# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTANDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VOM

VORSTAND DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

VERTRETEN DURCH

PROF. DB. W. MARCKWALD

REDIGIERT VON

DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE UND DR. ERNST BEHRLE

99. JAHRGANG 1928. I



ERSTES QUARTAL. JANUAR BIS MÄRZ SEITE 1—1740

Jnv.-Nr. & 8 1

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN 1928

PRINTED IN GERMANY

THE PERMITS AND PERMITS AND ADDRESS OF THE PERMITS AND ADDRESS.





weigning are to larger your

The selection of

## Chemisches Zentralblatt.

1928 Band I.

Nr. 1.

4. Januar.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

J. F. T. Berliner, Eine unbeachtete Bemerkung von einem unbeachteten Manne. Die Bemerkung, auf die sich die Überschrift bezieht, steht in der 2. Auflage von Dr. John Hills Arbeit "Theophrastus" History of Stones. With an English Version and Notes, etc." London 1774. Sie enthält eine vollständige u. genaue Beschreibung der Darst. u. Eigg. der Fluorwasserstoffsäure u. der mineralog. u. chem. Eigg. des Flußspats. (Science 66 [1927]. 192—93. Washington [D. C.].)

E. Josephy.

Avery A. Ashdown, Marcellin Berthelot. Der auf Grund ausführlicher Literaturstudien erstattete Vortrag des Vf. in der Abteilung "Geschichte der Chemie" der amerikan. chem. Gesellschaft am 9/9. 1927 in Detroit (Michigan) behandelt ausführlich das Leben u. die wissenschaftlichen Arbeiten Berthelots. Der bibliograph. Anhang enthält eine bemerkenswerte Zusammenstellung von neueren u. älteren Veröffentlichungen über Berthelot. (Journ. chem. Education 4 [1927]. 1217—32.) GROSS.

lichungen über BERTHELOT. (Journ. chem. Education 4 [1927]. 1217—32.) GROSS. C. J. Brockman, Der Chemiker Richard Kirwan 1733—1812. Der zurzeit von PRIESTLEY u. CAVENDISH lebende engl. Chemiker KIRWAN hat besonders auf dem Gebiet der chem. Affinitätslehre u. der miteralog. Chemie gearbeitet. Als früherer Anhänger der Phlogistontheorie hat er jedoch schon 1791 die Bedeutung der Lehren von LAVOISIER klar erkannt u. bei der Begründung der chem. Terminologie in England eine bedeutende Rolle gespielt. Auch philosoph. Abhandlungen rühren von ihm her. (Journ. chem. Education 4 [1927]. 1275—82.) GROSSMANN.

William Henry Adolph, Die Begründung einer chemischen Terminologie in China. Im Gegensatz zu Japan hat man in China eine auf den chines. Schriftzeichen begründete chem. Terminologie eingeführt, die sich bereits im Hochschulunterricht bewährt hat. (Journ. chem. Education 4 [1927]. 1233—40.)

GROSSMANN.

E. C. Gilbert und Charles S. Pease, Verbesserter Vorlesungsversuch zur Demonstration der Ionisation und Leitfahigkeit. (Journ. chem. Education 4 [1927]. 1297 bis 1298.)

GROSSMANN.

Stuart R. Brinkley, Rechenprobleme in der allgemeinen Chemie. Es wird die Bedeutung des Unterrichts im ehem. Rechnen hervorgehoben u. an einzelnen Zahlenbeispielen demonstriert. (Journ. chem. Education 4 [1927]. 1283—88.) GROSS. S. K. Tweedy, Die Lösung mathematischer Gleichungen bei chemischen Problemen.

S. K. Tweedy, Die Lösung mathematischer Gleichungen bei chemischen Problemen. Vf. beschreibt das Newtonsche Näherungsverf. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. 824—25. London, Univ.)

E. JOSEPHY.

Heinrich Franck und Hugo Heimann, Zur Chemie des Kalkstickstoffs. II. Das Gleichgewicht der Reaktion  $CaC_2 + N_2 \rightleftharpoons CaCN_2 + C$ . (I. vgl. C. 1926. I. 1120.) Das Dissoziationsgleichgewicht der Rk.  $CaC_2 + N_2 - CaCN_2 + C$  wurde mit reinen Substanzen nach der stat. Methode aufgenommen.  $CaCN_2$  wurde für diese Verss. nach der Gleichung CaO + 2 HCN  $\rightleftharpoons CaCN_2 + CO + H_2$  in bis zu  $99^{\circ}/_{\rm o}$ ig. Reinheit gewonnen.  $CaC_2$  wurde hieraus durch  $N_2$ -Entzug crhalten. Die Druckwerte sind gut reproduzierbar. Sie ordnen sich zu einer Kurve, die in 2 Äste zerfallt. Der erste Ast A stellt die übliche Exponentialfunktion dar. Die Drucke sind in diesem Ast einfach temperaturabhangig innerhalb eines Azotierungsgrades von  $\sim 20-95^{\circ}/_{\rm o}$ . Für diesen Konz.-Bereich gelten folgende  $N_2$ -Druckwerte:  $950^{\circ}-5$  mm,  $1050^{\circ}-26$  mm,  $1100^{\circ}-60$  mm,  $1146^{\circ}-130$  mm. Bei  $1146^{\circ}$  u. mittleren N-Gehalten geht die Druckkurve mit einem scharfen Knick in den geradlinig-flachen Ast B über. Bei hohem N-Geh. des Bodenkörpers liegt der Knickpunkt hoher u. erreicht für reines  $CaCN_2 \sim 1180^{\circ}$ . Dem Knickpunkt in den Druckkurven entspricht ein Haltepunkt in den Abkühlungskurven, so daß der Ast B dem geschmolzenen System zuzuordnen ist. Monovarianz gilt für B nur innerhalb eines Azotierungsgrades von  $\sim 45-60^{\circ}/_{\rm o}$ . Die entsprechenden Druckwerte liegen:  $1150^{\circ}-135$  mm,  $1200^{\circ}-183$  mm,  $1240^{\circ}-220$  mm.  $CaC_2$  u.  $CaCN_2$  sind ineinander l. Die monovarianten Drucke entsprechen einem Bodenkörper X. 1.

bei dem sich  $CaC_2$  u.  $CaCN_2$  im Zustande gegenseitiger Sättigung befinden. Die Wirkung der Azotierzuschläge besteht in einer Herabsetzung des Schmelzpunktes, d. h. des Knickpunktes zwischen A u. B u. somit auch des  $N_2$ -Druckes auf einen Bruchteil des ohne Zuschlag auftretenden Druckes. Bei  $CaF_2$  sinkt z. B. der Knickpunkt von 1146 auf 953°. Die Warmetonung der Rk.  $CaC_2 + N_2 \rightleftharpoons CaCN_2 + C$  wird aus den Druckwerten zu 68400 cal für 1080—1130° errechnet. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 469—75. Berlin, Zentrallab. Bayer. Stickstoffwerke.)

Mototaro Matsui und Kazuo Hayashi, Kaustifizieren der Soda mit Eisenoxyd. X. Thermische Veranderung einer Mischung von Soda und Eisenoxyd in Co. Atmosphäre und die Verwendung der Nernstschen Mikrotorsionswage. (IX. vgl. C. 1927. II. 893.) Es wird der Dissoziationsgrad von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Ggw. von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Gewicht der Mischung 2 mg) durch Erhitzen während 10 Min. im elektr. Ofen (Abbildung) in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre u. rasche Wagung — wegen des Einflusses der Feuchtigkeit ohne die Probe herauszunehmen - auf der an der Außenseite des Ofens aufgestellten Mikrotorsionswage von NERNST ermittelt. Aus den experimentellen Daten (Tabellen u. Kurve) ergibt sich eine Herabsetzung der Dissoziationstemp. bei Regenwetter bzw. tiefem Byrometerstand (katalyt. Wrkg. der aufgenommenen Feuchtigkeit? vgl. BIRN-BAUM u. MAHN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 1547 [1897]) u. Abhangigkeit des Dissoziationsgrades von der Erhitzungsdauer lediglich in der Nähe der Dissoziationstemp. Diese war bei einem Druck des CO<sub>2</sub>-Gases von 760 mm max. 820,2° u. minim. 774,5°, also im Mittel niedriger als der durch Messung des Dissoziationsdruckes (vgl. IX. Mitt.) erhaltene Wert von 850°. Auf die mögliche Abhangigkeit dieses Unterwertes von dem Auftreten einer fl. Phase von NaOH, gebildet durch Hydrolyse von Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, wird hingewiesen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 158-62. Tokyo, Waseda Univ.)

Hans-Joachim Schumacher, Das Verhalten des Sauerstoffs bei der Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Chlor. O2 hemmt die therm. Phosgenbldg, bei 1600 nicht; diese erfolgt nach der Gleichung:  $d[COCl_2]/dt = k_c[Cl_2]^2$ : [CO] mit  $k_c = 3.4 \cdot 10^{-3}$ . Um die photochem,  $COCl_2$ -Bldg, u. die durch Cl<sub>2</sub> sensibilisierte  $CO_2$ -Bldg, nebeneinander verfolgen zu können, mißt Vf. nicht nur die Drucke, sondern bestimmt außerdem das Cl<sub>2</sub> photometr., was bei  $467-468\,\mu\mu$  mit befriedigender Genauigkeit gelang. Dabei zeigt sich, daß beide Rkk. nicht in photometr. feststellbarem Maße nebeneinander verlaufen. Schon kleine O<sub>2</sub>-Mengen (< 1 mm) (die bei der Rk, nur langsam verbraucht werden), setzen die Geschwindigkeit der Phosgenbldg. stark herab. Bei steigendem O2-Geh. nimmt die Hemmung zu, aber nicht proportional der O2-Konz., sondern weniger. Schon von 10 mm O2 an tritt die Phosgenbldg, gegenüber der CO2-Bldg, ganz Bei mehr als 100 mm  $O_2$  verlauft letztere nach der Gleichung:  $d[CO_2]/dt =$  $k \cdot [\text{Cl}_2]^{0,71} \cdot [\text{CO}]^{1/\epsilon}$ , die auch die Daten von Bütefisch (Diss. Hannover 1920) wiedergibt. Dabei wurde in das Rk.-Gefäß zunächst Cl<sub>2</sub> u. CO eingelassen, bis zur Bldg. von ca. 20 mm COCl<sub>2</sub> belichtet u. dann O<sub>2</sub> zugegeben. Andernfalls tritt eine Induktionsperiode auf; die hemmenden Verunreinigungen stammen wahrscheinlich aus dem Cl. u. werden bei der COCl2-Bldg. sehnell, bei der CO2-Bldg. nicht oder nur sehr langsam zerstört. Für O2> 2 CO findet während des ganzen Rk.-Verlaufes fast ausschließlich CO2-Bldg. statt, daneben bildet sich jedoch stets etwas COCl2 (einige mm, je nach dem Cl<sub>2</sub>- u. CO-Geh.). Diese COCl<sub>2</sub>-Bldg. beruht vielleicht darauf, daß auch bei Zimmertemp. COCl<sub>2</sub> auf eine durch O<sub>2</sub> nicht beeinflußte Art entsteht. Der Temp.-Koeffizient der sensibilisierten CO2-Bldg. zwischen 14 u. 40° beträgt für 10° 0,95. Der Exponent 0,71 der Cl.-Konz, wird offenbar durch das Nebeneinanderlaufen von 2 oder mehr Rkk. vorgetäuscht, deren Geschwindigkeit teils von der Wurzel, teils von einer höheren Potenz des [Cl<sub>2</sub>] abhāngt. Bei Konzz. von ½ at Cl<sub>2</sub>, CO u. O<sub>2</sub> beträgt die Ausbeute für λ > 405 μμ für die CO<sub>2</sub>-Bldg. ca. 1000 Moll./h ν, für die COCl<sub>2</sub>-Bldg. ca. 3000 Moll./h ν. (Ztschr. physikal. Chem. 129 [1927]. 241—61. Berlin, Univ.) KRÜGER.

G. Sachs, Beitrag zum Härteproblem. Theoretische Vorstellungen über die Härte.

G. Sachs, Beitrag zum Härteproblem. Theoretische Vorstellungen über die Harte. Die Arbeit ist bereits in Ztschr. techn. Phys. (C. 1927. I. 2864) publiziert. In einer Nachschrift weist Vf. die von Prandt (vgl. C. 1927. I. 2706) erhobenen Einwände zurück. (Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem. Sonderheft 3 [1927]. 109—20.)

E. JOSEPHY.

O. Mügge, Einfache Schiebungen und Translationen an Krystallen des weißen Zinns. Die Ergebnisse von Ganten (vgl. Mark u. Polanyt, C. 1924. I. 2491) werden bestätigt, wonach leichter Schlag an weißen Zinnkrystallen einfache Schiebungen mit den Elementen (3, 3, 1) u. (1, 1, 1) bewirkt. Von Translationen nach den von Mark

u. Polanyi beobachteten Ebenen u. Richtungen war auch u. Mk. nichts zu erkennen. Erst bei kleinen nach (1 1 0) gestreckten Krystallen, welche sehon Zwillingslamellen enthielten, entstand beim Ziehen eine feine Streifung, die die Zwillingslamellen durchsetzte. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 65 [1927]. 603—06. Göttingen.) ENSZLIN.

