterhaltenden u. verzögernden u. Bindemitteln, stark terpenhaltige Koniferenharze eingebracht werden, worauf die Gemische zu festen durchlocherten Körpern geformt oder in Hülsen, Kammern oder Behälter gebracht werden, worauf sie durch eine schwache Erwärmung zum langsamen Verbrennen gebracht werden. (D. R. P. 435 265 Kl. 12i vom 14/1. 1923, ausg. 11/10. 1926.) KAU.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken Akt.-Ges., Aachen (Erfinder: **Wilhelm Franck**, Mannheim-Wohlgelegen, *Nutzbarmachung der Endgase von Schwefelsäurekonzentrationsanlagen* mit direkter Feuerung, dad. gek., daß die Endgase in die Kammern eines H₂SO₄-Systems eingeleitet werden. (D. R. P. 435 094 Kl. 12i vom 23/2. 1924, ausg. 7/10. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gustav Pistor**, Griesheim a. M., und **Ernst Borsbach**, Bitterfeld-Sandersdorf), *Verfahren zur Herstellung von Phosphor, Phosphorperoxyd und Phosphorsäure*, 1. dad. gek., daß die dem Phosphorofen entströmenden h. Rohgase unmittelbar durch eine auf Temp. oberhalb des Taupunktes des P gehaltene, mit Vorr. zur elektr. Entstaubung versehene Flugstaubkammer geführt werden. — 2. dad. gek., daß dem elektr. von Flugstaub befreiten strömenden Gasgemisch von P-Dampf u. CO Verbrennungsluft zugeführt

wird, worauf die Abgase einer Verdichtungsanlage zugeführt werden. (D. R. P. 435 387 Kl. 12i vom 12/2. 1924, ausg. 11/10. 1926.) KAUSCH.

Federal Phosphorus Co., Birmingham, Alabama, übers. von: **Arthur B. Gerber**, Anniston, Alabama, *Reinigen von Phosphorsäure*. Um Pb u. andere Verunreinigungen aus konz. H₃PO₄ zu entfernen, versetzt man letztere mit H₂SO₄ in solcher Menge, daß die Verunreinigungen als Sulfate ausfallen u. die konz. H₃PO₄ nicht in der Lage ist, diese Sulfate zu lösen. (A. P. 1 601 208 vom 3/2. 1921, ausg. 28/9. 1926.) KAUSCH.

Wolff & Co., Walsrode, und **Friedrich Frowein**, Bomlitz b. Walsrode, *Verarbeitung von Kalirohsalzen auf Kalisalpeter*, 1. dad. gek., daß eine Mg(NO₃)₂-Lösungslauge aus der Einw. von handelsüblicher HNO₃ (47—49 Gewichts-% HNO₃) auf eine MgSO₄-Lauge, in der festes BaCO₃ aufgeschlämmt ist, gewonnen wird. — 2. Weiterbildung des Verf. nach 1. zur Herst. von Blanc fixe, dad. gek., daß das Blanc fixe aus der direkten Einw. von HNO₃, MgSO₄-Lauge u. festem BaCO₃ erhalten wird. — 3. Weiterbildung des Verf. nach 1. u. 2. zur Herst. von Na₂CO₃ in bekannter Arbeitsweise, dad. gek., daß als Ausgangsmaterial das Rückstandssalz der Kalirohsalzverarbeitung u. die nach 1. u. 2. gewonnene CO₂ verwendet wird. (D. R. P. 435 155 Kl. 12i vom 31/3. 1925, ausg. 7/10. 1926.) KAUSCH.

Bonifaz Stollberg, Oldau b. Celle, *Gewinnung von Chlorkalium aus Carnallit*, dad. gek., daß das Lösen unter Zuführung von Wärme in zwei Phasen derart erfolgt, daß in der ersten Phase nur MgCl₂ in der zweiten Phase vorwiegend nur KCl gel. wird, worauf die Lsg. der zweiten Phase auf den durch Kühlung der Lsg. der ersten Phase erhaltenen künstlichen Carnallit zwecks Ausscheidung von KCl u. Aufnahme von MgCl₂ gegeben u. sodann in noch warmem Zustand als Lösungslauge für die erste Lösephase zurückgenommen wird. (D. R. P. 435 212 Kl. 12i vom 25/10. 1921, ausg. 8/10. 1926.) KAUSCH.

John Warren Hill, Manitoba, Canada, *Natriumsulfat*. Um aus hydratisiertem Na₂SO₄ wasserfreies Sulfat zu erhalten, stellt man eine bei annähernd 32,4° gesätt. Na₂SO₄-Lsg. her u. erhitzt diese, bis Na₂SO₄ in wasserfreiem Zustande ausfällt. (Can. P. 261 891 vom 22/6. 1925, ausg. 22/6. 1926.) KAUSCH.

A. W. Gregory, London, *Titanoxyd und -sulfat*. Man erhitzt Fe-haltige Ti-Erze mit Kohle u. BaSO₄ u. gegebenenfalls wenig Na₂CO₃. Das erhaltene Prod. wird mit W. behandelt. Der Rückstand wird mit einer Säure (HCl, H₂SO₄) behandelt, wobei das FeS gel. wird. Der Rückstand (rohes TiO₂) wird gegebenenfalls mit H₂SO₄ in Ti(SO₄)₂ übergeführt. (E. P. 256 836 vom 30/11. 1925, ausg. 9/9. 1926.) KAUSCH.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

E. H. Rose, *Eine neue Untersuchung über den Zerkleinerungsvorgang und dessen Beziehung zur Flotationspraxis*. Vf. hebt zunächst die Fehlerquellen hervor, wenn man ausgeht von dem Zerkleinerungseffekt nach RITTINGER, darin bestehend, daß die für die Zerkleinerung erforderliche Energie der gebildeten neuen Oberfläche proportional ist; sie ist pro Gewichtseinheit Roherz umgekehrt proportional dem mittleren Teilchendurchmesser. Prakt. sind folgende Daten zugänglich: Siebanalysen, bis zu u. einschließlich 200 Maschen, des Aufgabegutes u. der erzielten Prodd.; die pro Zeiteinheit verarbeiteten Tonnen Roherz; die aufgewandte mechan. bzw. elektr. Energie. Dagegen fehlen noch Daten über die für die Zerkleinerung theoret. erforderliche Energie; eine genaue Skala zwecks Best. der relativen Leichtigkeit, mit der zwei Erze zerkleinert werden können; das Verhältnis zwischen nützlich angewandter u. verlorener Energie. — Die Bedeutung der Siebanalyse wird eingehend erörtert. Bezeichnet man mit *h*, *c* u. *t* den Feinheitsgrad von Trübeut, Konzentrat u. Berge, mit *H*, *C*, *T* das entsprechende Tonnengewicht, so besteht die Beziehung: $Hh = Cc + Tt$. Vf. setzt den Metallgehalt des Konzentrats in Beziehung zu dessen Feinheitsgrad, woraus der Begriff Zerkleinerungsindex resultiert. Der Zerkleinerungsindex ist maßgebend

für den Flotationserfolg. Aus der Tatsache, daß der Metallgehalt eines Konzentrates mit dem Feinheitsgrad des Konzentrates zunimmt, ist jedoch nicht zu folgern, daß feinere Zerkleinerung des Trübegutes ein höherwertiges Konzentrat liefert, weil die B. irgendeines Konzentrates ein selektiver Vorgang ist. — Es werden verschiedene Mühlentypen untereinander u. bei variabler Beschickung verglichen. (Engin. Mining Journ. 122. 331—38. Llallagua, Bolivien.)

K. WOLF.

John Shaw, *Einfluß der Elemente auf die Gußeisenstruktur*. I. Bei Vernachlässigung des C-, Si- u. P-Gehaltes stellte Vf. fest, daß der Mn-Verlust zwischen dem berechneten u. tatsächlichen zwischen 0,09 u. 0,23 schwankte (der größere Verlust war beim höheren Mn-Gehalt), während der S-Gehalt nur zwischen 0,034—0,038 lag. An Hand des Schrifttums wird dann der Einfluß des Mn u. die FeS- u. MnS-Bildung im Fe besprochen. (Foundry 54. 767—69. 771—72. Sheffield, Brightside Foundry & Engineering Co.)

WILKE.

T. E. Hull, *Das Stahlschmelzen für Sandformen Die Bedingungen unterscheiden sich von denen für Ingotschmelzungen*. Es wird nur die Behandlung des fl. Stahles vor dem Gießen besprochen u. darauf hingewiesen, daß zur Erzeugung guten Gusses hohe Schmelztemp. innegehalten werden müssen mit anschließendem Abkühlen im Ofen vor dem Guß. Die Zus., Flüssigkeit u. Schwindung werden kurz gestreift. (Foundry 54. 785—87.)

WILKE.

T. F. Jennings, *Schmelzen von Stahlchargen in einem Kupolofen*. Vf. führte im Betrieb annähernd 12000 t minderwertigen Stahlschrotts im Kupolofen in harten Fe-Guß handelsüblicher Beschaffenheit über. Allgemein wird angenommen, daß, wenn Stahl im Kupolofen geschmolzen wird, die Brennstoffmenge wegen der höheren Schmelztemp. bedeutend über die für Grauguß notwendige erhöht werden müßte; bisweilen wird auch behauptet, daß der Stahl C aus dem Brennstoff absorbiere. Alles die konnte Vf. in seiner Praxis nicht feststellen. Koks mit wenigstens 90% fixem C u. niedrigem Aschengehalt bewährte sich in diesem Ofen. Besondere Schwierigkeiten macht die Auswahl des Futters wegen der hohen Temp. u. der damit in Hand gehenden größeren Abnutzung. Am besten bewährte sich ein saurer Stein, der gegen ein saures Blockfutter lag. Das Stich- u. Schlackenloch wurde aus sauren Blocksteinen mit einem Mörtel aus 75% Silicasand, 2% Zement u. 23% gutem, feuerfesten Ton hergestellt. Es wird dann die Beschickung u. Schmelzung beschrieben. Zu vermeiden ist hierbei der Zusatz von hoch Si-haltigem Fe-Si zur Schmelze. Das vom Vf. im Kupolofen stets hergestellte Prod. war niedrig im Si- u. Mn-Gehalt u. hatte eine Brinellzahl von 600—712. Zur Erhöhung des C-Gehalts verwendet man am besten einen Zusatz von Fe-Cr. (Foundry 54. 779—80. 787. Garfield [Utah], Utah Copper Co.)

WILKE.