G. Aminoff, Über Verdampfung von rhombischem Schwefel. In Fortsetzung der Unterss. über Verdampfung (vgl. C. 1927. I. 2707) wurde aus sizilian. S Kugeln geschliffen u. die Verdampfung des S, welche bereits bei 90° beginnt, bei 100° verfolgt u. die entstehenden Flächen geniometr. gemessen. Dabei wurde festgestellt, daß sich bei der Verdampfung ebene Verdampfungsflächen ausbilden, welche den wichtigsten Krystallflächen entsprechen. Eine Andeutung von Hemiedrie wurde nicht festgestellt. Die bisherigen Unterss. ergeben eine Reziprozität zwischen Wachstum u. Verdampfung. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 65 [1927]. 632—35. Stockholm, Riksmureels mineralogiska avdeling.)

T. S. Wheeler, Eine empirische Formel für die gegenseitige Löslichkeit von zwei Salzen mit einem gemeinsamen Ion. Die gegenseitige Löslichkeit von 2 Salzen mit gemeinsamem Ion, die sich aus der wss. Isg. anhydr., ohne Bldg. von Mischkrystallen oder Doppelsalzen ausscheiden, kann auch in konz. Isgg. durch die Gleichung (I.):  $s_0 - s = k \cdot x^m$  ( $s_0$  bzw. s =Löslichkeit des sättigenden Salzes im Vol. 1 seiner eigenen wss. Isg. bzw. in Ggw. der Menge x eines anderen Salzes bei der Temp. t, m u. k Konstanten) wiedergegeben werden. Die Formeln für die Fällung von  $K_2$ SO<sub>4</sub> durch KCl, KBr u. KJ bei 12,5—14° u. von KNO<sub>3</sub> durch KCl u. KBr bei 14,5 u. 25,2° sind ident., wenn die gel. Salzmengen in g-Mol./100 ccm W. ausgedrückt werden. m hängt nur von dem sättigenden Salz, u. zwar anscheinend hauptsächlich von dessen positivem Ion ab. k ändert sich im allgemeinen mit der Temp. u. mit der Natur beider Salze; für Säuren ist k größer als für Neutralsalze. Bei der Fällung von KCl durch KNO<sub>3</sub>, wo der Temp.-Einfluß am größten ist, besteht die Beziehung  $\log_{10} k = 0,5 - 360/T$ . Gleichung I. gilt auch für die Fällung von Nitraten u. Chloriden durch HNO<sub>3</sub> bzw. HCl, solange als weniger als ca. 65°/<sub>0</sub> des ursprünglich gel. Salzes ausgefallt ist, u. wenn keine sauren Salze entstehen. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T. 420—23.) KRÜ.

keine sauren Salze entstehen. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T. 420—23.) Krti. Hans Schwerdtfeger, Über eine Anwendungsmöglichkeit der Löslichkeitskurven. II. (I. vgl. C. 1927. I. 1918.) Vf. leitet die Best. des eutekt. Punktes einer Lsg. oder Legierung aus den Löslichkeitskurven ab, sowie die Best. der Temp., bei welcher ein Salz sein gebundenes Krystallwasser abgibt, u. ähnlicher Knickpunkte bei Legierungen. (Chem. Apparatur 14 [1927]. 231—32.)

Friedrich L. Hahn und R. Schulze, Über die Bestimmung von Löslichkeiten durch potentiometrische Titrierung und über die "unlösliche" Form des Chlorsilbers. Vf. untersucht mit Hilfe der von Hahn, Frommer (C. 1927. II. 960) ausgearbeiteten potentiometr. Titriermethode die Löslichkeit des AgCl. Die Verss. wurden sowohl unter Belichtung wie auch im Dunkeln ausgeführt. Die graph. dargestellten Versuchsresultate ergaben keinerlei Andeutung für das Bestehen einer schwerer l. Form (vgl. Lorenz u. Bergheimer C. 1924. II. 1675). (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166 [1927]. 213—18. Frankfurt a. M., Univ.)

E. Angelescu, Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen. IV. Das System: o-Toluidin-Milchsäure-Wasser. (III. vgl. C. 1926. I. 2286.) Für das System o-Toluidin-Milchsäure-W. sind die Isothermen bei 20 u. 30°, der Verteilungskoeffizient der Milchsäure zwischen o-Toluidin u. W. bei 30° bestimmt, u. die Verschiebupg des Gleichgewichts mit der Temp. bei konstant gehaltener Milchsäurekonz. gemessen. Die Löslichkeitskurven bei konstanter Milchsäurekonz. sind geschlossene Kurven, die also obere u. untere krit. Lösungstempp. aufweisen. Untersucht wurde nur der untere Teil der Kurven. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. (Bulet. Soc. Chim. Romania 9 [1927]. 19—25. Buearest, Univ.)

Romania 9 [1927]. 19—25. Bucarest, Univ.)

C. Tubandt und Wilhelm Jost, Über die Möglichkeit gegenseitiger Diffusion nicht mischbarer fester Salze. Feste, miteinander mischbare Substanzen können im allgemeinen nur bei Tempp., welche in der Nabe ihrer FF. liegen, ineinander diffundieren u. Mischkrystalle bilden. Einige Salze jedoch, wie z. B. die Jodide u. Sulfide des Silbers u. des Kupfers (1), können auch schon bei Tempp., welche verhaltnismaßig weit unterhalb des F. liegen, mit ziemlich großer Geschwindigkeit ineinander diffundieren; die Diffusionskoeffizienten sind von gleicher Großenordnung wie die in W. gel. Substanzen. In einer Tabelle sind die Diffusionskoeffizienten, FF. u. Umwandlungspunkte von  $\alpha$ -AgJ,  $\alpha$ -CuJ,  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S u.  $\alpha$ -Cu<sub>2</sub>S zusammengestellt. Die Verss. werden so angeordnet, daß 2 aus den reinen Salzen gepreßte Zylinder mit gut geschliffenen

Flächen fest aufeinandergepreßt werden. Da sieh nach der Diffusion durch die Grenzflächen hindurch die Zylinder wieder glatt voneinander trennen lassen, so lassen sich
die vom einen in den anderen Zylinder hinäber diffundierten Ionenmengen beider Art,
ohne eine Analyse ausführen zu müssen, einfach aus den Gewichtsänderungen der
Zylinder berechnen. Vff. finden nun weiter, daß auch an sich nicht mischbare feste
Salze ineinander zu diffundieren vermögen, wenn folgende beide Bedingungen erfüllt
sind: 1. daß in beiden Salzen die gleiche Ionenart (Kation oder Anion) beweglich ist,
2. daß jedes der beiden Salze mit den beweglichen Ionen des anderen Mischkrystalle
zu bilden vermag. Man erhält dabei zwei Arten von Mischkrystallen, die sich voneinander durch die nichtbewegliche Ionenart unterscheiden. In einer Tabelle werden
die Resultate von Diffusionsverss. zwischen Cu<sub>2</sub>S u. AgJ aufgeführt. (Ztsehr. anorgan.
allg. Chem. 166 [1927], 27—30. Halle, Chem. Inst. Univ.)

allg. Chem. 166 [1927]. 27—30. Halle, Chem. Inst. Univ.)

A. v. Kiss und Elisabeth Lederer, Über die Neutralsalzwirkung bei der durch Eisenionen katalysierten Zersetzung der Hydrogenhyperoxydlösungen. (Vgl. C. 1927. II. 1783.) Vff. untersuchen die Wrkg. von Neutralsalzen auf die katalyt. Zers. von  $H_2O_2$  bei Ggw. von  $H_2SO_4$  u.  $FeSO_4$ . Die geschwindigkeitsbestimmende Rk. ist keine Ionenrk.; H-Ionen verlangsamen, Fe-Ionen beschleunigen die Zers. Sulfate —  $Na_2SO_4$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $CdSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $K_2SO_4$  u.  $MgSO_4$  — in Konzz. bis 1-n. zeigen schwache negative Salzwrkg., MgSO<sub>4</sub> in konzentrierteren Lsgg. (2—4-n.) eine schwache beschleunigende Wrkg. Die Sulfate ändern auch in größeren Konzz. den Mechanismus der Rk. nicht; der Größenordnung nach besteht zwischen der Wrkg. der 1- u. 2-wertigen Metalle kein Unterschied. Bis zu 1-n. Konz. haben  $MgCl_2$  u. KCl eine positive Salzwrkg.; in konzentrierteren Lsgg. wird die Salzwrkg. negativ, u. auch der Rk.-Mechanismus ist verändert. Die Salzwrkg. von  $KNO_3$  ist bis zu 3-n. Konz. positiv; Maximum bei 0,5-n. Bei Konzz. über 0,5-n. wird auch der Rk.-Mechanismus geändert, indem die monomolekular berechneten Konstanten am Ende der Rk. stark abfallen. — Das Verh. bei kleinen Salzkonzz. kann mit der Aktivitätstheorie allein nicht erklärt werden. In konzentrierteren Salzlsgg. folgt die beobachtete Salzwrkg. nicht der Regel von Grube u. Schmid (C. 1926. II. 2656). (Ztschr. physikal. Chem. 129 [1927]. 186 bis 198. Szeged [Ungarn], Univ.)

Robert N. Pease und Carl A. Harris, Die katalytische Vereinigung von Athylen und Wasserstoff in Gegenwart metallischen Kupfers. IV. Die Kinetik bei 100 und 220°, der Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 220° und eine Zusammenfassung. (III. vgl. C. 1927. I. 2878.) Vff. fanden, daß bei 100° die Hydrogenisation des Athylens in Ggw. von Cu mit einer Geschwindigkeit erfolgt, die proportional der Wasserstoffkonz. u. unabhängig von der Äthylenkonz. im Partialdruckbereich 1/8 bis 3/4 at ist. Bei 2200 ist die Rk. nahezu, aber nicht ganz bimol. Geschwindigkeiten wurden zwischen 0 u. 2200 gemessen u. Aktivierungswarmen berechnet. Es zeigte sich, daß der herkommliche Ausdruck für den Temp.-Koeffizienten zwischen 0 u. 100° anwendbar ist, wahrend bei höheren Tempp. ein deutliches Absinken des Temp.-Koeffizienten u. der Aktivierungswarme zu beobachten ist. Die Charakteristik der Äthylen-Wasserstoffrk, in Ggw. von Cu ist dieselbe wie bei der Wasserstoff-Sauerstoffrk, in Ggw. von Pt, die von LANGMUIR (C. 1924. I. 852) untersucht wurde. Bei letzterer hemmt der Wasserstoff die Rk. bei niederen Tempp. u. der Temp.-Koeffizient ist positiv. Stöchiometr. Bezichungen u. ein negativer Temp.-Koeffizient werden bei hohen Tempp. beobachtet. Die Kinetik ist daher in beiden Fällen nahezu gleich. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2503-10. Virginia, Univ.) KINDSCHER.

Frederick George Soper, Die Umwandlungsgeschwindigkeit von Acetylchloraminobenzol in o- und p-Chloranilide als Maβ der katalytischen Kraft von Salzsaure. (Vgl. Orton u. Jones, C. 1909. II. 1221.) Das in Gemischen von Acetylchloraminobenzol u. HCl nach der Gleichung:

 $C_8H_5NClAc + HCl \xrightarrow{A} Cl_2 + C_6H_6NHAc \xrightarrow{B} C_0H_4 < \overset{NHAc}{Cl} + HCl$ 

intermediär gebildete Cl<sub>2</sub> reagiert gleichzeitig mit dem Acctanilid unter Bldg. von o- u. p-Chloracetanilid u. mit den Chloraniliden unter Bldg. von Chloraminen. Da letztere zum J-Titer beitragen, ist der bei der jodometr. Best. der Umwandlungsgeschwindigkeit beobachtete Fall des J-Titers geringer als derjenige der Bldg. von Cl<sub>2</sub> in Rk. A. Ggw. eines Überschusses einer leicht im Kern chlorierbaren Substanz (Acetanilid, Phenol, p-Kresol) setzt dagegen die N-Chlorierung der Chloranilide auf ein geringes Maß herab, u. der Fall des J-Titers nimmt bis zu einem konstanten, demjenigen der Cl<sub>2</sub>-Bldg. gleichen Wert zu. Das Verhältnis der Bldg. N- u. C-chlorierter Prodd. hangt von der

Starke der HCl ab u. ist in konz. HCl geringer. Da die wahre "katalyt." Aktivitat der HCl durch ihre Umsetzungsgeschwindigkeit mit Acetylchloraminobenzol unter Bldg. von Cl<sub>2</sub> gemessen wird, müssen Geschwindigkeitsmessungen in Ggw. eines Überschusses von Substanzen, die das sich bildende Cle vollständig entfernen, erfolgen. Verss. mit verschiedenen HCl-Konzz. bei Ggw. von überschussigem Acetanilid, Phenol oder p-Kresol ergeben, daß die durch die Geschwindigkeit der Cl2-Bldg. gegebene katalyt. Aktivität der HCl dem Geschwindigkeitskoeffizienten der in der üblichen Weise gemessenen Umwandlung nicht proportional ist. Vf. bestimmt ferner einerseits an Gemischen von Chloramin-T, HCl u. Anilid in Ggw. von genügend H u. Cl' (3-4-n. HCl), um die Chloraminbldg. zu unterdrücken, die Geschwindigkeit der C-Chlorierung, andererseits an Gemischen von überschüssigem Anilid, 0,1-n. HCl u. der erforderlichen Menge HOCl die relativen Geschwindigkeiten der N- u. C-Chlorierung. Bei Acetanilid wird das Verhaltnis des gebildeten Chloramins u. Chloranilids in Ggw. eines 8-fachen Anilidüberschusses konstant; bei der Rk. zwischen Cl2 u. Acetanilid in aquimolaren Mengen werden nur  $2^0/_0$  Acetylchloraminobenzol neben den Chloraminen der Chloramilide erhalten. Der aus der Bldg.-Geschwindigkeit von Acetylchloraminobenzol aus Acetanilid u. Cl<sub>2</sub> u. aus der Gleichgewichtskonstante der Rk. Cl<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHAc  $\rightleftharpoons$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NClAc + HCl (vgl. C. 1925. I. 2376) berechnete Geschwindigkeitskoeffizient der Umsetzung von Acetylchloraminobenzol mit HCl stimmt mit demjenigen der Umwandlung überein; Rk. A ist also die langsame Stufe u. bestimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit. (Journ. physical Chem. 31 [1927]. 1192—96. Bangor, Univ. Coll. of North Wales.) KRUGER.

Newton Henry Black, Laboratory experiments in practical chemistry, to accompany the revised edition of Black and Conant's Practical chemistry. New York: Macmillan 1927. (197 S.) 12°.

E. J. Crane and Austin M. Patterson, A guide to the literature of chemistry. New York: Wiley 1927. (438 S.) 8°. Lw. S 5.—.

E. Javet, Agenda Dunod 1928. Chimie. Coll. Agendas Dunod. Paris: Dunod 1927. (LII,

536 S.) Rel. 19 fr. Carl Steuer, Lehrbuch der Chemie für technische Anstalten. 3. Aufl. Vollst. neu bearb. nach d. Lehrb. d. Chemie von Karl Dusing. Kiel: R. Cordes 1927. (VII, 141 S.) gr. 8°. Lw. nn. M. 5.60.

### A1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Giorgio Piccardi, Möglicher Mechanismus der Atomzertrümmerung. Mechanismus der H-Strahlenemission bei Bombardement von Atomen mit α-Teilchen aufzuklaren, baut Vf. die Satellitentheorie von RUTHERFORD u. CHADWICK aus u. betrachtet die Differenz P-2 N, worin P das At.-Gew., N die Ornungszahl ist. Diese Differenz wird "Überschußgewicht" genannt u. soll aus P-2 N Dubletts oder Dipolen außerhalb des Atomkerns bestehen, die durch je ein positives u. ein negatives Elektron, die einander so nah sind, daß sie einen elektr. neutralen Komplex darstellen, gebildet werden. Die Anzahl dieser Dipole muß von der Atomstruktur abhängen. Das wird dadurch erlautert, daß gezeigt wird, daß die 3 Größen, die in enger Beziehung zum Überschußgewicht stehen, von der Atomstruktur abhängen. Diese 3 Größen sind 1. Der Bereich der Isotopenveranderlichkeit, d.i. die Differenz zwischen dem Gewicht des hochsten u. dem des niedrigsten Isotopen eines Elements. 2. Das maximale Überschußgewicht, d.i. die hochste Anzahl Dubletts, der sich eine gegebene Atomstruktur akkomodieren kann. 3. Das aus dem einfachen At,-Gew. berechnete Überschußgewicht. (Nature 120 [1927]. 442-43. Florenz, Univ.) E. JOSEPHY.

M. F. Soonawala, Eine Bemerkung über die Bildung von Elementen. (Journ.

Soc. chem. Ind. 46 [1927]. 811—12. — C. 1927. I. 2157.) E. JOSEPHY.

K. Weissenberg, Krystallbau und chemische Konstitution. I. Mitt. Die Transformationseigenschaften der Objekte und ihre systematische und physikalische Bedeutung. II. Mitt. Die geometrische Strukturtheorie der Krystalle. III. Mitt. Die Analyse des Krystallbaues. (Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem. Sonderheft 3 [1927]. 213—22. 222—230. 230—43. — C. 1927. I. 1100.) E. JOSEPHY.

W. L. Bragg, Die Struktur der Silicate. (Nature 120 [1927]. 410-14. - C. 1927. II. 1327.) E. JOSEPHY.

J. B. Brinsmade, Reflektierte und Sekundarelektronen von einer Aluminiumfolie. Es wird die Geschwindigkeitsverteilung der Sekundarelektronen einer Al-Folie, die von einem homogenen Strahl primärer Elektronen beschossen wird, gemessen. Es werden die Sekundarclektronen untersucht. Die im rechten Winkel mit dem Primarstrahl stehen, u. zwar im Geschwindigkeitsbereich von 5—175 Volt. Es werden Geschwindigkeitsverteilungskurven graph. aufgenommen. Scharf begrenzte Maxima der ohne Energieverluste reflektierten Elektronen befinden sich bei 175, 35, 12 u. 7 Volt. Der Koeffizient der Reflektion bei rechten Winkeln ist von der Großenordnung 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-2</sup>. (Physical Rev. [2] 30 [1927]. 494—500.)

W. Busse, Berichtigung zur Arbeit: "Über den Nachweis monomolekularer Ionen in Luft und das Bestehen von Fernkräften zwischen Ion und Gasmolekül". Vf. gibt, veranlaßt durch eine Arbeit von H. Schilling (C. 1927. II. 373), seinen Versuchsergebnissen eine andere Deutung. Die bei seinen Messungen erhaltenen Kurven-Knieke sind nun vermutlich auf wechselnde, ungleichmäßige Verteilung der Ionenkonz. zurückzuführen. (Ann. Physik [4] 84 [1927]. 327—88.)

Benjamin.

H. Faxen und J. Holtsmark, Beitrag zur Theorie des Durchgangs langsamer Elektronen durch Gase. Nach RAMSAUER gehen langsame Elektronen ohne große Ablenkung zu erfahren durch Ar, Kr u. Xe hindurch. Um diesen Effekt zu erklären, machen Vff. die vorläufige Annahme, daß die Atome durch zentralsymmetr. elektrostat. Felder dargestellt werden können. Die Ablenkung der Elektronen durch diese Felder wird mittels der Schrödingerschen Wellenmechanik ausgerechnet. Durch eine vorläufige Berechnung wird gefunden, daß der Ramsauereffekt bei Wasserstoff nicht zu erwarten ist. Für Xe wird unter bestimmten Voraussetzungen versucht, eine Annaherung zu erhalten. Mathemat. (Ztschr. Physik 45 [1927]. 307—24.) Benj.

Ernst Brüche, Über den Wirkungsquerschnitt der Edelgase Ar, Ne, He gegenüber langsamen Elektronen. Unter Mitarbeit von Dorothee Lilienthal und Käte Schrödter. Die Edelgase Ar, Ne u. He, an denen der Ramsauereffekt entdeckt worden ist, werden einer Neudurchmessung unterworfen. Es wird die von Vf. angegebene Meßmethodik (C. 1927. I. 231, 1656) benutzt. Dabei wird gefunden, daß die Ne-Kurve nach kleinen Geschwindigkeiten zu steil abfällt. Durch einen Vergleich der älteren Ergebnisse mit den neuen Messungen wird eine Vereinheitlichung der Wirkungsquerschnittkurven durchgeführt. Außerdem wird durch die Messung die Zuordnung des Ne zur Ar-Gruppe, andererseits die Bldg. einer H<sub>2</sub>-Gruppe ermöglicht. (Ann. Physik [4] 84 [1927]. 279—91.)

Bernard Lewis, Über die scheinbar großen Durchmesser von Molekülen für Deaktivierung durch Zusammenstoß. Vf. berichtigt einen Fehler in der Arbeit von Tolman, Yost u. Dickinson (C. 1927. II. 374) bei der Berechnung über mit N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> angestellten Verss. Diese kommen zu einem σ-Wert = 4,7 × 10<sup>-4</sup>, der nahezu 1000-mal größer ist, als die Werte aus der kinet. Gastheorie. (Science 66 [1927]. 331—32. Univ. of Minnesota.)

W. Sokolow. Die Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls. Zwischen der Zerfallskonstante u. der Nummer des Radioelementes in der Zerfallsreihe besteht ein Zusammenhang, der bedingt ist durch den Bau des Atomkernes u. den darin wirkenden Kräften. Die bisher bekannten Gesetze von GEIGER, FAJANS, MYSSOWSKY u. RUSSEL betreffen entweder nur α oder nur β-Strahlen. Vf. stellt eine empir. Gesetzmäßigkeit auf, die die α u. β-Strahler betrifft. Werden auf eine Achse die Größen lg λ (Zerfallskonstante) aufgetragen, auf der anderen die Nummer des Radioelementes, so ergibt sieh für die α-Strahler eine gerade Linie, für die β-Strahler gebrochene Linien, die sieh für verschiedene Reihen einander gleichen. Elemente, die von diesem Zusammenhang abweichen, laben einige gemeinsame Eigg. (Ztschr. Physik 45 [1927]. 409—15. Moskau.)

L. F. Curtiss, Pyrex als Behälter für Radiumlösung. Bei längerem Aufbewahren von Ra-Salzlsg. in einem Pyrexgefäß, das mit einer Toeplerpumpe zur Entfernung der RaEm verbunden war, zeigten sich in der inneren Gefäßwand oberhalb des Fl.-Niveaus Sprünge, die durch Bombardement der α-Teilehen entstanden sein müssen. Dieselbe Erscheinung tritt auch beim Aufbewahren von RaEm in einem Pyrexrohr auf. (Nature 120 [1927]. 406. Washington [D. C.], Bureau of Standards.)

E. JOSEPHY.

Otto Klemperer, Über die Auflösung Wilsonscher Alphastrahlbahnen in Einzeltröpfehen. In einer besonders konstruierten Nebelkammer werden unter einem optimalen Druck von einigen em Hg die von einem mit RaC aktivierten Draht ausgehenden α-Strahlbahnen photographiert. Aus den durch stark vergrößerte Photographie zählbar gemachten Nebeltröpfehen berechnet sich der Energieaufwand zur Bldg. eines Ionenpaares (primär u. sekundär) durch den α-Strahl zu etwa 50 V. Der mittlere Durch-

messer der  $\alpha$ -Bahnsäule ergibt sich zu etwa  $4\cdot 10^{-3}$  cm. (Ztschr. Physik **45** [1927]. 225—30. Kiel, Univ., Physik. Inst.) R. K. MULLER.

P. A. M. Dirac, Der Comptoneffekt in der Wellenmechanik. (Proceed. Cambridge philos. Soc. 23 [1927]. 500—07. St. Johns College.) Leszynski.

Jean Thibaud und A. Soltan. Spektrographische Messungen im Zwischengebiet (K-, L-, M-, N-Serie). (Vgl. C. 1927. II. 1435.) Vff. messen mit dem neuen Reflexions-Gitterspektrographen die Linien K<sub>2</sub> von B, C, N u. O; L<sub>2</sub> von Fe, M von Mo; N N-Dubletts von Ta, W, Pt, Au. Maximaler Fehler 0,5—1%. Die Abweichung der gefundenen KC- u. KB-Linien von den von DAUVILLIER (C. 1927. I. 2631) gemessenen wird durch die Verschiedenheit der Gittersubstanz erklärt. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 642—44.)

[1927]. 642—44.) R. K. MÜLLER. E. Hulthén, Feinstruktur und Elektronenterme einiger Bandenspektren. Die Größenordnung der Feinstruktur in den Bandenspektren vom Typus  ${}^2P \longrightarrow {}^2S$  u.  ${}^2S \longrightarrow {}^2S$  befindet sich in Übereinstimmung mit der Theorie von Hund. Es existiert eine einfache Beziehung zwischen Feinstruktur der  ${}^2S$ -Terme u. der Termaufspaltung  ${}^2P_{^4/_2} - {}^2P_{^1/_2}$ . Es wird auf eine Parallele zwischen dem Auftreten von Interkombinationen in Atom- u. Mol.-Spektren der Elemente der zweiten Gruppe aufmerksam gemacht. (Ztschr. Physik 45 [1927]. 331.) Benjamin.

Robert Saxon, "Regenbogenspektren". Ein Spektrum wird auch ohne Prisma durch "vagabundierende" Strahlen, die um das Rohr im Glas in Zickzackform von einer Fläche zur anderen wandern, erzeugt. Ferner können auch Spektren durch reflektiertes Licht unter geeigneten Bedingungen ohne Prisma gebildet werden. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. 825—26.)

E. JOSEPHY.

G. Pokrowski, Zur Frage nach der Intensität von Spektrallinien. Der Zusammenhang der Intensität der Spektrallinien in Funken- u. Flammenspektren mit der Konz. des emittierenden Stoffes wird für kleine Konzz. experimentell an BaCl<sub>2</sub> u. theoret. untersucht. Es wird gezeigt, daß bei wachsender Konz. eine "scheinbare" Verbreiterung der Linien eintreten kann, welche durch die Lichtabsorption des emittierenden Mediums bedingt ist, im Gegensatz zur "wirklichen" Verbreiterung, die durch das Zusammenwirken der emittierenden Zentren hervorgerufen wird. Auf Grund dieser Erscheinungen wird die Moglichkeit der quantitativen Spektralanalyse diskutiert. (Ztschr. Physik 45, [1927], 140—45, Mogkan.)

(Ztschr. Physik 45 [1927]. 140—45. Moskau.)