S. Durocher, *Die Metallurgie des Zinks*. Als Beispiel wird die Verarbeitung der Blende in Swansea, England, u. im Anschluß daran die neueren elektrotherm. u. elektrolyt. Methoden besprochen. (La Nature 1926. 245—50.)

WILKE.

E. R. Thews, *Die Behandlung von Bleirückständen*. I. *Die Behandlung des Bleihochofens*. Das Abstechen des Ofens u. Entnahme einer Schlackenprobe sowie Betriebsschwierigkeiten an den Windformen werden zuerst besprochen. Die Windformen müssen stets frei von Schlackenansammlungen gehalten werden. Sollten sich also größere Mengen gebildet haben, so versucht man sie zuerst mit einem Fe-Stab abzustößen. Führt dies nicht zum Ziel, so wird versucht, die Schlacke durch die Wärme vor den benachbarten Formen allmählich wegzuschmelzen — eine Anwendung der O₂-Flamme mit App. ist zu gefährlich. Sind mehrere Windformen stark verschlackt, so hilft nur eine vorübergehende Änderung der Schlackenzus., damit der F. der Schlacken erniedrigt wird. Ansatz im Hochofen kann durch ungenügenden Druck verursacht werden. Zeigt das Innere des Ofens ein blendend weißes Licht, so ist dies ein Zeichen ungenügenden Koksatzes, während bei zu großem Koksatz die

Formen allmählich dunkler werden u. die Schlacke dick u. viscos aussieht. Eine Auswechslung des wassergekühlten Mantels der Formen während des Betriebes des Ofens ist nicht schwierig u. wird beschrieben. (Metal Ind. [London] 29. 333—35.) WILKE.

C. J. Smithells, *Die Herstellung von Wolframsäden.* (Metal Ind. [London] 29. 365—66.) WILKE.

R. R. Clarke, *Bestimmung der Nichteisenmetalltemperaturen mit dem Auge.* Bei einigen Metallen kann man von der Farbe des fl. Metalles auf die Temp. schließen, wie beim Cu, Al, 85Cu: 5Pb: 5Sn: 5Zn, 88Cu: 10Sn: 2Zn, 80Cu: 10Sn: 10Pb u. Spuren P u. 70Cu: 30Zn gezeigt wird. Auch die Viscosität gibt oft einen guten Anhalt. (Metal Ind. [London] 29. 338—39. Metal Ind. [New York] 24. 415—16.) WILKE.

A. Eyles, *Einige praktische Anregungen zur Streckung des Zinns in Loten und Tauchbädern. Mit Bemerkungen über Flußmittel und Lotherstellung.* Die Arbeiten der letzten Jahre lassen erkennen, daß man in vielen Fällen mit dem Sn-Gehalt heruntergehen oder andere Metalle zusetzen oder an Stelle von Sn teilweise benutzen kann, ohne damit für den besonderen Zweck weniger geeignete Legierungen zu erhalten. Die engl. Engineering Standards Association hat kürzlich 9 verschiedene Typen aufgestellt, die in folgender Tabelle enthalten sind (Rest ist Pb, Al u. Zn dürfen nicht vorhanden sein):

	% Sn	% Sb	Maximale Verunreinigungen		
			% Fe	% As	Gesamt
Niedriger F. wird verlangt.					
Verb. für Fe-Rohre . . .	64,0—66,0	1,0	0,02	0,05	0,25
Sn- u. Cu-Schmiedearbeit . . .	49,0—51,0	2,50—3,0	0,02	0,05	0,25
Übliche Arbeit	39,0—41,0	2,0 —2,40	0,02	0,05	0,25
Bleilötverb.	29,0—31,0	1,0 —0,70	0,02	0,05	0,25
Besondere elektr. Zwecke . . .	94,5—95,5	0,50	—	—	0,25
Allgemeine elektr. Zwecke, Zn- u. verzinkte Fe-Waren . . .	49,0—51,0	0,50	0,02	0,05	0,25
Tauchbäder, verzinnte elektr. Verb., Zn u. verzinktes Fe . . .	41,0—43,0	0,40	0,02	0,05	0,25
Pb-Kabelverb.	34,0—36,0	0,30	0,02	0,05	0,25
Tauchbäder	29,0—31,0	0,30	0,02	0,05	0,25

Die Tabelle wird dann besprochen. Cd kann teilweise Sn im Lot ersetzen. Gute Lote sind z. B. a) 10% Cd, 80% Pb, 10% Sn, b) 10% Cd, 85% Pb u. 5% Sn, c) 10% Cd u. 90% Pb; sie haben eine Festigkeit von 5—6000 lbs/sq. in. Von den Lötflußmitteln hat sich ZnCl₂ am besten bewährt, dann Harz, entweder als Pulver oder in alkoh. Lsg. Die Lote schm. man sich am besten im Graphittiegel zusammen. Zuerst wird Pb geschmolzen, mit einer fl. Schicht Harz überdeckt u. dann Sn zugegeben. Eine Tabelle gibt die Zus. der häufigsten Al-Lote. Es werden Sn- u. Tauchbäder, die Flußmittel zum Verzinnen von Metallgegenständen u. a. besprochen. (Metal Ind. [London] 29. 340—42.) WILKE.

M. R. Thompson, *Saure galvanische Zinkbäder.* Es ist nicht möglich, die Niederschlagskraft (throwing power) bedeutend zu vergrößern, hauptsächlich wegen der niedrigen kathod. Polarisation, die die Bäder besitzen. Aber man kann einfache Bäder mit viel höherer Leitfähigkeit als in den sonst gebräuchlichen herstellen. Der beste p_H-Wert liegt gewöhnlich zwischen 3,5—4,5; in diesem Bereich können Prüfungen mit Bromphenolblau gemacht werden. Al-Salze wirken in einem Zinkbad als Puffer, was darauf zurückzuführen ist, daß Al(OH)₃ sich bei oder vor p_H = 4,5 anfängt auszuscheiden u. so verhindert, daß der p_H-Wert über diesen Betrag steigt, so lange wenigstens, bis das gesamte Al gefällt ist. Außerdem sind die Verzinkungen aus Lsgg., die Al-Salze enthalten, weißer u. glänzender als andere. Zusatzstoffe, wie Dextrose, Dextrin, Glycerin u. β-Naphthol bewirkten einen kleinen Anstieg der Polarisation u.

Niederschlagskraft u. (besonders Dextrin) gaben etwas weichere u. gewöhnlich auch dunklere Ndd. Die Leitfähigkeit dieser Bäder kann bedeutend durch Benutzung von $ZnCl_2$ anstatt $ZnSO_4$ u. durch Zugabe einer größeren Menge $NaCl$ oder NH_4Cl vergrößert werden. Als eine Folge dieser vergrößerten Leitfähigkeit kann man höhere Stromstärken anwenden. Zn-Ndd. in sauren oder cyanidhaltigen Bädern, die bei niederen Stromstärken hergestellt worden sind, neigen zur B. von isolierten Krystallgruppen, die eine nur geringe schützende Wrkg. besitzen. Bei höheren Stromstärken werden die Ndd. gleichmäßiger. Feinkörnige Ndd. erhält man aus Lsgg. mit niedriger pH u. solchen, die die oben erwähnten Zusätze enthalten. Ein einfaches Bad für industrielle Zwecke hat folgende Zus.: 136 g/l $ZnCl_2$, 234 g/l $NaCl$ u. 20 g/l $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Bei Gegenständen nicht zu ungleicher Gestalt kann man eine Stromstärke bis zu 5 Amp./qdm in ruhenden u. bis zu 10 Amp./qdm in bewegten Lsgg. oder mit bewegten Kathoden, in besonders günstigen Fällen sogar 15 Amp./qdm anwenden. Vorläufige Beobachtungen zeigen, daß Zn-Ndd. auf Fe, die in diesen hohen Chloridlsgg. hergestellt worden sind, Schutz gegen Korrosion gewähren. (Trans. Amer. Electr. Soc. 50. 25 Seiten. Sep. Washington D. C., Bureau of Standards.) WILKE.

M. Michailow, Die am meisten charakteristischen Fälle der Zerstörung der Eisenbahnweißmetalle. Vermittels Unters. der Mikrostruktur u. der Härte der Weißmetallfütterung der Eisenbahnwagenbuchsen bei einer Reihe von Fällen des Buchsenbrennens, die an der sibir. Eisenbahn stattfanden, werden die charakterist. Formen der Zerstörung der Eisenbahnweißmetalle aufgezeigt u. erklärt (Abbildungen). (Bull. de l'Univ. de l'Asie centrale [Taschkent] 12. 75—78.) BIKERMAN.

Thomas P. Campbell, Denver, Colorado, Reinigung von Zinklösungen. Man verwendet dabei einen App., der aus einem Behälter besteht, der innen in eine Reihe untereinander verbundener Abteile von allmählich größer werdenden Räumen besteht. Das Abteil mit dem kleinsten Raume besitzt eine Zuführungsvorr. u. das Abteil mit dem größten Raume eine Abführungsöffnung. Durch diesen mit metall. Zn-Stücken gefüllten App. wird die Zn-Lsg. hindurchgeführt. (A. P. 1 601 938 vom 8/9. 1925, ausg. 5/10. 1926.) KAUSCH.

M. M. Wilson, Northwood, Middlesex, Reinigungsmittel für Aluminiumgegenstände u. dgl., bestehend aus einem Gemisch von gepulverter Citronensäure, Bimsstein u. Schiefer, Bleicherde, Tripel, Kieselgur oder Gemischen dieser. (E. P. 256 764 vom 15/7. 1925, ausg. 9/9. 1926. Zus. zu E. P. 231 987; C. 1925. II. 985.) KAUSCH.

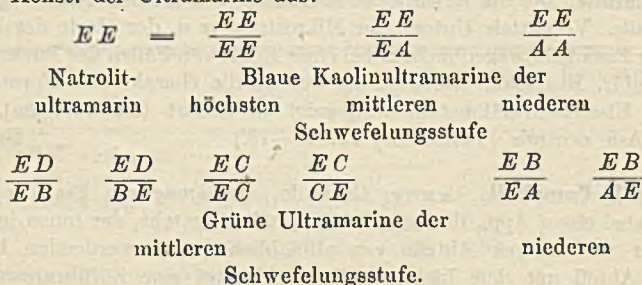
X. Farben; Färberei; Druckerei.