H. W. B. Skinner, Über die Polarisation der von einer Entladungsröhre emittierten Quecksilberlinien in einem magnetischen Feld. Vf. bestimmt die Polarisation der bei Entladungen in Hg-Dampf bei niedrigen Drucken (etwa ¹/1000 mm) emittierten Linien \(\lambda\) 4358, 5461, 5770 u. 5791 in longitudinalen Feldern bis zu 3000 Gauss. Es werden zwei Arten der Polarisation beobachtet: — 1. Die Polarisation von \(\lambda\) 5461 beträgt maximal 9%. Das Licht ist senkrecht zu den Kraftlinien polarisiert. Mit abnehmender Feldstärke u. mit abnehmender Stromstärke verschwindet die Polarisation. Es wird eine Selbstumkehr der Linie auf Grund der Metastabilität des 2³ P₂-Zustandes angenommen u. die Polarisation auf eine Ungleichformigkeit des magnet. Feldes zurückgeführt. — 2. Die Linien \(\lambda\) 5770 u. 5791 zeigen bei Feldern \(\leq \) 200 Gauss keine Polarisation. Im Nullfeld bzw. in schwachen Feldern wird eine Polarisation in einer zu der Entladung parallelen Ebene beobachtet. — \(\lambda\) 4358 ist unter allen Bedingungen unpolarisiert. — Die Ergebnisse widerlegen die Annahme einer Polarisation effekt emittierten Lichtes. (Proceed. Cambridge philos. Soc. 23 [1927]. 508—15. Trinity College.)

Léon Bloch und Eugène Bloch, Funkenspektren höherer Ordnung von Schwefel und Selen. (Vgl. C. 1927. II. 1125.) Angabe der Linien der Funkenspektren höherer Ordnung von S (S II. u. S III.) u. von Se (Se II u. Se III). Oberhalb 4900 Å scheint kein Spektrum II. oder III. Ordnung bei diesen Elementen zu bestehen. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 761—63.)

Gisaburo Nakamura, Über die O-O-Bande des zweiten positiven Bandenspektrums vom Stickstoff (2 3371). Bei den Verss. wird ein Bogen im Stickstoff benutzt, der sich nach Vf. völlig von den gewöhnlichen Spektren unterscheidet, die gewöhnlich bei einem Vakuumentladungsrohr erhalten werden. In diesem Spektrum findet eine Vergrößerung bestimmter Bandenlinien mit größerem Brechungsvermögen statt. Die Wellenlängen dieser Bandenlinien werden bestimmt u. die O-O-Bande dieses Bandensystems analysiert. (Tabellen). (Japan Journ. Physics 4 [1927]. 109-17. Kyoto Imperial Univ.)

J. C. Mc Lennan und Richard Ruedy, Über die Struktur der Spektren von Krypton und Xenon. Die Struktur der Spektren von Kr u. Xe wird durch Messung der selektiven Absorption der Linien von Kr u. Xe in diesen Gasen festgelegt. Stark absorbiert vurden in Kr  $\lambda$  7601, 7854, 8104, 8112 u. in Xe  $\lambda$  8232 u. 8819. Die Struktur der Spektren von Xe u. Kr entspricht der der Spektren von Ne u. Ar. (Nature 120 [1927]. 333. Univ. of Toronto.)

Yutaka Takahashi, Eine Interpretation des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums. Vf. sucht eine Erklärung zu geben für das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffes, das sieh vom Sichtbaren bis zum Ultravioletten erstreckt u. das nicht durch die Bohrsche Theorie der kontinuierlichen Spektren erklärt werden kann. (Japan. Journ. Physics 4 [1927]. 103—08. Tohoku Imperial Univ.)

Benjamin.

Wilhelm Schütz, Über naturliche Breite und Verbreiterung der D-Linien des absorbierenden Natriumdampfes durch Dampfdichte und Druck fremder Gase. Es wird eine Theorie des Righieffektes entwickelt, mit deren Hilfe aus der gemessenen Abhängigkeit von Dampfdichte, Fremdgasdruck u. magnet. Feldstärke die Halbwertsbreite von Spektrallinien experimentell bestimmt werden kann. Die natürliche Breite der D-Linien, die als konstanter Grenzwert der Linienbreite bei Dampfdrucken  $p < 4 \times 10^{-3}$  mm gefunden wird, u. im Mittel mit dem klass. Wert  $0.64 \times 10^8$  sec<sup>-1</sup> übereinstimmt, wurde bestimmt u. der Einfluß der Fremdgase (He, Ne, Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) quantitativ festgelegt. (Ztschr. Physik 45 [1927]. 30—66. Tübingen, Univ.)

E. JOSEPHY.

Gerda Laski, Die ultraroten Reflexionsspektren von NaClO3 und NaBrO3. Die Reflexionsspektren wurden mit Hilfe von 11 Reststrahlenplatten im Gebiet von 20 bis 120  $\mu$  mit einem Auerbrenner u. Mikroradiometer aufgenommen. Die zu untersuchenden Platten bestanden aus eigens gezüchteten, mosaikartig zusammengesetzten Krystallen. Bei NaClO3 wurde eine Eigenfrequenz bei 25  $\mu$ , bei NaBrO3 eine solche bei 23  $\mu$  gefunden; außerdem besitzen beide Substanzen ein breites Absorptionsgebiet zwischen 40 u. 120  $\mu$  mit einem Maximum bei 83  $\mu$  (NaClO3) bzw. 82  $\mu$  (NaBrO3). NaClO3 zeigt ferner eine schwache Frequenz bei 60  $\mu$ . Die gefundenen Frequenzen werden im Anschluß an frühere Autoren dahin gedeutet, daß die Frequenz bei 25 bzw. 23  $\mu$  der 3. bzw. 2. inneren Eigenschwingung des Säureradikals entspricht, das langwellige Maximum der Schwingung von Anion gegen Kation. Damit wird die Auffassung der Radikale ClO3 u. BrO3 als Dreiecksmoll. bestätigt. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 65 [1927]. 607—14. Kaiser Wilhelm-Inst. für Faserstoffehemie.)

Otto Laporte und R. J. Lang, Das zweite Funkenspektrum vom Zink, Zn III. Es wird eine genaue Wellenlängenbest. des Spektrums des Hochspannungs-Funkenspektrums vorgenommen. Durch diese Best. ist es möglich, die wichtigsten Liniengruppen des Zn III. zu identifizieren. Es wird ihre Lage u. ihre Aufspaltung angegeben. Das Ionisationspotential der Schale der 10 äquivalenten 33-Elektronen wird zu 40 Volt gefunden. (Physical Rev. [2] 30 [1927]. 378—86. Univ. of Michigan u. Alberta.) BENJ. F. L. Mohler und H. R. Moore, Absorptionsspektren von Quecksilber, Cadmium

F. L. Mohler und H. R. Moore, Absorptionsspektren von Quecksilber, Cadmium und Zink bei hohem Druck. Die Absorptionsspektren von Hg, Cd u. Zn wurden mit einem Quarzspektrographen mit Hilfe von Absorptionszellen, welche die Dämpfe unter Drucken bis zu mehreren Atmosphären enthielten, aufgenommen. Die Spektren enthalten große Bereiche kontinuierlicher Absorption u. Serien von diffusen Banden, diese werden als schwach aufgelöste Absorptionsbandensysteme gedeutet. Sie unterscheiden sich von dem gewöhnlichen Bandensystem zweiatomiger Moll. dadurch, daß bei ihnen der angeregte Elektronenzustand viel stabiler ist als der n. Zustand. Die lange Dauer der Hg-Fluorescenz wird durch die Annahme erklärt, daß das Hg<sub>2</sub>-Mol. durch Absorption zuerst auf einen hohen Vibrationszustand gebracht wird u. dann aber durch Stoß zweiter Art auf einen niederen Vibrationszustand mit sehr geringer Absorptions- u. Emissionswahrscheinlichkeit fallt. (Journ. opt. Soc. America 15 [1927]. 74—81. Washington [D. C.], Bureau of Standards.)

74—81. Washington [D. C.], Bureau of Standards.)

L. A. Sommer, Uber den Zeemaneffekt und die Struktur des Bogenspektrums von Rhodium. Mit der schon früher (C. 1927. I. 697) benutzten Anordnung wurden Zeemaneffekte an Rh-Linien gemessen. Das Wellenzahlsystem von Snyder (Astrophysical Journ. 14. 179 [1901]) wurde überprüft, korrigiert u. erweitert. In einer Tabelle sind die bisher gefundenen 136 Energiestufen des Rh-Atoms zusammengestellt; diesen werden mit Hilfe der Auswahlregel J = 0 oder  $\pm 1$  relative innere Quantenzahlen J zugeordnet. Die L- u. R-Werte wurden mittels Intensitätsunterss. u. Zeemaneffektmessungen ermittelt, die in einer ausführlichen Tabelle wiedergegeben sind. Einige anormale Zeemaneffekte werden diskutiert. Es kombinieren solche u. nur

solche Terme, für die die Summe der Änderung ihrer l-Werte eine ungerade Zahl ist. Es wird ein empir. u. ein theoret. Termschema aufgestellt. Für die Ionisierungsspannung des Rh-Atoms berechnen sich aus der Seriengrenze  ${}^3F_4$  7,7 V. Die Spektren von Ru, Rh u. Pd werden vergliehen. Schließlich sind in einer Tabelle etwa 1000 (von 1600) Linien als Kombinationen zwischen den 136 Termen dargestellt. (Ztschr. Physik 45 [1927]. 147—93. Gottingen u. Pasadena [Cal.].)

R. K. MÜLLER.

Fred Vles, Über die optischen Eigenschaften einiger Farbstoffe, die in konzentrierten Neutralsalzlösungen die Farbe andern. Vf. untersucht die Änderung der spektralen Absorption bei Farbstoffen, die, ohne ph-Indikatoren zu sein, Farbanderungen in Ggw. konz. neutraler Salze zeigen, z. B. Sulfoncyanin 5 R in KCl-Lsgg. Mit KCl allein ergaben sich keine genügend scharfen Resultate bzgl. der Abhängigkeit der spektralen Verschiebung vom "pkci", es sind noch weitere Salzlsgg, zu prüfen. (Compt. rend.

Verschiebung vom "pkci", es sind noch weitere Salzlsgg. zu prüfen. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 644—46.)

R. K. Müller.

Siegfried Rösch, Krystallographische, insbesondere optische Untersuchungen an einigen bemerkenswerten organischen Substanzen. Das rhomb. p-Toluylacetophenonenol,  $\mathrm{CH_{3}\cdot C_{6}H_{4}\cdot COH}{=}\mathrm{CH\cdot CO\cdot C_{6}H_{5}}$ , wird zunächst krystallograph. vermessen, dann werden an geeigneten Prismenflächen die Brechungsindizes  $\alpha$  u.  $n_{h}$  (Mittelwert zwischen  $\beta$  u.  $\gamma$ ) u. der scheinbare Achsenwinkel 2 E, der außerst wenig temperaturabhangig ist, bestimmt. Die Methode der spektralen Interferenzen, deren Auswertung ausführlich besprochen wird, liefert die - stark dispergierenden - Werte der Doppelbrechung  $\beta$ — $\gamma$ ; dadurch sind  $\beta$ , V u.  $\gamma$  gewonnen. In gleicher Weise werden die opt. Konstanten des ebenfalls rhomb. Dibenzoylmethanenols,  $C_6H_5$ ·COH=CH·CO· $C_6H_5$ , u. zwar der  $\beta$ -Form (F. 77,5°), bestimmt. Die Tatsache, daß die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Kurven dieser Substanz sich im Roten schneiden, d. h. die Substanz hier einachsig ist, wird benutzt, um aus den gemessenen Werten von  $n_h$ ,  $n_v$ , E u.  $\varepsilon$  alle übrigen opt. Konstanten zu berechnen, wobei sich eine gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ergibt. Ergebnisse: Die Brechungsexponenten liegen zwischen 1,64 u. 2,40, die Doppelbrechungen zwischen 0 u. 0,68, die Dispersion der Achsenwinkel zeigt die extrem hohen Werte von 100° bei der ersten Substanz u. noch höhere bei der zweiten. Die außerst starken Dispersionen der Doppelbrechung werden mit der Ehringhausschen Tabelle der N-Werte verglichen u. die sich zeigende Diskrepanz unter Angabe von Verbesserungsmöglichkeiten diskutiert. Der dritte Teil der Arbeit bringt eine Berechnung der stark übernormalen bzw. anormalen Interferenzfarben beider Substanzen u. ihre Darst, im Farbendreieck, sowie zum Vergleich die Darst. der entsprechenden Kurven n. Interferenzfarben. Schließlich wird der Helligkeitsverlauf bei diesen Substanzen u. bei n. Interferenzfarben graph, angegeben u. eine Darst, der Farben durch die Nummern des OSTWALDschen Farbenatlas mitgeteilt. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 65 [1927]. 680 TOLKSDORF. bis 711. Leipzig.)

G. Kornfeld und W. Steiner, Die Lichtabsorption in trockenem Chlor. Es wird die Bandenkonvergenzstelle von absol. trockenem Cl bestimmt. Die Lage dieser Stelle befindet sich innerhalb der Fehlergrenze in Übereinstimmung mit den von Frank u. Kuhn gefundenen Werten. Es wird damit gezeigt, daß die Dissoziation im trockenen Cl bei der gleichen Wellenlange wie im feuchten Cl einsetzt. Man muß nach Vf. bei der Bestrahlung mit blauem Licht immer die Anwesenheit von angeregten u. nicht angeregten Chloratomen in Rechnung setzen, jedoch nicht die Anwesenheit von angeregten Chlormoll. Es wird die Quantenausbeute bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht bestimmt. Sie beträgt zwischen 6 u. 7 Moll. auf ein absorbiertes Lichtquant.

(Ztschr. Physik 45 [1927]. 325—30.)

M. Weingeroff, Die Änderung der Zahl der Dispersionszentren des Natriumdampses mit der Temperatur des gesättigten Dampses. Die Frage nach der Veränderung der Zahl der Dispersionszentren, die am Prozeß der Lichtabsorption teilnehmen, mit der Temp. des gesätt. Dampses veranlassen Vf. zur Ausarbeitung einer Methode, mit der diese Best. für jede Absorptionslinie vorgenommen werden kann. Die Unters. erstreckt sich auf die Linien D<sub>1</sub> u. D<sub>2</sub> des Na. Dabei wird gefunden, daß die Änderung der Zahl der Dispersionszentren proportional mit der Dichte des gesätt. Dampses verläust. Aus der Abhängigkeit der Dichte des gesätt. Na-Dampses von der Temp. wird die Verdampsungswärme ermittelt u. mit deren Hilse wird die chem. Konstante von Nernst umgerechnet. (Ztschr. Physik 45 [1927]. 416—29.)

G. Pokrowski, Uber die Ursachen der Depolarisation des Lichtes in dispersen Systemen. (Vgl. C. 1927. II. 787.) Vf. diskutiert die möglichen Ursachen des kleinen Polarisationsgrades des von grob dispersen Systemen gestreuten Lichtes. Bei Wasser-

nebeln kann die Depolarisation durch Zusammenwrkg. verschieden großer Teilchen erklärt werden, während bei gröber dispersen Suspensionen auch die Struktur bzw. Form der Teilchen zu berücksichtigen ist. Bei größeren Konzz. kann außerdem Depolarisation durch mehrfache Streuung verursacht werden. (Ztschr. Physik 45 [1927]. 135—39. Moskau, Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.)

LESZYNSKI.

S. L. Langedyk, Die Lichtverteilung bei zwei absorbierenden Medien. Herrn J. Plotnikow zur Abwehr. Polemik. Vf. widerlegt die Argumente von PLOTNIKOW (C. 1927. 1. 403) u. zeigt, daß die Formel von PLOTNIKOW zu unüberbrückbaren Widersprüchen führt. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 25 [1927]. 29—32. Delft, Lab. f. organ. Chem. d. Techn. Hochsch.)

A. H. Pfund, Die Verschiebung der infraroten Reflexionsmaxima mit der Temperatur. Der Einfluß der Temp. auf die Reflexion wurde an Calcit, geschmolzenem Quarz u. Glas im Gebiet von 6—10  $\mu$  untersucht. Die Reflexionskurven zeigen, daß die Reflexionsmaxima mit zunehmender Temp. nach längeren Wellenlängen hin verschoben werden, u. daß das Reflexionsvermögen mit zunehmender Temp. abnimmt. (Journ. opt. Soc. America 15 [1927]. 69—73. Baltimore [Md.], JOHNS HOPKINS Univ.)

Gr. Landsberg, Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. II. Abhängigkeit der Intensitat des zerstreuten Lichtes von der Temperatur. (I. vgl. C. 1927. II. 1544.) Es wird die Abhängigkeit des zerstreuten Lichtes in einem Quarzkrystall von der Temp. untersucht. Diese erweist sich als linear. (Ztschr. Physik 45 [1927]. 442—48. Moskau.)

Benjamin.

Max Haase, Messung und Vergleich der optischen Eigenschaften der hochlichtbrechenden, isostrukturellen Verbindungen Mg, Ca, Sr, Ba mit O, S, Se und Te. Zur Best. der Lichtbrechung dieser sehr hoch brechenden Stoffe verwandte Vf. die Einbettungsmethode in hoch lichtbrechende Gläser aus Se-S u. Piperin-SbJ3. Die Lichtbrechung von MqO beträgt für  $n_D = 1,7366 \pm 0,001$ ,  $n_{Tl} = 1,7416 \pm 0,0005$  u. für  $n_C = 1,7335 \pm 0,001$ . Die D. betrug 3,579  $\pm 0,002$ . Ein grüner *Periklas* von Nordmarken mit 8,45 MnO, 0,39 FeO u. 2,12 ZnO hatte die bedeutend höhere Brechung von  $1,759 \pm 0,002$ . CaO hat bei  $20^{\circ}$  n<sub>D</sub> =  $1,838 \pm 0,002$  u. n<sub>Tl</sub> =  $1,845 \pm 0,003$ . SrO hat  $n_{535} = 1,880$ ,  $n_{570} = 1,875$ ,  $n_{600} = 1,8675$ ,  $n_{630} = 1,863$  u.  $n_{656} = 1,8565$  je  $\pm 0,001$  u. BaO  $n_{520} = 2,002 \pm 0,001$ ,  $n_{557} = 1,989 \pm 0,002$ ,  $n_{680} = 1,980 \pm 0,001$  u.  $n_{650} = 1,960 \pm 0,004$ . BeO wurde durch Glühen von Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hergestellt u. das dabei entstehende Prod., welches isotrop war, untersucht. Dabei wurde die Abhängigkeit der Lichtbrechung von der Herstellungstemp. des BeO untersucht u. gefunden, daß dieselbe mit steigender Temp. zunimmt. Bei 1300° ist das Prod. nicht mehr isotrop, sondern bildet kleine doppelbrechende Krystallchen, welche mit dem hexagonalen BeO von Mallard ident, sind. Die Röntgenspektroskopie ergab aber auch für das bei 320° erhaltene BeO hexagonale Struktur. Die Teilchen scheinen nur so klein zu sein, daß sie durch das Mk. nicht mehr voll erfaßt werden können. MgS hat die Lichtbrechung  $n_D = 2,26 \pm 0,07$ . CaS hat  $n_{520} = 2,161$ ,  $n_{589} = 2,137$ ;  $n_{633} = 2,124$ u.  $n_{656} = 2,120$  jo  $\pm$  0,002. SrS hat  $n_{540} = 2,122$ ,  $n_{570} = 2,114$ ,  $n_{595} = 2,105$  jo  $\pm$  0,003 u.  $n_{656} = 2,087 \pm 0,005$ . BaS hat  $n_{D} = 2,155 \pm 0,005$ . Die Selenide wurden durch Red. von Selenaten oder wie beim MgSe durch Behandlung des geschmolzenen Metalls mit einem Gemisch von H2 u. Se-Dampfen dargestellt. Es bildet ein zerfließliches hellgraues Prod., welches sich an der Luft zersetzte. Die Lichtbrechung nD war größer als 2,42. CaSe hat  $n_{555} = 2,292$ ,  $n_{559} = 2,274$ ,  $n_{620} = 2,261$  u.  $n_{656} = 2,245$  je  $\pm 0,002$ . SrSe hat  $n_{540} = 2,252$ ,  $n_{565} = 2,236$ ,  $n_{589} = 2,220$ ,  $n_{620} = 2,208$ ,  $n_{656} = 2,190$  je  $\pm 0,003$ . BaSe hat  $n_{560} = 2,289$ ,  $n_{539} = 2,268$ ,  $n_{620} = 2,252$  u.  $n_{675} = 2,230$ . MgTe konnte nicht dargestellt werden, während CaTe durch Red. von CaTeO<sub>4</sub> im H<sub>2</sub>-Strom bei 680° erhalten wurde u. n<sub>D</sub> = >2,51 aufwies. SrTe aus SrTeO<sub>3</sub> durch H<sub>2</sub> bei 6900 hatte n<sub>D</sub> =  $2,408 \pm 0,004$  u. nc =  $2,367 \pm 0,005$ . BaTe wurde durch Red. von BaTeO, dargestellt u. bildet Pseudomorphosen nach dem Tellurat. Es hat  $n_D = 2,440 \pm 0,005$ u. nc = 2,379 ± 0,003. Die Gitterkonstante des BaTe wurde ebenfalls bestimmt, sie lieferte den Wert  $a=6.82\pm0.02$  Å. Von diesen Verbb. wurden nun die Molvolumina berechnet u. auf die Gesetzmäßigkeiten der Brechungsindizes beim Austausch der Ionen hingewiesen. Die Molvolumina zeigen innerhalb der Fehlergrenzen die von den Alkalihalogeniden her bekannten Abweichungen von der Additivität der Einzelvoll. Aus den Brechungsindizes wurden weiter die Werte für die opt. Raumerfüllung berechnet. Die gleichen Effekte wie für die Molvoll. treten bei den Molrefraktionen auf, was auf eine Deformation der Ionen zurückzuführen ist, u. zwar zeigen sich bei gleichem Anion große Effekte gegenüber den Alkalihalogeniden, wahrend bei gleichem Kation dieselben beinahe in der gleichen Große sind wie bei den Alkalihalogeniden. (Ztsehr. Krystallogr. Mineral. 65 [1927]. 509—87. Kiel.)

G. Calcagni, Wirkung des magnetischen Feldes auf optisch aktive Substanzen. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 713—16. — C. 1927. II. 2263.) Krüger.

E. Rumpf, Über die Gitterkonstante der CaS- und SrS-Samariummischphosphore. Vf. untersucht vermittels einer Debye-Scherrer-Anordnung die Gitterkonstanten der CaS u. SrS-Samariummischphosphore. Aus den erhaltenen Diagrammen wird auf einen kontinuierlichen Übergang zwischen reinem CaS u. reinem SrS Phosphor geschlossen. Bei einer Mischung von ungefähr zwei Drittel Sr u. ein Drittel Ca-Atomen zeigt die Gitterkonstante eine beträchtliche Variationsbreite. Es wird versucht, eine Deutung der Beobachtungen unter dem Gesichtspunkt der verschiedenen Polarisationseigg. der Ionen zu geben. (Ann. Physik [4] 84 [1927]. 313—22.) Benjamin.

Walther Kutzner, Über Szintillationsspektren. Die durch α-Strahlen hervorgerufenen Szintillationen sollen von Tribolumineszenz herrühren. Diese Auffassung wird nicht vom Vf. vertreten, sondern es wird gezeigt, daß die durch α-Strahlen an Zinksulfiden hervorgerufenen Szintillationen nicht ohne weiteres auf Triboluminescenz zurückzuführen sind, auf Grund unterschiedlichen Verh. in der Farbe u. in der Art des Nachleuchtens. Es werden untersucht die Spektren von ZnSCu, ZnSBi, ZnSU. Bei den untersuchten Zinksulfiden wird dabei gefunden, daß das ausgesandte Licht bei der Erregung mit α-Strahlen spektral gegenüber der gewöhnlichen Lichtphosphoreszenz stark nach dem kurzwelligeren Ende des Spektrums verschoben ist. (Reproduktionen der Spektren des Szintillationsleuchtens u. der Lichtphosphoreszenz.) Es wird nicht einwandfrei geklärt, ob die Lage der Banden des Szintillationsleuchtens mit den Lichtphosphorescenzbanden ident. ist. (Ztschr. Physik 45 [1927]. 343—49.) BENJ.

V. Kondratjew, Über den Mechanismus einiger chemischer Leuchtreaktionen. Aus dem Reaktionsleuchten zeigt sich, daß die Rk. zwischen K u.  $HgCl_2$  auf 2 Arten vor sich geht. Eine Rk. verläuft im freien Gasraum, die zweite erfordert die Anwesenheit eines festen Körpers. Beide Rkk. verlaufen unabhängig voneinander. Das Spektrum des bei der Raumrk. auftretenden Leuchtens enthält nur die Linien des K u. Na (im K war stets Na enthalten u. umgekehrt), während das Spektrum der Oberflächenrk. vermutlich zum HgCl u. nicht zum HgCl2 gehört. Der Mechanismus beider Rkk. wird diskutiert. Die Rkk.  $K, Na + HgBr_2, HgJ_2$  u.  $CdCl_2$  verlaufen ähnlich wie die K + HgCl2-Rk. Die bei diesen Rkk. auftretenden Spektren werden beschrieben. Als erregendes Zentrum bei der Raumrk. wird das Dipolmol. (Me+) (X-) angenommen, das aus den n. Atomen Me u. X entsteht. Das Auftreten der höheren Glieder der Alkaliserien wird durch die Eigg. eines solchen Dipols erklärt. (Ztschr. Physik 45 [1927]. 67—82. Leningrad, Physik.-Techn. Röntgeninst.)

Harry B. Weiser und Allen D. Garrison, Die Rolle des Wassers bei der photochemischen Zersetzung von Zinksulfid. Es wird die photochem. Zers. in verschiedener Weise hergestellter ZnS-Praparate in Berührung mit W. oder wss. Lagg. von ZnCl., Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> bei Bestrahlung mit Quarzquecksilberlicht untersucht. ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. sensitiviert das ZnS derart, daß auch langsam gefälltes, krystallines, nicht geglühtes ZnS dunkel wird; die Alkalisalze stark adsorbierbarer mehrwertiger Anionen verzögern oder verhindern dagegen die Schwärzung. In KBr-Lsg. suspendiertes AgBr wird weniger schnell dunkel als in W. suspendiertes. — Die bisherigen Theorien zur Erklärung der Rolle des W. bei der photochem. Zers. des ZnS sind unmöglich bzw. unwahrscheinlich. Vff. nehmen an, daß das W. als dissoziierendes Lösungsm. für ZnS u. adsorbierte Zn-Salze fungiert, wodurch Zn-Ionen entstehen, die an dem Gitter adsorbiert werden. Analog dem Verh. der Ag-Halogenide in Ggw. adsorbierter Ag-Ionen müssen adsorbierte Zn-Ionen die zur Zers. des ZnS erforderliche Energie herabsetzen. Alle Faktoren, die die Bidg. von Zn-Ionen in unmittelbarer Nähe der ZnS-Oberfläche begünstigen, erhöhen daher die Lichtempfindlichkeit. (Journ. physical Chem. 31 [1927]. 1237—45. Houston [Texas], The Rice Inst.) Kr.