K. Raczkowski, Fortschritte in der Coloristik. (Przemysl Chemiczny 9. 57—62. 1925.) SCHÖNFELD.

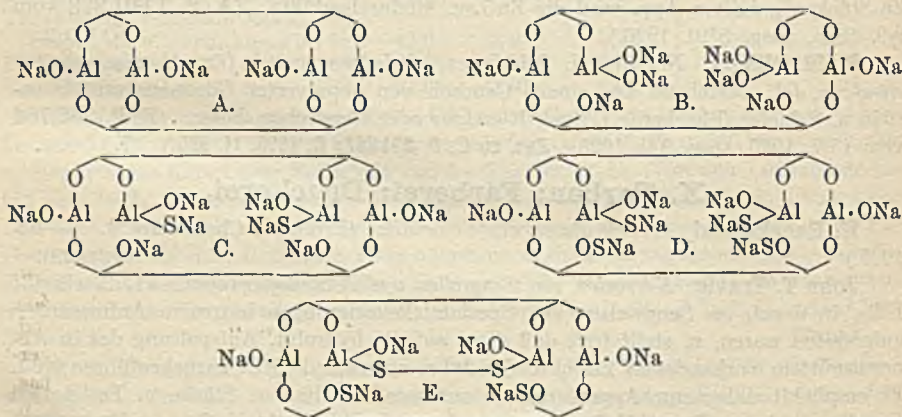
John T. Travis, Korrosion von Sengrollen aus Nickellegierungen. Vf. beschreibt Fälle, in denen an Sengwalzen aus Speziahnickelliegierungen korrosive Anfressungen aufgetreten waren, u. stellt fest, daß diese auf die hydrolyt. Aufspaltung des in Appreturmitteln vorhandenen $ZnCl_2$ u. die dabei auftretende HCl zurückzuführen sind. Er empfiehlt daher nur Appreturmittel anzuwenden, die aus Stärke u. Fettstoffen bestehen. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 601—05. Elizabeth, N. J.) BRAUN.

Mieczyslaw Dominikiewicz, Die Konstitution des Ultramarins. Vf. zeigt, daß in allen Ultramarinen der Kaolinkern unverändert bleibt, wobei nur der S im Kern gebunden wird. Für diese Bindung kommen nur die 8 inneren Additionspunkte des Kaolinmol. in Betracht, nämlich je 2 Punkte von jeder der beiden Seiten des Alumosilicatradikals. Es erscheint daher die Möglichkeit einer verschiedenen räumlichen Anordnung der durch S in den niederen Schwefelungsstufen besetzten Stellen, was zu verschiedenen isomeren Ultramarinen führt. In allen Ultramarinen wird der S immer mit der Al- u. Silicatseite verbunden, indem die farbigen Modifikationen sich

durch Vorhandensein von Polysulfidbindung >Al-S-S-Al< neben der Sulfidbindung Si-OSNa auszeichnen. In farblosen (weißen) Ultramarinen erscheint S nur in der Sulfidbindung >Al-SNa u. Si-O-SNa. Für die Erscheinung der Farbe sind die mittleren großen Aluminatradikale ohne Bedeutung. Die Konst. des blauen Ultramarins der höchsten Schwefelungsstufe zeigt, daß durch Eliminierung der erwähnten Al-Radikale das Mol. in 2 Hälften zerfällt, wobei für das Blau maßgebende Bedingungen beibehalten bleiben. Jede Hälfte repräsentiert das sog. Ultramarinblau der kieselreichen Reihe, welche Vf. als das *Natrolitultramarin* erkennt. Bei der Fabrikation dieses Ultramarins (durch Schmelzen von Kieselsäure, Kaolin u. Soda) zerfällt das Kaolinmol. in 2 Natrolitradikale u. die freigewordenen Aluminatradikale bilden zugleich mit der anwesenden Kieselsäure ein neues, drittes Natrolitmol. Die farbigen Erscheinungen bei Ultramarinen finden, ähnlich wie bei organ. Farbstoffen, in der Chromophor-, Chromogen- u. Auxochromtheorie ihre Erklärung. Das Kaolin- resp. Nephelinmol. wird aus 2 durch Al-Bindungen gebundene Natrolitradikale aufgebaut. Diese Alumosilicatradikale sind als die eigentlichen Chromogene aufzufassen. Die Polysulfidbindung —S—S— spielt die Rolle des Chromophors, —SNa die des Auxochroms. Die nachstehenden Schemata drücken die Konst. der Ultramarine aus:



Die Buchstaben bedeuten die Konst. der Natrolitradikalhälften u. zwar:



(Roczniki Chemji 5. 308—39. 1925. Warschau, Mineralog. Inst. Univ.) SCHÖNFELD.

P. Fuchs, *Zur Chemie des Satinweiß*. *Satinweiß* ist ein Gemisch von Gips u. Ca-Aluminat im Molekularverhältnis 5:2, sowie geringen Mengen Ca(OH)₂. Die B. entspricht der Formel:

$[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] + 11\text{Ca}(\text{OH})_2 = 5(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$.
 Das Festwerden der Reaktionsmasse bei Verwendung von neutralem Sulfat an Stelle des bas. ist damit zu erklären, daß 20% mehr Gips u. kein Reaktionswasser gebildet werden. (Chem.-Ztg. 50. 769—70. Leipzig.)

JUNG.

G. Zimmerli, Aarburg, Schweiz, *Herstellung eines widerstandsfähigen Benetzung- und Entfettungsmittels*. Man vermischt ein sulfoniertes Fett mit einem Sulfonsäuregehalt von über 40% des Gesamtfettgehaltes mit *Terpentinöl* u. neutralisiert die Mischung; beim Vermischen mit W. erhält man eine klare Lsg., die beständig gegen hartes W. ist u. sich durch großes Emulgierungs-, Entfettungs- u. Reinigungsvermögen auszeichnet. (**Schw. P. 115 460** vom 9/4. 1925, ausg. 1/7. 1926. **Zus. zu Schw. P. 111 767; C. 1926. I. 1735.**)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Farben von Faserstoffgemischen in mehreren Farben*. Wolle, Seide oder eine andere tier. Faser wird beim Färben der Baumwolle reserviert, wenn man dem Farbbade aromat. Sulfonsäuren oder teilweise hydrierte aromat. Sulfonsäuren, die durch ein zweiwertiges nichtmetall. Element, wie O, S, mit einem Rest, der ebenfalls eine Sulfonsäure sein kann, verbunden ist, man erhält diese Verb. durch Einw. von Schwefelchlorid auf KW-stoff-sulfonsäure. Man erhitzt z. B. Naphthalin mit H₂SO₄ u. Schwefeldichlorid, es entsteht Thiodinaphthylsulfonsäure, oder man oxydiert das durch Kondensation von Phenolen u. Schwefelchlorid erhältliche harzartige Prod. mit Natriumsuperoxyd, oder man kondensiert sulfoniertes Benzylchlorid mit dem Na-Salz des aus Phenol u. Acetaldehyd erhältlichen Harzes. Man färbt z. B. bei Halbwolle zuerst die Wolle mit einem Wollfarbstoff u. nach dem Spülen die Baumwolle mit einem substantiven Farbstoff unter Zusatz des Na-Salzes der *Thiodinaphthylsulfonsäure*. (**E. P. 248 007** vom 22/2. 1926, Auszug veröff. 21/4. 1926. Prior. 20/2. 1925.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Bedrucken von Geweben*. Man erhält *Buntreserven unter Anilinschwarz*, wenn man das Gewebe mit Anilinschwarzklotzbrühe klotzt, mit dem Ester der Leukoverb. eines Küpenfarbstoffes bedruckt, u. dann in der für die Erzeugung von Anilinschwarz üblichen Weise dämpft u. mit Kaliumbichromat oxydiert; die Ester der Leukoverbb. der Küpenfarbstoffe werden hierbei schneller oxydiert, als das Anilin. (**E. P. 247 211** vom 5/2. 1926. Auszug veröff. 8/4. 1926. Prior. 5/2. 1925.)

FRANZ.

Soc. Anon. des Etablissements Petit-Didier (Ancienne Maison Jolly-Belin), St. Denis, Seine, Frankreich, *Bedrucken von Gewebe*. Man bedruckt Gewebe aus Celluloseacetat u. Baumwolle oder Viscoseseide mit einem Farbstoff, Anthrachinonfarbstoff, sauren oder bas. Farbstoff, dann dämpft man, um den Farbstoff auf der Celluloseacetatseide zu fixieren, spült, wodurch ein Teil des Farbstoffes von der Baumwollfaser entfernt wird u. taucht dann das Gewebe in eine verd. Lsg. von Hydrosulfit, wodurch der gesamte Farbstoff von der Baumwolle entfernt wird, das Gewebe kann hierauf mit einem Baumwollfarbstoff, der die Färbung der Celluloseacetatseide nicht ändert, gefärbt werden. (**E. P. 256 238** vom 27/7. 1926, Auszug veröff. 29/9. 1926. Prior. 1/8. 1925.)

FRANZ.

Colloisil Colour Company Ltd., Bredbury b. Stockport, Chester, England, *Farben von Faserstoffen*. Man behandelt die Faser mit einer Suspension von wasserunlöslichen natürlichen oder künstlichen Silicaten, hierauf mit der Lsg. eines bas. Farbstoffes u. fixiert durch Fällen des Lackes. Grünerde wird von den löslichen u. leicht zersetzlichen Anteilen durch Behandeln mit sehr verd. HCl befreit, in einer Kolloidmühle in W. suspendiert, bis die Suspension durch Filtertuch läuft, man kann hierbei vorteilhaft Albumin, Casein oder Leim zusetzen; zu dem Filtrat gibt man einen bas. Farbstoff u. bearbeitet die Mischung in der Kolloidmühle, bis eine gleichmäßige Mischung erzielt ist. Mit der so erhaltenen Suspension behandelt man die Faser, quetscht die Fl. ab, dämpft u. behandelt dann mit einer Glaubersalzlsg. in der Kälte. Man kann die Faser auch zuerst mit der kolloidalen Suspension des Silicates behandeln u. dann in die Lsg. des bas. Farbstoffes bringen. Man kann auch ein mit der kolloidalen

Suspension eines Silicates behandeltes Baumwollgewebe mit einer mit Stärke, Dextrin usw. verdickten Lsg. eines bas. Farbstoffes bedrucken u. nach dem Trocknen dämpfen. (E. P. 247 328 vom 29/11. 1924, ausg. 11/3. 1926.) FRANZ.

O. Dubac, Heidelberg, Deutschland, *Erzeugung von Effekten auf der pflanzlichen Faser*. Man behandelt die pflanzliche Faser, insbesondere Baumwolle, mit sehr starker NaOH von 50—125° B₆ bei 60—100°, man erhält je nach der Natur des Gewebes woll-, seiden- oder leinenähnliche Effekte, auch wird die Festigkeit u. Elastizität der Faser erhöht. (E. P. 254 695 vom 15/6. 1926, Auszug veröff. 1/9. 1926. Prior. 2/7. 1925.) FRANZ.