#### A. Elektrochemie. Thermochemie.

J. F. Mc Clendon, Über die Dicke der Helmholtzschen Doppelschicht. Die Dicke der Helmholtzschen elektr. Doppelschicht wird für 0,1-n. Lsg. von KCl zu 0,194 × 10<sup>-6</sup> cm, die für 0,001-n. Lsg. zu 0,325 × 10<sup>-6</sup> cm bestimmt. Die Dicke der Schicht nimmt also mit der Verdünnung des Elektrolyten zu, sie wächst auch mit der Frequenz

des Wechselstroms. Die Ergebnisse stehen wenigstens qualitativ im Einklang mit den Befunden von Gouy. (Science 66 [1927]. 200. Univ. of Minnesota.) E. JOSEPHY.

Alfons Bühl, Über die Potentialdifferenz in der Doppelschicht an der Oberflüche einfacher Elektrolyte und des reinen Wassers. BICHAT u. BLONDEL hatten versucht (Journ. Physiol. 2. 548 [1883]) die Potentialdifferenz der Doppelschicht zu messen, die durch elektr. Wanderung von Gasbläschen u. durch die Wasserfallwrkg, angezeigt war. Diese Versuchsergebnisse sind nach Vff, nicht einwandfrei. Vf. bespricht die Fehlerquellen dieser Tropfensondenmethode u. arbeitet diese Methode dann für Prāzissionsmessungen aus. Dies ist möglich, wenn man sich bei den wss. Lsgg. von KCl, NaCl, LiCl u. HCl auf geringe Konz. beschränkt, unter Benutzung von besonders hergestellten Kalomelelektroden u. unter Vermeidung der Wasserfallwrkg. Bei der Unters. werden Gesetzmäßigkeiten für die Abhängigkeit der Potentialdifferenzen von der Konz. bei den einzelnen Elektrolyten gefunden u. zwar ergibt sich bei den Alkalichloriden ein Maximum, das sich mit zunehmender Kationenbeweglichkeit nach kleineren Konzz, verschiebt (Kurven). Bei der vom Vf. ausgearbeiteten Versuchsanordnung tritt ein unerwünschtes Diffusionspotential auf. Zu seiner Berechnung wird die NERNSTsche Formel  $E_d=u-v/u+v$   $R\Theta\ln C_1/C_2$  einer Kritik unterzogen. Bei konzentrationsabhängigen Ionenbeweglichkeiten u. bei vollständiger Dissoziation verliert sie ihre Gültigkeit u. muß deshalb durch die Gleichung von PLANCK ersetzt werden. Ein Vergleich der experimentellen Befunde beim HCl mit dem berechneten Diffusionspotential stellt nach Vf. einen Nachweis dafür dar, daß die verdünnten Lsgg. starker Elektrolyte vollständig dissoziiert sind u. nur die Ionenbeweglichkeit sich mit der Konz. andert. Es folgt eine Deutung der oben genannten Maxima. Dabei ergibt sich die Möglichkeit einer Extrapolation auf reines W. Diese beträgt nach den vom Vf. ausgeführten Messungen 5,5 + 0,5 Millivolt, wobei die äußerste, der Luft zugewandte Wasserschicht negativ geladen ist. (Ann. Physik [4] 84 [1927]. 211—44.) Benj.

V. Sihvonen, Elektrolytische Oxydation und Reduktion in Gegenwart einiger Gase. (Vgl. C. 1927. II. 21.) Vf. zeigt, daß für die Bldg. von  $H_2O_2$  in der Wechselstromanalyse am Pt-Netz in H2SO4 oder NaOH die Ggw. einer Gasphase erforderlich ist. Strompotentialmessungen stützen diesen Befund. Unters. der katalyt. Wrkg. von V-Verbb. auf anod. Strompotentialwerte in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter verschiedenen Verhältnissen zeigen. daß das Anodenpotential in verd. vanadinsäurehaltiger H2SO4 nach dem Wendepunkt für die O2-Entw. mit der logarithm. Stromstärke scharf linear ansteigt. Die Vanadinsäure scheint die Reaktionswiderstande bei der Einstellung des elektromotor. Gleichgewichts zwischen Ozon u. O2 in dem anod. sich bildenden Gas aufzuheben. Wenn die Anode durch einen überlagerten Wechselstrom schon einmal depolarisiert worden ist, wird sie durch einen Zusatz von Vanadinsaure bei gesteigerter Stromstarke stark weiter depolarisiert. Aus dem Verlauf der Potentialwerte geht hervor, daß für beginnende Sauerstoffbldg, auch dann etwa derselbe Wendepunkt von 1,2 V auftritt, wenn die kathod. Stromstoße des Wechselstroms durch die stark reduzierende Lsg. einer Vanadylverb. u. die anod. Stromstöße durch einen durch die Gleichstromanode eingeleiteten Sauerstoffstrom ersetzt werden. — Vf. untersucht ferner die Bldg. von Überschwefelsäure durch anod. Einleitung des durch Funkenentladungen aktivierten Stickstoffs in H<sub>2</sub>SO, u. das kathod. Verh. des aktivierten Stickstoffs. Es wurden dabei sowohl platinierte Netzelektroden (Pt), als ein mit Wechselstrom oxydiertes Anodennetz (PtO2) u. ein elektrolyt, amalgamiertes Kathodennetz angewandt. Die Aktivierung des Stickstoffs führt zu einer starken Depolarisation an der Anode. Nach Elektrolyse mit der oxydierten Pt-Anode bei 0,1 mA. unter Verwendung eines Diaphragmas ließ sich Überschwefelsaure nachweisen, diese scheint entweder durch die minimale O<sub>2</sub>-Menge in dem aktivierten N<sub>2</sub>, oder durch den im Elektrolyten gel. u. durch den aktivierten Stickstoff aktivierten Sauerstoff gebildet zu werden. — In alkal. Lsg, verbindet sich der aktivierte Stickstoff bei Elektrolyse bei niedriger Stromstarke nicht mit anod. Sauerstoff. Im Gegenteil wird dabei bis zur Entw. des O2 eine Polarisation beobachtet. - An der Kathode wirkt die Aktivierung des Stickstoffs depolarisierend. Es scheint, daß der durch elektr. Entladungen aktivierte Stickstoff mit kathod. Wasserstoff NH<sub>3</sub> bildet. — Mit den Netzelektroden wurden Strompotentialwerte auch für Luft, NO, CO<sub>2</sub>, CO u. SO<sub>2</sub> in saurer u. alkal. Lsg. aufgenommen. Für Luft, NO u. CO<sub>2</sub> haben die Potentialkurven einen zusammengesetzten Charakter. CO u. SO2 polarisieren die sauerstoffbeladenen Elektroden anfangs deutlich anod. nach negativeren Potentialen. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Scrie A. [KOMPPA-Festschrift.] 29 [1927]. Nr. 14. 19 Seiten. Helsinki. Sep.) E. JOSEPHY.

F. P. Bowden jr., Über das Andauern der Spannung an einer Quecksilberkathode bei geöffnetem Strom. Nach einer Elektrolyse von verdünnter Schwefelsaure halt die Überspannung an der Hg-Kathode beim Öffnen des Stromes noch einige Stunden an. Es wird durch Verss. gezeigt, daß dieser Effekt durch Verunreinigungen, die als Na, Mg, Al, Zn, Pb u. As identifiziert werden, hervorgerufen wird. Die Verunreinigungen betragen dabei weniger als 10-8 g. Es wird gezeigt, daß die H-Ionenkonz. an der Kathode anders ist, als im Hauptteil des Elektrolysiergefäßes. Diese Tatsache ist nach Vf. maßgebend für den Verlauf des Potentialabfalles. In reinen Lsgg. wird das Potential an der Kathode kontrolliert durch Beigabe von Spuren negativer Metall-verunreinigungen an ihre Oberfläche. Die Ggw. dieser Verunreinigungen bietet für Vf. eine genügende Erklärung für das Auftreten der an Hg-Kathoden beobachteten "Hydride". (Trans. Faraday Soc. 23 [1927]. 571—83. Univ. of Cambridge.) BENJ.

Sakae Makio, Die Mercurosulfatelektrode zur Prüfung von Akkumulatoren-Vf. bestimmte das Eigenpotential einer n-Mercurosulfatelektrode bei  $18^{\circ}$  zu 0.675 V., welche er zu Kontrollen von Akkumulatoren bei der Ladung u. Entladung benützt. Der Temp.-Koeffizient dieser Elektrode beträgt -0.00026 V pro Grad. Die EMK. dieser Elektrode berechnet sich für die Temp.  $t^{\circ}$  zu E=0.6758-0.00026 (t-18). (Trans. Amer. electrochem. Soc. 53 [1927]. 7 Seiten Sep.)

Einar Biilmann und Andreas Klit, Kolloidales Palladium als Katalysator in der Wasserstoffelektrode. Durch Zusatz von kolloidalem Pd zur Elektrodenfl. wird die elektromotor. Rk. der Wasserstoffelektrode so weit beschleunigt, daß auch mit blanken Pt- u. Au-Elektroden wohldefinierte Potentiale erhalten werden. Die mit blanken Pt-Elektroden erreichten Potentiale stimmen genau mit den Potentialen überein, die sich bei Verwendung der mit Platinschwarz überzogenen Pt-Elektroden geben. Mit Goldelektroden wird eine geringere, aber noch ziemlich gute Übereinstimmung erreicht. Vff. haben bei verschiedenen Konzz. von kolloidalem Pd gearbeitet. Bei zu geringen Pd-Konzz. werden die Elektroden leicht polarisierbar. Bei 2 mg kolloidalem Pd im Liter können noch definierte Potentiale gemessen werden. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 566—71. Kopenhagen.)

Wolf Johannes Müller, Stromdichte, Spannungskurven und Zeiterscheinungen bei Passivierung verschiedener Metalle. Zusammenfassender Vortrag über die Passivierungserscheinungen bei Fe, Ni u. Cr. Über Passivierung von Fe vgl. C. 1927. II. 789, von Cr vgl. C. 1927. II. 1933. Die Stromspannungskurve von Ni verläuft im Prinzip ähnlich wie die des Fe. Im Gegensatz zum akt. Fe zeigt akt. Ni die Erscheinung der Anfangspolarisation, die aber nicht als Passivierungserscheinung zu deuten ist. Bei Stromdichten von ca. 30 mA zeigt Ni die Erscheinung der "Bedeckungsaktivität", bei Stromdichten von ca. 50 mA geht Ni in den passiven Zustand über, der aber nicht vorhält. Erst bei 170 mA ist die Stromdichte groß genug, um Ni bei Auflösung der Deckschicht im passiven Zustand zu halten. — Die Kurven, die den zeitlichen Verlauf der Passivierung bei verschiedenen Stromstärken wiedergeben, zeigen den gleichen Charakter wie beim Fe. Auf Grund seiner Resultate erklärt Vf. als primäre Ursache der Passivierung die Bldg. der Deckschicht, die die effektiv wirksame Stromdichte erhöht. Die Passivierung selbst soll in einer Umwandlung des Metalls unter Einw. der hohen effektiven Stromstärke bestehen. Diskussion. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 401—06. Wien.)

Frank M. Gentry, Gleichung für die Elektronenleitfähigkeit in unipolaren, nichtmetallischen Häutchen. Die Gleichung wird aus der Poissonschen Potentialgleichung
abgeleitet. (Science 66 [1927]. 284—85. New York [N. Y.], New York Edison
Co.)

E. Josephy.

Sojiro Oka, Elektrische Leitfähigkeit von Borax. Es wurde die Leitfähigkeit k von Borax (Apparatur) bestimmt u. in geschmolzenem Zustand geringer gefunden als bei vielen anderen geschmolzenen Salzen.  $k \times 10^3 = 155~(800^\circ)$ , 71 (700°), 17,5 (600°) u. 1,76 (500°). Die k-Temp.-Kurve wies bei der dem F. entsprechenden Temp. keinen Knick auf. Bei niedrigeren Tempp. war der Borax im glasigen Zustand. In dem Diagramm aus den Koordinaten log k u. 1/T entspricht die gerade Verbindungslinie der den Tempp.  $660-480^\circ$  zugehörigen Punkte vom Typ log k=-A/T+B dem Übergang aus dem Schmelz- in den glasigen Zustand. Auch für tiefere Tempp. besteht eine ähnliche, sich mit der anderen Geraden bei ca.  $480^\circ$  schneidende Kurve. Die Bedeutung des Schnittpunktes ist noch unbekannt. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 162-63. Tokyo, Imp. Univ.)