Morton Sundour Fabrics, Limited, Carlisle, Cumberland, **James Morton**, Longlands, Lancaster, **James Ivor Morgan Jones**, Lancaster, **Birkett Wylam**, Lancaster, **John Edmund Guy Harris**, Carlisle, **James Wilson**, Carlisle, Cumberland, England, *Färben und Drucken mit Küpenfarbstoffen*. Man behandelt Küpenfarbstoffe mit Halogensulfonsäurealkylester in Ggw. einer organ. Base u. eines Metalles mit oder ohne Zusatz eines indifferenten Verdünnungsmittels u. einer Säure oder eines sauer reagierenden Salzes. Man suspendiert den trockenen Küpenfarbstoff mit einem Metallpulver, Zinkstaub, Eisenfeilspäne, Kupferpulver usw., in einer organ. tertiären Base, Pyridin, u. erwärmt einige Zeit am Rückflüßkühler, nach dem Abkühlen gibt man Chlorsulfonsäuremethylester zu. Die erhaltenen Küpenfarbstoffderiv. sind in W. l., auf der Faser wird der Küpenfarbstoff durch Behandeln mit sauren Oxydationsmitteln entwickelt; das Verf. eignet sich zur Herst. von in W. l. Deriv. des Caledon Jadegrün (Dimethoxydibenzanthron), Caledon Brillantpurpur RR (Dichlorisodibenzanthron) Caledon Rot BN (Anthrachinon-1,2-naphthaeridon) Caledon Grün B (Nitrodibenzanthron) Caledon Goldorange G (Pyranthron) Caledon Blau R (N-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin) Caledon Gelb G (Flavanthron), Indigo, 5,5'-Dibrom-6,6'-diäthoxythioindigo, 5,7,5',7'-Tetrabromindigo, 4,4'-Dichlor-7,7'-dibromindigo, Caledon Blau GCD (Dichlorindanthron). (E. P. 247 787 vom 11/8. 1924, ausg. 18/3. 1926.) FR.

British Celanese Ltd., London, **William Alexander Dickie** und **James Henry Rooney Ltd.**, Spondon b. Derby, England, *Erzeugung von Mustern auf Geweben oder anderen Gegenständen aus Celluloseestern oder -äthern*. Man bringt auf den mit einem Gelatinierungsmittel vorbehandelten Gegenstand ein formbares, ebenfalls mit einem Gelatinierungsmittel vermischtes, Pulver aus einem Celluloseester auf u. preßt in der Wärme. Man tränkt ein Gewebe aus Celluloseacetatseide mit der Lsg. eines Gelatinierungsmittels in einem die Celluloseacetatseide nicht lösenden Lösungsm., wie Xylylmonomethylsulfonamid in Bzl.; nach dem Trocknen kann das Gewebe mit Farbstofflsg. in flüchtigen Lösungsm. u. dem gleichen Gelatinierungsmittel bedruckt werden; nach dem Trocknen wird dann das Celluloseacetatpulver, zweckmäßig in Mischung mit dem gleichen Gelatinierungsmittel aufgebracht, das Ganze wird dann in der Wärme gepreßt, z. B. in erwärmten hydraul. Pressen. (E. P. 248 832 vom 10/12. 1924, ausg. 8/4. 1926.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, und **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, *Färben von Celluloseacetat mit Anilinschwarz oder ähnlichen Oxydationsfarben*. Man behandelt Celluloseacetat mit den wss. Lsgg. oder Dispersionen von Anilin oder anderen organ. Aminoverbb., spült u. bringt dann in ein Bad, das aus einer wss. Lsg. der Oxydationsmittel u. der erforderlichen Katalysatoren besteht, hierauf wird ohne zu spülen getrocknet u. in w. feuchter Luft oder in lufthaltigem Dampf entwickelt. Man behandelt z. B. Celluloseacetatseide mit einer mit Hilfe von Türkischrotöl hergestellten wss. Dispersion von p-Aminodiphenylamin bei 80°, nach dem Spülen mit weichem W. bringt man die Celluloseacetatseide in ein kaltes Bad von Tragant, Chromchlorid, AlCl₃, Cuprichlorid, NaClO₂ in W., nach dem Trocknen bei mäßiger Temp. wird 5 Min. im lufthaltigen Dampf gedämpft, mit warmem W. gewaschen u. getrocknet, man erhält eine schwarze Färbung, ohne daß der Glanz oder der Griff der Seide gelitten hätte;

bei Anwendung einer wss. mit Hilfe von Fettspaltern hergestellten Dispersion von Benzidin erhält man braune Färbungen, ebenso liefern die wss. Lsgg. von p-Aminophenol u. p-Phenylendiamin braune Färbungen; als Oxydationsmittel kann man KClO₃, Hypochlorite, Bichromate, als Katalysatoren Salze des Fe, Cu, V verwenden, den Oxydationsbädern kann man noch in W. lösliche Salze, wie Glaubersalz, NH₄Cl, BaCl₂, CaCl₂, MgCl₂, zusetzen. (E. P. 255 962 vom 2/5. 1925, ausg. 26/8. 1926.) FR.

British Celanese Ltd., London, und **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, England, *Färben und Bedrucken von Celluloseacetat*. Man verwendet zum Färben Stilbenfarbstoffe, die keine Sulfogruppe enthalten; man kann die Farbstoffe selbst verwenden oder man erzeugt sie auf der Faser, indem man Aminostilben auf der Faser diazotiert u. mit Entwicklern kuppelt; man behandelt z. B. Celluloseacetatseide mit einer Dispersion von *Diaminostilben* u. diazotiert, nach dem Entwickeln mit Phenol erhält man goldfarbene, mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon rote, mit Diäthylanilin rote, mit m-Phenylendiamin rötlichbraune, mit α -Naphthylamin rötlichbraune, mit β -Naphthol oder Resorcin rötlichviolette, mit β -Oxynaphthoesäure schwarze Färbungen. Beim Färben von gemischten Geweben mit den unsulfonierten Stilbenfarbstoffen wird nur die Celluloseacetatseide angefärbt, weil die nicht sulfonierten Stilbenfarbstoffe keine oder nur geringe Verwandtschaft zu anderen Fasern hat. Der Disazofarbstoff aus diazotiertem Diaminostilben u. m-Toluidin färbt Celluloseacetatseide lebhaft goldgelb; der aus Diaminostilben u. α -Naphthylamin rot, der aus Diaminostilben u. Phenol gelb, der Monoazofarbstoff aus Diaminostilben u. 1 Mol. m-Phenylendiamin gelb. (E. P. 253 978 vom 18/3. 1925, ausg. 22/7. 1926.) FRANZ.

P. Spence & Sons, Limited, Manchester, und **M. C. Lamb**, London, *Färben von Leder*. Man bringt auf das Leder einen *Titaniumtannat* enthaltenden Aufstrich auf. Man trocknet das Titaniumtannat mit einer wss. Lsg. von Tragant, Gummi arabicum, Irisch Moos, der Mischung kann man Mineralfarben, bas. oder öllösliche Farbstoffe usw. zusetzen; das Gemisch kann durch Bürsten oder Spritzen auf das Leder aufgebracht werden. (E. P. 254 350 vom 31/12. 1924, ausg. 29/7. 1926.) FRANZ.

Brüder Böhm, Wien, *Färbeverfahren und Färbeapparat, insbesondere für Hutstumpen*. Die Hutstumpen werden auf entsprechende durchlochte Formen aufgespannt, u. die Farbflotte von unten in tangentialer Richtung in den Apparat eingeführt, hierdurch wird die Farbflotte in kreisender Bewegung von unten nach oben aufsteigend durch den Färbebehälter geführt; man erreicht hierdurch ein gleichmäßiges Durchfärben der Hutstumpen. (Oe. P. 104 114 vom 25/2. 1925, ausg. 10/9. 1926. E. P. 248 359 vom 16/2. 1926. Ausg. veröff. 28/4. 1926. Prior. 25/2. 1925.) FRANZ.

Chemische Fabrik Pott & Co. und **Friedrich Pospiech**, Dresden, *Netzmittel beim Carbonisieren, Färben usw.* Als Netzmittel verwendet man Sulfonsäuren aromat. Verbb. oder ihre Salze mit Ausnahme solcher Stoffe, die gerbende Eigenschaften haben, z. B. das Na-Salz der *Isopropyl-naphthalinsulfonsäure*, man kann gleichzeitig noch KW-stoffe, Alkohole, Ketone usw. verwenden, die Sulfonsäuren sind beständig gegen Säuren. (E. P. 248 814 vom 12/11. 1924, ausg. 8/4. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Herstellung von Monoazofarbstoffen*. Man vereinigt die Diazoverbb. von 2-Amino-4-arylamino-1-aryloxybenzolen, die keine freie OH-, CO₂H- oder SO₃H-Gruppe enthalten, mit 2,3-Oxynaphthoesäurearylidin; die Farbstoffe können in Substanz, auf einem Substrat oder auf der Faser erzeugt werden; man vereinigt z. B. diazotiertes 4-Benzoylamino-2-amino-1-phenoxybenzol in Substanz mit 2,3-Oxynaphthoesäure-5-chlor-2-toluidid; oder man entwickelt die mit einer alkal. Lsg. von 2,3-Oxynaphthoesäure- α -naphthylamid getränkte Baumwolle mit einer Lsg. der Diazoverb. des 4-Benzoylamino-2-amino-1-phenoxybenzol; man erhält scharlachrote Farbstoffe oder Färbungen. Die 4-Aroylamino-2-amino-1-phenoxybenzole erhält man durch Kondensation von 1-Chlor-2-nitro-4-arylamino-1-aryloxybenzol mit

einem Alkalisalz eines Phenols u. darauffolgende Red. des Prod. (E. P. 248 766 vom 5/3. 1926, Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 5/3. 1925. Zus. zu E. P. 231 529; C. 1925. II. 1897.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt die Diazoverbindung der 4-Nitro-2-aminobenzol-1-carbonsäureester für sich, auf der Faser oder in Ggw. eines Substrates mit einem Amid, Aralkylamid oder Arylamid der 2,3-Oxynaphthoesäure; der Farbstoff aus der Diazoverb. des 4-Nitro-2-amino-1-benzoesäuremethylesters u. 2,3-Oxynaphthoesäureanilids liefert blaustichigrote Pigmentfarben, die als Tapetenfarbe verwendet werden können. (E. P. 256 272 vom 3/8. 1926, Auszug veröff. 29/9. 1926. Prior. 1/8. 1925.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Monoazofarbstoffen zum Färben von Celluloseacetatseide*. Man vereinigt die Diazoverb. von nichtsulfoierten arom. Aminen, Anilin, mit 1-(2'-Chlor)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon; man färbt unter Zusatz eines Schutzkolloides, Sulfitecelluloseablauge, man erhält echte gelbe Töne. (E. P. 256 205 vom 14/7. 1926, Auszug veröff. 29/9. 1926. Prior. 1/8. 1925.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von chromhaltigen Farbstoffen*. Man behandelt den Monoazofarbstoff aus der Diazoverb. der 6-Nitro-2-amino-1-phenol-4-sulfonsäure u. β -Naphthol mit chromabgebenden Mitteln; er färbt Wolle aus saurem Bade in echten rötlichschwarzen Tönen. (F. P. 609 937 vom 25/1. 1926, ausg. 26/8. 1926. Schwz. Prior. 16/2. 1925.)

FRANZ.

Eduard Zeidler, Guntramsdorf (Niederösterreich), *Verfahren zur Reservierung von Prudhombres-Anilinschwarz mit Küpenfarbstoffen*. Man druckt die Küpenfarbstoffe mit Anilinschwarz reservierenden Zusätzen auf die unpräparierte Ware, bringt die Küpenfarbstoffe zur vollständigen Verküpfung u. präpariert schließlich die Ware mit Prudhombres-Anilinschwarzflotte; man druckt die Küpenfarbstoffe nach dem Soda-Pottasche-Lauge-Hydrosulfitverfahren mit Zusätzen von Zinkoxyd u. essigsaurem Natrium auf die unpräparierte Ware, bringt die Küpenfarbstoffe im luftfreien Mather-Platt mit feuchtem Dampf zur vollständigen Verküpfung u. präpariert dann die Ware mit der Prudhombres-Anilinschwarzflotte; in der Stammfarbe für das Drucken der Reserven werden die Zusätze an Soda, essigsaurem Natrium u. Pottasche möglichst gering bemessen; der Anilinschwarzflotte kann man p-Phenylendiamin zusetzen; die hiernach erzielten Reserven sind licht- u. waschecht. (Oe. P. 103 622 vom 29/12. 1923, ausg. 25/6. 1926.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Act.-Ges. für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, *Triarylmethanfarbstoffe*. Man kondensiert 1 oder 2 Moll. Tetraalkyl-4,4'-diaminobenzophenon mit 1 Mol. Di-1-naphthyläthylendiamin; die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle oder tannierte Baumwolle in klaren blaviolettönen Tönen, durch Sulfonieren bei niedriger Temp. erhält man einen sauren Wollfarbstoff. Man kondensiert z. B. 2 Moll. Tetramethyl-4,4'-diaminobenzophenon mit 1 Mol. Di-1-naphthyläthylendiamin in Ggw. von Toluol mit Hilfe von POCl_3 . (E. P. 250 576 vom 1/4. 1926, Auszug veröff. 16/6. 1926. Prior. 9/4. 1925. Zus. zu E. P. 249 160; C. 1926. II. 653.)

FRANZ.

Scottish Dyes Limited, John Thomas und Herbert Wilfred Hereward, Carlisle, Cumberland, *Herstellung von Oxyanthrachinonen*. Bei der Herst. von Alizarin durch Verschmelzen mit Alkalien unter Zusatz von oxydierend wirkenden Mitteln verwendet man ein Alkali, das bei einer vorhergehenden Schmelze verwendet wurde. Die beim Verschmelzen eines Anthrachinonderiv. mit Ätznatron erhaltliche Schmelze wird filtriert u. die das nicht in Rk. getretende Alkali enthaltene Mutterlauge kann für eine neue Alkalischmelze verwendet werden. Man kann das Oxyanthrachinon auch in der Weise aus der Schmelze abscheiden, daß man die Schmelze mit W. verd. u. das Oxy-

anthrachinon durch Zusatz von Kalk als Calciumlack fällt; nach dem Filtrieren wird die Alkalilauge auf 20—25% konzentriert u. für eine weitere Schmelze verwendet. 2-Chloranthrachinon wird mit NaOH u. NaClO₃ verschmolzen, nach dem Abkühlen wird durch ein Filtriergewebe aus Monelmetall filtriert, der alizarinhaltige Filterkuchen mit W. gekocht, filtriert u. aus dem Filtrat das Alizarin durch Säuren gefällt; ähnlich verfährt man bei Verwendung der Anthrachinon-2-sulfosäure. Zur Herst. von *Anthrapurpurin* (1,2,7-Trioxyanthrachinon) u. *Flavopurpurin* (1,2,6-Trioxyanthrachinon) erhitzt man Anthrachinondisulfosäure mit NaOH u. NaNO₃, nach dem Filtrieren wird in der genannten Weise aufgearbeitet; man erspart bei dieser Arbeitsweise Alkali u. Säure. (E. P. 246 529 vom 22/10. 1924, ausg. 25/2. 1926. F. P. 591 489 vom 9/1. 1925, ausg. 4/7. 1925. E. Prior. 18/4. 1924. Schwz. P. 115 113 vom 19/1. 1925, ausg. 1/6. 1926. E. Prior. 18/2. 1924.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen zum Färben von Wolle oder Celluloseacetatseide*. Man kondensiert Aminoanthrachinone oder seine Substitutionsprodd. mit einer Halogenpropionsäure, zweckmäßig in Ggw. eines Verdünnungsmittels u. eines säurebindenden Stoffes oder man kondensiert Halogenanthrachinone mit Alanin. 2-Aminoanthrachinon, 1,4-Diaminoanthrachinon, 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon werden mit β -Chlorpropionsäure entweder für sich oder in Ggw. von Diäthylanilin u. Chlorbenzol oder von Pyridin u. Solventnaphtha kondensiert; die erhaltenen *Anthrachinonyllalamine* färben Wolle u. Celluloseacetatseide, sie dienen ferner zur Herst. von anderen Farbstoffen. (E. P. 246 840 vom 26/1. 1926, Auszug veröff. 31/3. 1926. Prior. 31/1. 1925.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Anthrachinonazinfarbstoffen*. Man behandelt 1-Halogen-2-aminoanthrachinon-3-carbonsäure mit einem halogenwasserstoffbindenden Mittel u. reinigt den erhaltenen Rohfarbstoff in der üblichen Weise. Man erhitzt 1-Brom-2-aminoanthrachinon-3-carbonsäure in Nitrobenzol mit Na-Acetat u. Kupferchlorid. (E. P. 249 099 vom 26/2. 1926, Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 10/3. 1925. Zus. zu E. P. 231 555; C. 1925. II. 2570.) FR.

H. T. Bucherer, München, Deutschland, *Herstellung von Azinfarbstoffen*. Man erhitzt arom. Nitroverb. mit arom. Aminoverb. im Verhältnis von 1:2 mit konz. H₂SO₄; die Nitro- u. die Aminoverb. können Anthrachinonderiv. sein; man vermischt 1 Mol. Nitrobenzol mit 2 Moll. Anilin u. gibt langsam konz. H₂SO₄ unter Erwärmen zu, man erhält einen schwarzen Farbstoff; ähnliche Farbstoffe erhält man durch Behandeln von 2 Moll. 1- oder 2-Aminoanthrachinon mit 1 Mol. Nitrobenzol, 1 Mol. 1,5- oder 2,6-Diaminoanthrachinon mit einem Mol. Nitrobenzol, oder ein Mol. Dinitroanthrachinon entweder mit 2 Moll. Diaminoanthrachinon oder 4 Moll. Anilin, oder 1- oder 2-Aminoanthrachinon. (E. P. 252 745 vom 31/5. 1926, Auszug veröff. 5/8. 1926. Prior. 29/5. 1925.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Herstellung von 5,5',6,6'-Tetrahalogen-4,4'-dimethylthioindigofarbstoffen*. 6,6'-Dihalogen-4,4'-dimethylthioindigo wird in der üblichen Weise halogeniert; die erhaltenen Küpenfarbstoffe liefern auf Baumwolle bäuchechte rötlichviolette Färbungen. Man behandelt z. B. 6,6'-Dichlor-4,4'-dimethylthioindigo in Chlorsulfonsäure oder Nitrobenzol mit Brom oder mit Chlor in Chlorsulfonsäure in Ggw. eines Katalysators, wie Jod. (E. P. 254 340 vom 28/6. 1926, Auszug veröff. 1/9. 1926. Prior. vom 27/6. 1925.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Feste Küpenfarbstoffpräparate*. Man vermischt einem Küpenfarbstoff mit einem nichtkaust. Alkali, wie Alkalicarbonate, -borate, -phosphate, einem Hydrosulfit u. einem verteilend wirkenden Stoff, wie Türkischrotöl, Sulfitecelluloseablauge; man vermischt den Küpenfarbstoff zunächst mit dem verteilend wirkenden Mittel u. dem nichtätzenden Alkali,

verdampft zur Trockne, pulverisiert u. vermischt dann mit Hydrosulfit; die Präparate eignen sich besonders zum Färben von Wolle. (E. P. 250 251 vom 31/3. 1926, Auszug veröff. 12/6. 1926. Prior. 2/4. 1925.)

FRANZ.

XV. Gärungsgewerbe.

Paul Fickeler, *Die alkoholischen Getränke der Asiaten*. Kurze, zusammenfassende Darst. (Allg. Brauer- u. Hopfentztg. 66. 1509—10. München.) RÜHLE.

W. Windisch, *Die Beziehungen zwischen anaerobem und aerobem Zuckerabbau, die Pasteur-Haehn-Meyerhofsche Theorie*. Vf. erörtert diese Frage eingehend an Hand der im Schrifttum hierüber niedergelegten Unterss. Die Darlegungen führen zu einer Bestätigung der alten Pasteurschen Anschauungen hierüber. Es gibt danach einen nur anoxybiont. Spaltstoffwechsel, der Energie liefert; tritt O₂ hinzu, so bleibt zwar der Spaltstoffwechsel bestehen, aber er nimmt (wahrscheinlich) an Umfang ab, wird durch den aeroben Umsatz überdeckt u. verliert als solcher seine energet. Bedeutung; er wird umgeschaltet, Gärung geht in Atmung über. (Wehschr. f. Brauerei 43. 383 bis 386. 397—400.) RÜHLE.