Heinrich Goldschmidt, Erling Marum und Leif Thomas, Die Leitfähigkeit einiger mittelstarken Sauren in Methylalkohol und ihre katalytische Wirkung. II. Mitt. (I. vgl. C. 1926. I. 315.) Es wird die Leitfähigkeit von Trinitro-m-kresol in W., von Na-, Piperidinium- u. Phenyliumtrinitro-m-kresylat u. Piperidinium- u. Diathylammoniumpikrat in absol. Methylalkohol bestimmt u. daraus durch Vergleich der loo-Werte der Pikrate u. m-Kresylate für loo des Trinitro-m-kresols 196,2 gefunden. Ferner wird die Leitfähigkeit des Trinitro-m-kresols in wss. u. absol. Methylalkohol gemessen u. daraus der Dissoziationsgrad α u. die Affinitatskonstante nach BJERRUM berechnet. In W. ist die Leitfahigkeit des Trinitro-m-kresols ungefahr ebenso groß wie diejenige der Pikrinsaure, in Methylalkohol u. A. geht die Dissoziation noch starker zurück als bei Pikrinsaure. Verss. über die Esterifizierungsgeschwindigkeit von Essigsaure u. Phenylessigsaure in Methylalkohol bei Ggw. von Trinitro-m-kresol u. Trichloressigsaure u. Vergleich mit den früheren Ergebnissen für Pikrinsaure, Trichlorbuttersaure u. HCl bestätigt, daß k/c  $\alpha$  (c = Konz. des Katalysators, k = Geschwindigkeitskonstante) etwas von der Natur des Katalysators abhängt; danach scheint neben der H'-Konz. bzw. der Konz. der Ionen (Alkohol-H') noch ein anderer Faktor auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit Einfluß zu haben. Für W.-Konzz. n bis 0,5-n. entspricht die für Trinitro-m-kresol u. Trichloressigsaure als Katalysatoren gefundene Rk.-Geschwindigkeit der Gleichung:  $k_n = k_0 \cdot \alpha_n \cdot c \cdot v/(n+r)$   $(k_0 = k/c \alpha)$ . Bei hoherem W.-Geh. (n = 1 u. 2) ist außer bei Isovaleriansaure die Abnahme der Veresterungsgeschwindigkeit größer als die Formel verlangt, doch ist das Verhältnis der berechneten u. gefundenen Geschwindigkeitskonstanten für Pikrinsaure, Trinitro-m-kresol, n-Buttersaure, Isobuttersaure u. Trichloressigsaure nahezu dasselbe, für Trichlorbuttersaure dagegen kleiner. Benzoesaure, mit Pikrinsaure verestert, zeigt viel großere Unterschiede zwischen berechnetem u. gefundenem  $k_n$ . Die Wrkg. des W. auf die Affinitätskonstante des Trinitro-m-kresols ist ungefähr dieselbe wie bei Trichloressigsäure, Trichlorbuttersaure u. auch bei Pikrinsaure für n < 2. Daraus geht hervor, daß die Wrkg. des W. sich im wesentlichen auf das H'-Ion beschrankt, u. die Anionen nur eine untergeordnete Rolle spielen, nach dem Schema: (Alkohol, H') + Wasser = (Wasser, H') + Alkohol. (Ztschr. physikal. Chem. 129 [1927]. 223—40. Oslo, Univ.) KRÜGER. W. Nernst, Zur Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Unter Anerkennung der

physikal. Grundlagen der Debyeschen Theorie wird eine weitgehende Einschränkung des Anwendungsbereiches dieser Theorie gefordert. Nach den Messungen von Orth-MANN (C. 1927. II. 1133) war in der Formel:  $W_{\infty} = -U(1-\alpha) + B V_{\infty}$  ( $W_{\infty} =$ Verdünnungswarme; U = Dissoziationswarme; B = der im Sinne der DEBYEschen Theorie die positivo Verdünnungswärme angebende Faktor) weder U noch  $(1-\alpha)$ einzeln berechenbar, sondern, zunächst nur das Prod.  $U(1-\alpha)$ . Messungen von Naudé ergaben, daß in Übereinstimmung mit den theoret. Forderungen des Vf.  $U(1-\alpha)$  für  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ , KCl u. LiCl mit abnehmender Temp. deutlich zunimmt. Es zeigte sich ferner, daß in 0,1-n. Lsg. LiCl nicht merklich assoziiert ist, d. h. es kann auf dieses Salz, was den Einfluß der Konz., nicht was den Wert des Koeffizienten anlangt, bis zu diesen Konzz. die DEBYEsche Theorie als gultig angesehen werden. Daraus ergibt sich für die Verdunnungswarme die Formel:  $W_{\infty} = 320 \text{ Vc}$ . Die Anwendung des Faktors 320 auf die Ergebnisse der Messung des Temp.-Koeffizienten der Verdünnungswarmen der anderen untersuchten Salze führt nun zur Best, des Grades der Assoziation dieser Salze. Es ergibt sieh, daß der Einfluß der elektrostat. Anziehung der Ionen auf den osmot. Druck merklich kleiner ist, als bisher angenommen wurde. Der Koeffizient 320 (18°) kann durch Unters. des fast völlig dissoziierten NaCl bestätigt werden. Durch Messungen der Verdünnungswarmen von LiCl u. NaCl ergibt sich, daß der Temp.-Koeffizient der Größe 320 so klein ist, daß er für die Bestst. des Dissoziationsgrades vernachlässigt werden kann. Die Messungen werden durch die folgende Tabelle wiedergegeben; es bedeutet U die Dissoziationswarme,  $(1-\alpha)$  die

	U	1 — α	1 — α' (ber.)	1 — α' (bcob.)
KNO <sub>4</sub>	3140 2750 1680 3040	0,07 0,04 0,03 0,02 [0]	0,20 0,17 0,16 0,15 [0,13]	0,217 0,154 0,161 0,161 [0,13]

für 0° berechneten wahren Assoziationsgrade für 0,1-n. Lsgg.,  $(1-\alpha')$  die scheinbaren Assoziationsgrade; der beobachtete  $(1-\alpha')$ -Wert des LiCl ist von größeren Verdünnungen auf 0,1-n. Lsg. extrapoliert, indem angenommen wurde, daß, wie für die Verdünnungswarmen, so auch für die EE. die Vc-Formel zutrifft.

Die Arbeit enthält eine Polemik gegen die von Hückel (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 3. [1924]) gegebene Darst. der Debyeschen Theorie. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 428—31. Berlin.)

R. Morgan Davies, Die Anderung der Elastizität von Rochellesalz mit der Temperatur. Ähnliche Unstetigkeiten wie VALASEK (C. 1922. III. 319) für den Piezoelektrizitätsmodul des Rochellesalzes bei —15° u. +23° gefunden hat, findet Vf. in den Werten für die Elastizität bei diesen beiden Tempp. (Nature 120 [1927]. 332—33. Aberystwyth, Univ. Coll.)

Arthur Bramley, Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante von Wasserdampf. (Vgl. C. 1927. II. 1547.) Vf. bestimmt interferometr. nach der Michelsonschen Methode den Einfluß eines elektr. Feldes auf den Brechungsindex von Wasserdampf bei einem Druck von 26,7 mm. Die Theorie des Vf. (vgl. C. 1927. II. 1672) vermag die beobachtete Veränderung wiederzugeben. Diese Veränderung kann nicht auf die Elektrostriktion allein zurückgeführt werden, da hierdurch nur die Änderung der D., nicht aber die ebenso wesentliche Änderung der in der Lorentz-Kramerschen Dispersionsformel auftretenden Übergangswahrscheinlichkeiten erklärt werden kann. Der Brechungsindex von Hg-Dampf bei dem der Raumtemp. entsprechendem Druck u. der von Luft bei 760 eem zeigte keine Änderung mit der Feldstärke. (Journ. Franklin Inst. 203 [1927]. 701—11. Bartol Res. Found.)

Ignace J. Krchma und John Warren Williams, Die Dielektrizitätskonstanten binärer Gemische. III. Die elektrischen Momente einiger organischer Moleküle in Tetrachlorkohlenstofflösung. (II. vgl. C. 1927. II. 1238.) Vff. bestimmten die DEE. binärer Fl.-Gemische verschiedener Konzz. bei 25° mittels der früher beschriebenen elektr. Resonanzmethode u. bei Fll., die nennenswerte elektr. Leitfähigkeit zeigten, nach einer Brückenmethode. Weiterhin wurden die DD. der reinen Fll. u. der Lsgg. mittels eines Ostwald-Sprengelschen Pyknometers u. die Refraktionsindices mittels eines Pulfrich-Refraktometers bei 25° bestimmt. Studiert wurden Lsgg. von Toluol, Chlf., Å., Methylacetat, Äthylacetat, Aceton, A. u. Isoamylalkohol in CCl4. Die untersuchten Systeme lassen sich in 2 Gruppen teilen, je nachdem ob die mol. Polarisation des Gelösten mit der Konz. wechselt oder nicht wechselt. Sie ist konstant bei Bzl. u. Toluol in CCl4. Aus den Werten der mol. Polarisation wurden die elektr. Momente jedes der in CCl4 gel. Moleküle berechnet, u. zwar unter Benutzung der Modifikation von Langevin-Debye des Clausius-Mossottischen Gesetzes. Soweit dies möglich, wurden die erhaltenen Ergebnisse mit denen anderer Forscher vergliehen. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2408—16. Madison, Wisconsin, Univ.) Kindscher.

John Warren Williams und Rudolph J. Allgeier, Die Dielektrizitätskonstanten binärer Gemische. IV. Benzol als Lösungsmittel für gewisse feste Substanzen. (III. vgl. vorst. Ref.) Die DEE. u. die D.D. wurden von Isgg. von Benzoesäure, Phenol, Jod, Zinnjodid, Antimontrijodid u. Silberperchlorat in Bzl. mittels der früher beschriebenen Verff. bestimmt. Auch hier wurde die Modifikation von DEBYE des CLAUSIUS-MASSOTTIschen Gesetzes zur Berechnung der elektr. Momente der verschiedenen gel. Moleküle benutzt. Die erhaltenen Ergebnisse diskutieren die Vff. unter Bezugnahme auf die Vorstellungen der Atomstruktur u. der Löslichkeitsverhältnisse. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2416—22. Madison, Wisconsin, Univ.)

C. Drucker, Elektrischer Leitungswiderstand, spezifische Wärme und Umwandlungsvorgänge fester Metalle. Vf. hat die früher beschriebene, wesentlich verbesserte Methode Behrens u. Drucker (C. 1925. I. 552) der direkten Best. des Verhältnisses zwischen Temp.-Koeffizient α des Widerstandes u. spezif. Wärme c auf die umwandlungsfähigen Metalle Bi u. Ni angewandt u. stellt fest, daß die Methode ein sehr empfindliches Verf. zur Auffindung von Umwandlungsvorgängen fester Metalle darstellt. Bei der direkten Best. der Temp.-Koeffizienten α ergab sich die bekannte Abhängigkeit von Materialreinheit u. Vorbehandlung u. große Veränderlichkeit in der Nähe von Umwandlungstempp. — Die spezif. Wärmen c konnten aus α u. α/c in diesen Fällen vorläufig nur roh bestimmt werden. Zum Schluß weist Vf. hin auf die Möglichkeit der Anwendung der Methode zur Best. von Rk.-Geschwindigkeiten bei festen Metallen u. des Widerstandes in Fällen, wo die direkte absol. Messung desselben durch besondere

Umstände erschwert ist, besonders bei tiefen Tempp. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 673—90. Leipzig.)

Erich W. Lange und Georg Meßner, Verdünnungswärmen einiger starker Elektrolyte im Grenzgebiet der Debye-Hückelschen Theorie. Die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit sind bereits (C. 1927. II. 790) mitgeteilt worden. Nachzutragen sind neue Messungen des Verlaufs der Verdünnungswärmen von LiBr, KF u. CsCl in einem größeren Konz.-Gebiet. Bis auf einen veränderten Zahlenfaktor lassen sich die Verdünnungswärmen des LiBr bei zwei verschiedenen Tempp. durch das Debye-Hückelsche Grenzgesetz wiedergeben. Die positive Verdünnungswärme nimmt im Grenzgebiet infolge der Steigerung der Hydratationswärme pro Grad um 1/32,5 ihres Wertes zu. Hieraus ergibt sich eine einfache Beziehung für die Konz.-Abhängigkeit der spezif. Wärmen, deren formelle Übereinstimmung mit den empir. Beziehungen von Randall. u. Ramage (C. 1927. I. 2888) aussagt, daß diese empir. Beziehungen sich als Folge bedingter Gültigkeit der Debye-Hückelschen Theorie, sogar in den relativ hohen Konzz., erweisen. (Ztschr. Elektrochem. 33 [1927]. 431—40. München, Bayer. Akad. d. Wiss.)