J. Olberg, *Die Wurzelkeimkrankheit des Grünmalzes*. Diese seltener zu beobachtende Infektion der Gerste tritt bei stark dumpfiger bis braunspitziger Gerste auf, die z. B. feucht geerntet u. bis zum Dreschen zu lange u. dicht aufgestapelt lag. Man schützt zweifelhafte Gersten vor dieser Krankheit, indem man sie sofort bei 31° austrocknet, oder indem man die Gerste täglich luftig umsticht oder desinfiziert (Kalkwasser). Zur Feststellung der Krankheit genügt bereits eine starke Lupe. (Allg. Brauer- u. Hopfentztg. 66. 1503.) RÜHLE.

E. Lühder, *Ist die Abscheidung des Fuselöles bei der Herstellung von hochprozentigem Spiritus aus fütterungstechnischen Gründen notwendig?* Die Frage ist noch nicht gel.; bei zeitweiliger Anreicherung des Fuselöles in der Schlempe besteht die Gefahr der Erkrankung. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 49. 286.) RÜHLE.

H. Lüers und **A. Schmal**, *Einfluß der Beschaffenheit und Form der Gärbottiche auf den Vergärungsgrad*. Rauhe Oberflächenbeschaffenheit der Gärbottiche wirkt auslösend auf die CO₂ der damit übersättigten Gärlsg. u. damit fördernd auf die Gärung, da die CO₂ hemmend auf den Gärvorgang wirkt. Demnach fanden Vff. auch, in Übereinstimmung mit FREUNDLICH u. EMSLANDER (Ztschr. f. physik. Ch. 49. 326) bei hölzernen Gärbottichen den höchsten, bei gläsernen den geringsten Vergärungsgrad; Al liegt in der Mitte, Email nähert sich dem Glase. Die Form der Gefäße hat keinen nennenswerten Einfluß. (Allg. Brauer- u. Hopfentztg. 66. 1313. München.) RÜHLE.

E. Huber, *Bier und Bierbereitung bei den Völkern der Urzeit*. (Vgl. S. 2237.) Darst. an Hand von Abbildungen der Bedeutung, die das Bier für den Totenkult bei den alten Ägyptern hat, u. der Technik der ägypt. Bierbrauerei. (Allg. Brauer- u. Hopfentztg. 66. 1375—78. 1446—49. 1577—80. Berlin.) RÜHLE.

A. Schmal, *Entcarbonisierung von Brauwasser*. Es wird an Hand einer Abbildung die von der Wasserreinigungsbau-G. m. b. H. in Breslau gelieferte Anlage zur Entcarbonisierung von Brauwasser (System NIKOLAI) nach Einrichtung u. Handhabung besprochen. Die Anlage arbeitet ohne Unterbrechung u. erfüllt die an sie gestellten Anforderungen, hinsichtlich Einfachheit u. Leichtigkeit der Bedienung u. völliger Zuverlässigkeit, in jeder Beziehung. (Wehschr. f. Brauerei 43. 472—74. München.) RÜHLE.

J. H. Irish, *Verwertung von Granatäpfeln*. Beschreibung der Herst. von Saft u. alkoholfreien Getränken aus den Früchten. (Fruit Products Journ. and Amer. Vinegar Ind. 6. Nr. 1. 11—14. California, Univ.) GROSZFELD.

A. Jodlbauer, *Ein Beitrag zur Aciditätsfrage unter besonderer Berücksichtigung der Wasserstoffionenkonzentration und der Methoden zu ihrer Bestimmung*. Es werden an Hand von Abbildungen nach Einrichtung u. Handhabung die Wasserstoffelektroden

besprochen. (Vgl. S. 2238.) (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 54. 222 bis 225. 240—43.) RÜHLE.

F. Ducháček und **V. L. Žila**, *Beitrag zur Normalisation der Malzanalyse*. Die Unterss. hatten den Zweck, festzustellen, ob auch mit Laboratoriumseinrichtungen, die nicht durchaus denen der Bonner Vereinbarung aus 1914 entsprechen, richtige analyt. Ergebnisse zu erzielen seien u. in welcher Richtung die Vereinbarung über die Unterss. des *Malzeq* etwa noch auszubauen sei. Die Ergebnisse der Unterss. werden eingehend erörtert. (Wehschr. f. Brauerei 43. 455—60. 467—72. Brünn.) RÜHLE.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Maximilian Pflücke, *Franz Goldschmidt*. Nekrolog auf den am 23. September verstorbenen Seifenfachmann. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 46. 625—27. Neubabelsberg.) PFLÜCKE.

Kehren, *Die Oleine in der Textilindustrie*. Unter Mitarbeit von **Marta Vater**. Angaben über Kerzen-, Destillat-, Saponifikat-, Tran- u. Wollfettoleine, die Verwendung von Schmalzmitteln, Nekal u. Leonil N, der Duronkörper, der Fettsäureester u. von Mineralölen. Besprechung von Oleinersatz, wie Pfau-, Hammoniadestillat- u. Sternolein. Best. des Gehaltes an fetten Fettsäuren, des Erstarrungspunktes, der D. des Flamm- u. Brennpunktes, des Aschengehaltes u. der Schaumzahl. An Vergleichstabellen wird gezeigt, daß die heutigen deutschen Oleine, soweit sie von zuverlässigen Firmen stammen, in Qualität u. Brauchbarkeit den ausländischen völlig gleichwertig sind. Weiter wird die Gefahr der Selbstentzündung von mit Olein behandeltem Fasermaterial u. der zu ihrer Prüfung dienenden App. von **Mackey** unter Angabe von Prüfungsergebnissen besprochen. Verss. zeigen, daß aus der J-Zahl nicht auf die Feuergefährlichkeit geschlossen werden kann. Prüfung der Mineralöle mit dem Mackey-app. ergab keine Feuergefährlichkeit. Im Anschluß an ihre Verss. u. die theoret. Erörterungen besprechen Vf. noch einige charakterist. Beispiele aus der Praxis. (Melliands Textilber. 7. 349—53. 441—44. 525—27. 619—30. 699. 783—84. 857—58. M.-Gladbach.) BRAUNS.

—, *Auslandsöleine?* Durch die Veröffentlichung von **KEHREN** u. **VATER** (vgl. vorst. Ref.) ist der strikte Nachweis dafür erbracht, daß die in Deutschland erzeugten Öleine, sofern sie nur eben diesen Namen verdienen, den ausländischen Öleinen in jeder Beziehung ebenbürtig sind. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 46. 305—06.) HELL.

Gustav Hall, Berlin, *Herstellung eines nicht mehr gelatinierenden Holzölproduktes*, dad. gek., daß rohes Holzöl in geeigneten App. ohne oder mit geeigneten Katalysatoren zunächst bei einer unter 200° liegenden Temp. zum Gelatinieren gebracht, sodann bei einer über den Polymerisationspunkt, mindestens über 250°, aber unter 300° liegenden Temp. wieder verflüssigt wird, um dann als solches oder mit Kopal, Harzen oder Ölen zu Lacken verarbeitet zu werden. (D. R. P. 434 202 Kl. 22h vom 12/10. 1921, ausg. 24/9. 1926.) THIEL.

L. J. Simon, **A. Simon** und **Simon Bros. (Engineers), Ltd.**, London, *Gewinnung von Ölen, Fetten, Wachsen usw.* Das zu entfettende Ausgangsmaterial wird in Körbe gefüllt, welche sich um eine hohle Achse drehen. In diesen sich beständig drehenden Körben wird dann das Material durch geschlossene Behälter geführt, in denen es einer Vor-, Haupt- u. Nachbehandlung mit einem Fettlösungsmittel unterworfen wird. Letzteres wird dann durch Dampf, welcher durch die hohle Achse der Körbe zugeführt wird, aus dem Material ausgetrieben, wobei die Körbe mit hoher Geschwindigkeit rotieren. (E. P. 255 923 vom 20/4. 1925, ausg. 26/8. 1926.)

Harry Yudowitch gen. **Harry Amos Newton**, New York, *Speisefett*, welches aus einer homogenen Mischung von vegetabil. Fetten mit Zwiebeln besteht, welche denselben Fetten braun gebraten sind. Das Prod. soll die charakterist. Eig.



schaften u. den Geschmack u. Geruch des Hühnerfettes besitzen. (A. P. 1 601 229 vom 16/2. 1923, ausg. 28/9. 1926.) OELKER.

M. J. Aische, Buglawton, Congleton, Chesirc, *Herstellung von Seifen*. Fette, Öle, Wachse, Harze u. ihre sulfonierten, hydrierten, halogenierten, oxydierten usw. Verbb. werden in Ggw. von H₂ oder H₂ entwickelnden Stoffen, wie Metallhydriden, Alkalimetallen usw. u. evtl. unter Mitverwendung von Katalysatoren versieft. Das Verf. kann mit oder ohne Druck u. unter Mitwrkg. eines elektr. Stromes, aktiver Strahlen usw., ausgeführt werden. (E. P. 255 508 vom 17/3. 1925, ausg. 19/8. 1926.) OELKER.

J. M. Lehmann, Dresden, *Vorrichtung zum Einfüllen und Nachdrücken von Masse, beispielsweise flüssiger Seife, in eine Plattenkühlmaschine* mit Hilfe eines Kolbens oder einer Platte, dad. gek., daß der Kolben oder die Platte einem zusätzlichen Druck, z. B. durch eine Spindel, unterworfen werden. (D. R. P. 435 144 Kl. 23f vom 11/9. 1924, ausg. 12/10. 1926.) OELKER.

A. H. Baily und **J. N. Kirby**, London, *Seifenpräparate*, welche dadurch erhalten werden, daß man Alkalilsgg. von Proteinen, z. B. Caseinlsgg. mit fl., weichen oder harten Seifen vereinigt. Um trockne Seifen zu erhalten, kann man den Präparaten Natron, Glaubersalz o. dgl. beimischen. Auch Petroleum u. Formalin können zugesetzt werden. (E. P. 256 362 vom 6/6. 1925, ausg. 2/9. 1926.) OELKER.

R. Hirsch, Frankreich (Seine), *Waschmittel*, welches aus gewöhnlicher Waschseife mit einem Zusatz von Terpentin u. Borax besteht. Evtl. kann dem Mittel auch Bzn. oder Petroleum zugesetzt werden. (F. P. 610 537 vom 3/2. 1926, ausg. 7/9. 1926. Rum. Prior. 10/8. 1925.) OELKER.

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

W. Schmid, *Hadernbleiche*. Vorbehandlung der Hadern u. Bleichen mit Ca(OCl)₂ ist beschrieben. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 598—99.) SÜVERN.

L. Rys, Eichmann & Co., *Über das Bleichen von Sulfitzellstoff*. (Vgl. S. 1912 u. 2130.) Vff. untersuchen den Einfluß des *Chlorats*, das sie nach ihrer früher beschriebenen Methode bestimmen, auf die Bleichung u. finden im Gegensatz zu SCHWALBE u. WENZL (Papierfabr. 20. 1625; C. 1923. II. 641), daß die *Chlorate* an der Bleichrk. nicht teilnehmen, sie üben auch keinen sichtbaren Einfluß auf das chem. Gleichgewicht während des Bleichvorgangs aus. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 625—27. Arnau, Böhmen.) BRAUNS.

Paul Ernst Altmann, *Metallpapiere*. Vorschriften zur Herst. von Metallpapieren mit aufgelegtem Blattmetall, mit aufgestrichenem Bronzepulver u. mit galvan. niedergeschlagenen Metallen werden gegeben. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 630—31.) BRAUNS.

K. M. Thorsen, *Wärmeprobleme in der Sulfatzellstoffabrik*. (Auszug aus Paper Trade Journ. 54. 62.) Besprechung des S-S-Systems, seiner Wärmeverteilung, der Wärmebilanz eines Vierfachverdampfers einer Sulfatzellstoffabrik alten Typs u. einer nach dem S-S-System u. des Sprühverf. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 627—30.) BRAUNS.

Carl Kullgren, *Die Natriumhydroxydadsorption der Sulfatcellulose in Natronlauge und Schwarzlauge*. (Mit **Herbert Nylöf**.) Besonders die Adsorption in Schwarzlauge ist von techn. Interesse, denn auf diesem Phänomen beruhen zum großen Teile die durch die notwendigerweise unvollständige Auswaschung der Cellulosemasse in den Diffuseuren verursachten Alkaliverluste. — Die Bestst. wurden nach der indirekten Methode gemacht, entweder durch Titration oder durch Messung der elektr. Leit-

fähigkeit der Lsg. vor u. nach der Adsorption; nur letzteres Verf. kann bei der Schwarzlaugung angewandt werden. Beim Studium der Brauchbarkeit der indirekten Methode für diesen Fall ergab sich, daß unter besonderen Vorsichtsmaßregeln die Titrationsmethode sehr exakte Resultate gibt; ferner wurde die Wrkg. des Schüttelns, wechselnder Temp. u. Konz. u. der Zugabe eines Salzes untersucht, wobei sich zeigte, daß speziell Na-Salze in hohem Maße die Adsorption von NaOH in Schwarzlaugung beeinflussen. — Es wurde eine annähernde Berechnung der Alkaliverluste in den Diffuseuren — soweit sie auf Adsorption beruhen — auf Grund der Resultate der Unters. der Schwarzlaugung gemacht. Dieser Verlust hängt natürlich teilweise von der Intensität des Waschens u. teilweise von der in der Lsg. vorhandenen NaOH-Menge ab, überschreitet jedoch wahrscheinlich nicht 4,5 kg NaOH (entspr. 8 kg Na₂SO₄) auf eine Tonne Papiermasse. (Ingeniörs Vetenskaps Akademiens Handlingar 1925. No. 45. 20 Seiten Sep. Stockholm, Techn. Hochsch.) W. WOLFF.

J. Obrist und O. Manfred, *Zur Frage der Wertbestimmung von Caseinkunsthorn*. Vff. haben die Leistungsfähigkeit u. die Anwendbarkeit des von HAUPT u. WÄCHTLER (Kunststoffe 15. 129; C. 1925. II. 2329) angegebenen opt. Unters.-Verf. auf Kunsthornplatten geprüft. Die opt. Erscheinungen im parallelen polarisierten Licht stehen im Einklang mit den Unters. QUINKES (Ann. der Physik 15. 1; C. 1904. II. 1183) über die Doppelbrechung bei Quellen u. Schrumpfen von Gallerten. Die Erscheinung der accidentellen Doppelbrechung bei Kunsthornstäben u. -platten wird an einigen Lichtbildern erläutert u. mit den elast. Daten verglichen. Die opt. Prüfung bietet keinen Anhalt für den Homogenitätsgrad eines Kunsthornprod. u. kommt für die Wertbest. nicht in Frage. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1293—1300. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.) JUNG.

Graesser-Monsanto Chemical Works, Ltd., Ruabon, Denbigshire, und H. Maxwell-Lefroy, London, *Imprägnieren von Gewebe, Pelzen, Leder, Holz*. Man imprägniert die Faser mit einer 5%ig. Lsg. von Tri- oder Hexachlornaphthalin in Bzl.; man kann auch eine Emulsion von Mono- u. Trichlornaphthalin in W. u. Ammoniumoleat oder eine seifenhaltige Lsg. von Dichlornaphthalin verwenden, die so behandelten Faserstoffe sind mottensicher. Zum Imprägnieren von Holz, insbesondere Telegraphenstangen, trocknet man das Holz nach der üblichen Imprägnierung mit ZnCl₂ im Vakuum u. imprägniert dann mit einer Lsg. von Trichlornaphthalin in Creosot, oder man verwendet eine Mischung aus schwerem Brennöl, p-Dichlorbenzol u. Hexachlornaphthalin oder eine Mischung der höher chlorierten Naphthaline mit oder ohne Zusatz von Creosot. (E. P. 253 993 vom 24/3. 1925, ausg. 22/7. 1926.) FRANZ.

S. Colomer, Barcelona, Spanien, *Schützen von Gewebe gegen chemische Einflüsse*. Gewebe oder Säcke aus Jute, Hanf oder anderen pflanzlichen Fasern werden zum Schutz gegen saure Stoffe mit Schmierölen, denen geringe Mengen Teeröle oder schwere Mineralöle zugesetzt sein können, imprägniert. (E. P. 256 087 vom 23/10. 1925, ausg. 26/8. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Schützen von Wolle gegen die Schädigungen durch Bakterien*. Man behandelt Wolle mit Lsgg. von alkylierten Naphthalinsulfonsäuren; man behandelt gewaschene Wolle bei etwa 50° mit einer Lsg. von Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, hierauf wird gespült. (E. P. 256 273 vom 3/8. 1926, Auszug veröff. 29/9. 1926. Prior. 3/8. 1925.) FRANZ.

George Edward Farragut, Pawtucket, Rhode Island, V. St. A., *Verzieren von Gewebe*. Man bringt auf das Gewebe in bestimmten Abständen Phenolformaldehyd-kondensationsprodd. in fl. u. plast. Zustände auf, auf diese Ablagerungen streut man pulverisiertes Glas, Bronzepulver o. dgl. u. führt dann das Phenolformaldehyd-

kondensationsprod. in den unl., harten u. unschmelzbaren Zustand über. (E. P. 247 282 vom 11/11. 1924, ausg. 11/3. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verbesserung der verfälschenden Eigenschaften von Haaren*. Haare von Kaninchen- oder Hasenfellen werden mit Metallsalzslsgg., mit Ausnahme von Quecksilbersalzslsgg., unter Zusatz eines Netzmittels behandelt. Als Netzmittel kann man die Sulfonsäuren hochmolekularer Naphthalinderiv. verwenden, z. B. die unter den Namen Leonil, Nekal, Neopermin im Handel befindlichen Prodd. Man bürstet die Felle mit einer Lsg. von Wismutnitrat u. Leonil S in der üblichen Weise. (E. P. 250 575 vom 1/4. 1926, Auszug veröff. 16/6. 1926. Prior. 9/4. 1925.) FRANZ.

J. C. Leech, Thornton Heath, Surrey, *Linoleum*. Die Korkkleinölmischung wird auf die mit Bitumen getränkte Unterlage durch zwei Walzen aufgetragen, von denen die obere erhitzt wird, während die untere kalt bleibt; die Korkmischung besteht aus 10 Teilen eines Gemisches von Leinöl mit einer Lsg. eines Harzsäureesters in Terpentinöl u. Kaurigummi u. 90 Teilen einer Mischung von Korkpulver, Holzmehl, Kreide u. Ocker. (E. P. 248 058 vom 25/11. 1924, ausg. 25/3. 1926.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

E. Parrish, *Die Geschichte und Zusammensetzung des Tieftemperaturteers*. Eine ausführliche Zusammenstellung der in der Literatur seit 1904 mitgeteilten Tatsachen über Entstehung u. Eigenschaften des Tieftemperaturteers. (Fuel 5. 436—65.) BÖRNST.

M. U. Schoop, *Über das Metallisieren von Gasometern*. Die Spritzverzinkung von Gasbehältern gestattet eine Rostgarantie von 15 Jahren. Vf. beschreibt die Ausführung an einem Gasbehälter in Zürich mittels der neuen Metallisatorpistole HG, Infolge des starken Gegendrucks der Preßluft kann die Arbeit ohne jede Entzündungsgefahr am gefüllten Behälter auch beim Vorhandensein undichter Stellen ausgeführt werden. (Monats-Bulletin Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. 6. 274—77. Zürich.) WFM.

H. T. Tenen, *Nebenprodukte bei der Gasindustrie*. Bespricht die wirtschaftlichen Verhältnisse der Gas- u. Koksofenebenprodd. (Chemicals 26. No. 13. 11—13.) BÖRNST.

A. Sauermann, *Der Einfluß der veränderlichen Zusammensetzung des Kokereigas auf seine wirtschaftliche Verbrennung*. Es wird gezeigt, daß das Kokereigas, das einen wichtigen Brennstoff für die Industrie darstellt, aus Gründen, die in der Natur der Sache liegen, in Zus. u. Verbrennungseigenschaften stark schwankt. Aus einer größeren Anzahl von Analysen werden die Verbrennungswerte der betreffenden Gase abgeleitet. Der Heizwert eignet sich nicht als Maßstab für Verbrennungstemp., Raumgewicht oder CO₂-Gehalt, aber für Luftbedarf u. Abgasmenge. Aus dem CO₂-Gehalt der Abgase ergibt sich kein sicheres Urteil über den Luftüberschuß. Eine gute Druckregelung ist für wirtschaftliche Ausnutzung erforderlich. Wenn ein bestimmtes Verhältnis zwischen Gasmenge u. Luftquerschnitt am Brenner eingehalten wird, so ändert der Luftüberschuß sich mit der Gaszus., aber höchstens nur so viel, wie einer Druckänderung von etwa 25 mm W.-Säule entspricht. Beim Vergleich der Verhältnisse bei Gasen gleichen Heizwerts u. solchen gleichen Raumgewichts zeigen letztere Vorzüge vor ersteren. Gase gleichen Heizwerts können verhältnismäßig abweichende Erscheinungen zeigen. Daher genügt es nicht, allein auf den Heizwert zu achten, es müssen auch Raumgewicht u. CO₂-Gehalt gleichmäßig gehalten werden. (Glückauf 62. 1333—40. Essen.) BÖRNSTEIN.

Konrad Arnemann, *Die Vergasung von deutscher Braunkohle*. Vf. bespricht die Vorbedingungen für vorteilhafte Arbeit des Braunkohlengenerators: Die Entschwammungsvor. (Fräserrost), richtige Ausbildung der Feuerzone, kontinuierlich wirkende Beschickungsvor. (Füllschacht), Vorkehrungen gegen Verschlackung der Asche (richtiges Dampfdruckgemisch, Wassermantel), die mit Rohbraunkohle oder mit Briketts erreich-

baren Wirkungsgrade, Vergasung zur Erzeugung von Urteer u. die Ergebnisse der Abnahmeverss. an der Zentralgeneratoranlage für Braunkohlenbriketts des Gaswerks in Lichtenberg bei Berlin. (Braunkohle 25. 641—46. 668—72. 686—92. Halle a. S.)

BÖRNSTEIN.

Constantin Redzich, *Das Öl und seine Verbrennung*. Vf. erörtert den Verbrennungsvorgang im Ölmotor u. leitet Formeln zur Berechnung des indizierten therm. Wirkungsgrades u. der Leistungen einer Maschine ab. (Apparatebau 38. 231—33. Frankfurt a. M.)

JUNG.

Fr. Sassi, *Über den Begriff der Zähigkeit von Schmierölen*. Die zur Umschreibung der Zähfl. von Ölen in Gebrauch befindlichen Ausdrücke: *Englergrade*, *Redwoodsekunden*, *Sayboltsekunden*, *Schubmodul*, *Zähigkeitsfaktor*, *spez. Zähigkeit*, *absolute Zähigkeit* u. *Zähigkeitszahl* werden erklärt, u. ihr Zusammenhang wird an Hand von Formeln erläutert. Ein durchgerechnetes Beispiel zeigt, daß die Umrechnung der Angaben eines Viscosimeters in das physikal. oder techn. Maßsystem heute noch nicht einwandfrei ist. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 70. 1389—92. AEG. Berlin.)

REINER.

J. Dautrebande, *Die Verkohlung und die Destillation des Holzes*. (Chaleur et Ind. 7. 381—83.)

BÖRNSTEIN.

W. Melzer, *Beitrag zur Schnellbestimmung des Schwefels in der Steinkohle nach H. Bahr und W. v. d. Heide*. Die bei der Ausführung der Methode beobachteten Ungenauigkeiten beruhen auf der B. ungesätt. Verb., die die J-Titration behindern. Durch Verwendung von gereinigtem, krystallwasserhaltigem BaO₂ wurden genaue Zahlen erhalten. (Brennstoffchemie 7. 313—14. Bremen.)

BÖRNSTEIN.

Karl Patteisky, *Zur Kenntnis des Blähgrades backender Kohlen mit besonderer Berücksichtigung der geologischen und tektonischen Lagerungsverhältnisse*. Vf. verfißt im Gegensatz zu DOLCHS Ausführungen (vgl. S. 957) die Anschauung, daß der Blähgrad u. alle anderen Eigenschaften einer Kohle von ihrer chem. Zus. u. nicht vom geolog. Alter abhängen; die chem. Zus. wieder werde durch die Natur des Ursprungsstoffs u. die tekton. Lage bestimmt. (Brennstoffchemie 7. 315—16. Schles.-Ostrau.)

BÖRNSTEIN.

M. Dolch, *Stellungnahme zu den vorstehenden Ausführungen*. Vorläufige Erwiderung an PATTEISKY. (Vgl. vorst. Ref.) (Brennstoffchemie 7. 316.)

BÖRNSTEIN.

F. Jacobsohn, *Modifikation der Höchster Anthracen-Bestimmungsmethode*. (Brennstoffchemie 7. 311—13. — C. 1926. II. 1306.)

BÖRNSTEIN.

—, *Ölkontrollapparat nach Baader*. Der App. (Hersteller: STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf 39, Hamburg 24, Stuttgart u. Braunschweig) gestattet die Prüfung auf: Feuchtigkeit, mechan. Verunreinigungen, chem. Ausscheidungen (Schlamm), Rk. des wss. Auszugs, Normalbenzinunl. Anteile, Ölkohle (qualitativ), Säurezahl u. H₂SO₄-Rk. (auch quantitativ). Die Gerätschaften sind in einem tragbaren Holzkasten untergebracht. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. Nr. 40. Chem. App. u. Maschinenwesen. 22.)

JUNG.

Hugo Kiemstedt, *Ein neuer Apparat für die Wasserdampfdestillation zur Untersuchung von Ölen, insbesondere von Motorschmierölen auf die Menge der von ihnen aufgenommenen Kraftstoffanteile*. Beschreibung eines handlichen App. für Ausführung der angegebenen Spezialunters. (Brennstoffchemie 7. 309—11. Wissenschaftl.-techn. Abt. des Benzol-Verbandes.)

BÖRNSTEIN.

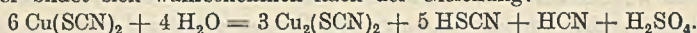
Friedrich Bergius, Heidelberg, *Gewinnung von Hydriergas für die Hydrierung von Kohle und Kohlenwasserstoffen aus Methan und Wasserstoff enthaltenden Gasen*, 1. dad. gek., daß die Rohgase nacheinander bei verschiedenen Tempp. einer Behandlung mit Wasserdampf unterworfen werden, u. daß bei der Rk. entstandene CO₂ vor oder nach Verwendung des gewonnenen Hydrierungsgases entfernt wird. — 2. dad. gek., daß die Hydrierungsgase nur teilweise dem Regenerierungsprozeß unterworfen werden. — 3. dad. gek., daß die Behandlung der Gase bei niedrigerer Temp. so geregelt wird,

daß ein gewisser CO-Gehalt im regenerierten Gas erhalten bleibt. (D. R. P. 435 588 Kl. 12i vom 19/12. 1924, ausg. 13/10. 1926.) KAUSCH.

Georges Meunier, Frankreich, *Rationeller und methodischer Abbau von Cellulosearten*. Die Cellulosearten, wie Holz oder Stroh, werden in der Hitze bis zu einem Grade aufgeschlossen, wie dies mit großen Mengen Mineralsäuren (HCl, H₂SO₄) in der Kälte geschieht. Man verwendet hierzu Wasserdampf, gegebenenfalls gemischt mit anderen Dämpfen oder Gasen, ferner saure, neutrale Lsgg. u. gegebenenfalls Oxydations- bzw. Reduktionsmittel u. gewinnt die gasförmigen Prodd., neben Lignin, Essigsäure, Ameisensäure, Furfurol, Methylalkohol, Aceton u. vergärbarem Zucker. (F. P. 609 191 vom 28/11. 1925, ausg. 10/8. 1926.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

A. Lumière, L. Lumière und A. Seyewetz, *Über den Chemismus des Beizens der Silberbilder durch Kupferrhodanid*. Nach CHRISTENSEN (Photogr. Korrespondenz 1919. 274) werden Silberbilder durch eine Lsg. von 4% CuSO₄, 6% Kaliumcitrat, 2% KSCN u. 3% HCOOH gebeizt, wobei sich in der Lsg. ein weißer Nd. bildet. Die Silberbilder werden durch diese Behandlung ausgebleicht u. können bas. Farbstoffe, die die Gelatine nicht anfärben, festhalten. Vff. stellen fest, daß der Nd. aus Cu₂(SCN)₂ besteht; er bildet sich wahrscheinlich nach der Gleichung:



Der bei dem Beizprozeß wirksame Stoff ist Cu(SCN)₂. Es genügt für den Prozeß eine reine wss. Lsg. von Cu(SCN)₂. Die Rolle des Citrats u. der Essigsäure besteht lediglich in der Erhöhung der Löslichkeit des Cu(SCN)₂. Der Beizprozeß scheint sich nach der Gleichung Cu(SCN)₂ + Ag₂ = Cu₂(SCN)₂ + 2 AgSCN zu vollziehen. Das gebeizte Bild besteht wahrscheinlich aus zahlreichen, verschiedenen Komplexsalzen aus Ag- u. Cu-Rhodaniden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1246—49.) LE.

A. Steigmann, *Hemmung und Katalysierung photographischer Vorgänge*. Für die Deutung der Farbstoffdesensibilisierung bevorzugt Vf. die Oxydationstheorie von LÜPPO-CRAMER u. weist auf die Möglichkeit hin, durch die Desensibilisation photograph. Platten sehr kleine Stoffmengen, z. B. 0,005 mg HgCl₂ in 100 ccm H₂O, noch bequem nachweisen zu können. (Chem.-Ztg. 50. 672—73.) KELLERMANN.

H. Arens und J. Eggert, *Über Dunkelkammerbeleuchtung unter besonderer Berücksichtigung der psychologischen Empfindlichkeit des menschlichen Auges*. Entgegen der bisherigen Ansicht wird festgestellt, daß die Sicherheit einer Dunkelkammerbeleuchtung nicht nur von der Plattenempfindlichkeit, sondern auch von der spektralen Empfindlichkeit des Auges („der psychologischen Helligkeit“) abhängig ist. Berücksichtigung beider Faktoren ergibt für jede Plattensorte ein Strahlengemisch von optimaler Sicherheit. Für unsensibilisierte Platten empfehlen Vff. eine Beleuchtung von 580 μμ bis 700 μμ mit Maximum bei 620 μμ, die 2,5 bis 25-mal sicherer bzw. heller als die üblichen dunkelroten Lampen ist. Bei orthochromat. Platten liegt das Optimum weiter nach langen Wellen zu. Für panchromat. Platten folgt aus der Berücksichtigung der psycholog. Helligkeit, daß die grüne Beleuchtung nicht in der „Grünlucke“ der Sensibilisation liegt, sondern weiter nach langen Wellen zu, wie empir. schon früher gefunden worden ist. Ferner ergibt sich, daß es eine orange gefärbte Beleuchtung gibt, die unter Umständen sicherer ist, als die grüne. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 24. 229—48.) KELLERMANN.

Waldemar Jenisch, *Zur Kenntnis der Reifung photographischer Silberhaloidemulsionen*. Die Silberkeimtheorie von EDER u. LÜPPO-CRAMER wird gestützt durch Verss., die eine erhöhte Empfindlichkeit von Emulsionen ergaben, wenn man sie vor der üblichen Behandlung mit AgNO₃ mit Metallsolen (Ag, Pt u. besonders Au) versetzte. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 24. 248—56.) KELL.