Josef Holluta und Hans Werner, Untersuchungen über Lösungs- und Verdünnungswürmen von Alkalisalzen in Elektrolytlösungen mit gleichem Kation. (Vgl. HOLLUTA u. MAUTNER, C. 1927. II. 2035.) Mittels eines isothermen Calorimeters (Genauigkeit 0,4-0,8%, werden integrale Losungswärmen von KCl in W. u. wss. KNO3-Lsgg, verschiedener Konz. bzw. von KNO3 in W. u. wss. KCl-Lsgg, verschiedener Konz. sowie die dazu gehörigen Verdünnungswarmen gemessen u. daraus die gesamten Lösungswarmen  $Q_s$  berechnet. Die molekulare integrale Losungswarme Q von KCl (8,000 g) in KNO3-Lsg. (399,33 ccm) der Normalität c, die Verdünnungswarme Φ. die ein 8,000 g KCl enthaltendes Vol. v einer an KCl gesatt. KNO3-Lsg. der Normalität c beim Zusammenbringen mit einem Vol. V einer KNO3-Lsg. der Kenz. c erfährt, u. der Temp.-Koeffizient von Q zwischen 20 u. 25° sind negativ u. fallen mit steigendem c. Der Temp.-Koeffizient von  $\Phi$  ist sehr gering. Die für c=0 (bei  $25^{\circ}$ ) berechnete molekulare gesamte Lösungswärme des KCl (— 4216,1 cal) stimmt mit den Angaben von Brönsted (C. 1907, I. 202) u. von Wüst u. Lange (C. 1925, II, 415) sehr gut überein. Für KNO<sub>3</sub> (6,5000 g) in KCl-Lsg. (399,33 ccm) der Normalität c ist Q ebenfalls negativ, erheblich großer als für KCl in KNO<sub>3</sub>-Lsg. u. fallt ebenso wie die entsprechende negative Verdünnungswarme mit steigendem c; der Temp.-Koeffizient von Q ist bei kleinen c negativ, bei höheren positiv. Analog der von HOLLUTA u. MAUTNER gefundenen Beziehung zwischen der relativen molekularen Löslichkeitsbeeinflussung von KCl u. KNO3 u. c besteht auch zwischen der "relativen molekularen Lösungswarmebeeinflussung"  $(Q_0-Q)/Q_0 \cdot c$  (18,5°) annähernd ein linearer Zusammenhang: QKCl =  $Q_0$ KCl = 950,4 c + 269,1 c²; <math>QKNO3 =  $Q_0$ KNO3 = 409,7 c - 62,5 c². Zwischen den in diesen u. den entsprechenden Gleichungen von HOLLUTA u. MAUTNER vorkommenden Konstanten existiert keine direkte Beziehung; der gleichartige Bau beider Gleichungsgruppen deutet darauf hin, daß Q, nicht wie die letzte Lösungswärme mit dem Logarithmus der Löslichkeit sondern mit der Löslichkeit selbst durch eine thermodynam. Beziehung verknüpft ist. Unter der Annahme, daß die Wrkg. des Einflusses des elektrostat. Feldes hinter demjenigen der Hydratation zurücktritt, erhalten Vff. die Gleichung  $Q_0/Q=(W_0/\eta_0)/(W-x)/\eta$  ( $W_0$  u. W= Anzahl der in 1 l Lsg. vorhandenen g-Mol. W., x= g-Mol. W., die durch die in 1 l vorhandene Menge des beeinflussenden Salzes gebunden werden), aus der sich h = x/2 c = von1 Mol. Ionen des Zusatzstoffes im Mittel gebundenen Moll. W. berechnen läßt. h nimmt proportional mit zunehmendem c ab u. nähert sich für sehr verd. Legg. bei KNO3 bzw. KCl dem Wert 6,67 bzw. 7,21, was mit nach anderen Methoden ermittelten Werten für die Ionenhydratation gut übereinstimmt. Den gefundenen h-Werten darf jedoch nicht einfach die gewöhnlich unter dem Ausdruck Hydratation verstandene Bedeutung zugeschrieben werden, sondern es ist darin sieher auch der Einfluß des elektrostat. Ionenfeldes enthalten. Der Gang von Q mit c zeigt, daß je hoher c ist, um so mehr elektrostat. Energie beim Auflösen eines Mols frei u. um so weniger Energie aus der eigentlichen Auflösung (Rk. der gasförmigen Ionen mit W.) gewonnen wird, wobei die Steigerung des 1. Energiebetrags die Abnahme des 2. überwiegt. (Ztschr. physikal, Chem. 129 [1927]. 262—84. Brünn, Techn. Hochsch.) KRÜGER. E. Lange und A. Eichler, Lösungs- und Verdünnungswürmen von Salzen von der

E. Lange und A. Eichler, Lösungs- und Verdünnungswarmen von Satzen von der āuβersten Verdünnung bis zur Sättigung. III. Kaliumfluorid und Kaliumfluoriddihydrat. (II. vgl. Lange u. Dürr, C. 1926. II. 1248.) Vff. gewinnen reinstes (ca. 99,95°/₀ig.).

R. K. MULLER.

neutrales KF nach der Methode von Mc Adam u. Smith (C. 1912. II. 88) durch Erhitzen von KF·HF im scharf getrockneten  $N_2$ -Strom;  $p_H$  in 1-n. wss. Lsg. 8,25. Löslichkeit bei 25° 49,58 g KF/100 g Lsg. Verd. bis mittelstarke KF-Lsgg. greifen Glas überhaupt nicht an. Im Bereiche bis 5,7 Moll. KF/100 Moll. W. werden mit Hilfe des früher beschriebenen adiabat. elektr. Calorimeters, an dem einige Verbesserungen vorgenommen worden sind, die Losungswarmen von KF bei 25° als intermediäre Lösungswarmen direkt bestimmt; bei höheren Konzz. werden die integralen Lösungswarmen durch Messung der Verdünnungswarme gefunden u. daraus die differentialen Lösungsu. Verdunnungswarmen berechnet. Die Hydratationswarme KF  $\longrightarrow$   $KF \cdot 2 H_2O$  ergibt sich als Differenz der integralen Lösungswarme von KF u. KF  $\cdot 2 H_2O$  zu + 5912  $\pm$  10 cal/Mol. KF. In Verb. mit den Daten von Lange u. Messner (Ztschr. Elektrochem. 33. 431) folgt für die erste Lösungswarme  $L_0$  des KF + 4244 cal/Mol. HF u. für die integrale Lösungswarme  $L_0$  bis zu c=0.052 Mol. KF/100 Mol.  $H_2O$  die Formel:  $L_c=L_0-283$  Vc.  $L_0$  von KF  $\cdot 2 H_2O:-1668$  cal/Mol.; ganze Lösungswarme  $L_s$  von KF bzw. KF  $\cdot 2 H_2O:+2415$  bzw. -3497 cal/Mol.; letzte Lösungswarme  $A_s:+185$  bzw. -4367 cal/Mol. - Die Lösungswarmen des KF sind von denen der anderen K-Halogenide nicht nur dem Vorzeichen nach sondern, außer bei sehr großer Verd., auch im Kurvenverlauf wesentlich verschieden, haben dagegen mit den Lösungswarmen von LiCl u. LiBr große Ähnlichkeit. (Ztschr. physikal. Chem. 129 [1927]. 285–300. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wissensch.) Krüger.

E. Wertheimer, Über den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Energie eines Gases. (Vgl. C. 1925. II. 708.) Vf. geht aus von der Hypothese, daß mit dem Stoß eines Gasmol. gegen eine Gefäßwand neben einem elast. auch ein elektromagnet. Prozeß (Deformation) verbunden ist. Er leitet aus dieser Annahme elektromagnet. Gesetze ab für die räumliche Strahlungsenergie (Zusatzspektrum aus den Mol.-Stößen zu der schwarzen Strahlung der Gefäßwand), die zunächst für stark verdünnte Gase, bei Einführung entsprechender Funktionen auch für (gesätt. u. ungesätt.) Dämpfe gelten. (Ztschr. Physik 38 [1926]. 675—705. 45 [1927].

231—60. Bielefeld.)

Eric Randolph Jette, Oxidation-reduction reactions in inorganic chemistry. New York: Century 1927. (168 S.) 12°. Lw. \$ 1.10.

### A<sub>3</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

W. R. Atkin, Entwicklung der Sörensenschen Gleichung für den isoelektrischen Punkt von Ampholyten. (Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 11 [1927]. 256—59. — C. 1927. II. 26.)

R. Zsigmondy und D. G. R. Bonnell, Über die Aluminiumhydroxydgele nach Willstätter, Kraut und Mitarbeitern. Vorläuf. Mitt. Für die kolloidehem. Charakterisierung wurden die von genannten Autoren hergestellten Praparate C, B u. A gewählt (vgl. die von Willstatter u. Kraut zitierten Vorschriften C. 1924. II. 811). — Das aus schwach ammoniakal. Lsg. bei  $60^{\circ}$  gewonnene Praparat C ist chem. sehr aktiv, ist, als Kolloid betrachtet, sehr grobteilig, löst sich bei Einw. von verd. HCl allmahlich zu AlCl3, wird aber nicht peptisiert. — Bei Praparat B konnte eine eigentliche Peptisation nicht beobachtet werden; durch Einw. geringer Mengen HCl, die zur Bldg. von AlCl<sub>3</sub> nicht ausreicht, war im Ultramikroskop allmähliches Blasserwerden der in der ursprünglichen Suspension des Praparates B enthaltenen submikroskop. Teilchen zu bemerken; die Teilchenzahl vermehrte sich durchaus nicht. — Prāparat A ist ausgezeichnet zu echten Hydrosolen peptisierbar, selbst im Verhältnis von 200 Äquivalenten  $Al(OH)_3:1$  Äquivalent HCl, enthält daher sehr kleine Protone (Primärteilchen Protone) teilchen), welche, wenn sie in sehr großer Anzahl zu Sekundarteilchen vereinigt sind, die bekannte Suspension des Praparates A bilden. Das mit Spuren von HCl gewonnene Hydrosol laßt sich zu einer dicken Fl. eindampfen u. verhalt sich dann etwa wie ein mineral. Gummi, ist also sehr hydrophil; es laßt sich zu einer glasartigen M. eintrocknen, die in W. vollkommen l. ist. Dieses Hydrosol ist sehr leicht durch Elektrolyte, sogar durch Sauren, fallbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 1916-18. Göttingen, Univ.

Wolfgang Pauli und Ernst Schmidt, Beitrage zur allgemeinen Kolloidchemie. XXII. Physikalisch-chemische Untersuchungen am Aluminiumoxydsol. (XXI. vgl. C. 1926. II. 1836.) Vff. stellen Al(OH)<sub>3</sub>-Sole durch Eintragen von amalgamiertem Al in sd. AlCl<sub>3</sub>-Lsg., mehrstd. Kochen u. Dialyse her; HCl oder HJ sind zur Pepti-

X. 1.

SESTINA S

sation ebenso geeignet wie AlCl<sub>3</sub>; durch Peptisation mit ZnCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> u. CoCl<sub>2</sub> werden Heteropeptoide erhalten. Der durch konduktometr. Fallungstitration der Sole mit Lsgg. von AgNO<sub>3</sub>, AgClO<sub>3</sub>, Ag-Acetat, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AgF, AgMnO<sub>4</sub>, Ag-Benzoat gefundene Cl-Geh. stimmt mit dem analyt. vollständig überein; das gesamte Cl ist also reaktionszuganglich u. gegen ein anderes Anion austauschbar. Bei allen Solen blieb bei Ausflockung unter Substituierung des gesamten Cl durch das völlig inaktivierbare SO<sub>4</sub> noch eine für die einzelnen Sole verschieden große Restleitfähigkeit, die der Beimengung von nichtkolloidem Elektrolyt zugeschrieben werden kann. Bei Zusatz von AgF nimmt, besonders in der Gegend des Minimums, die Leitfähigkeit mit der Zeit ab. Acetat, Benzoat u. MnO<sub>4</sub>' bewirken zum Unterschied von NO<sub>3</sub>' bei völligem Ersatz des Cl im Solchlorid eine stärkere Abnahme der Leitfähigkeit als ihrer geringen Beweglichkeit entspricht; verschiedene einwertige Ionen werden also verschieden stark inaktiviert, wohl vor allem abhängig von ihrer Orientierbarkeit, Polarisierbarkeit u. Deformierbarkeit. Vff. bestimmen ferner H' u. Cl'-Aktivitat,-Leitfähigkeit u. relative Viscositat in Gemischen von Al(OH)3-Sol u. HCl bzw. H2SO4. Mit steigendem HCl-Zusatz erfolgt eine anfangs rasch, dann immer langsamer zunehmende H'-Bindung durch die Solteilchen, die bei 5 bis 6·10-2-n. HCl einen Grenzwert erreicht; nur etwa 6% des vorhandenen Al(OH)3 sind mit Säure reaktionsfähig. Dies weist darauf hin, daß das Al(OH)3 in 2-facher Form vorliegt, indem bei der Herst. gealterte, in Sauren wl. Anhydroformen entstehen, die den Kern (Neutralteil) der Solteilchen bilden, deren Oberfläche mit dem ionogenen Al-Oxychlorid oder analogen Formen mehr oder minder bedeckt ist; wahrend der Dialyse geht dann letzteres in ein durch Saure leicht wieder zum Chlorid reversibles Hydroxyd über. Bei HCl- u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zusatz scheint eine Abspaltung von kleineren, vielleicht iondispersen Partikeln von der Oberfläche der Solteilchen stattzufinden. Best. der Leitfähigkeit, der Cl'-Aktivität (mit der AgCl-Elektrode) u. der H'-Aktivität in Abhängigkeit von der Sol-Konz. ergab eine starke Steigerung der Aquivalentleitfähigkeit u. der äquivalenten Cl'-Aktivität mit der Verdünnung; dabei findet keine relative Vermehrung der neben HCl abgespaltenen Elektrolyte statt. Bei der Verdünnung handelt es sieh im wesentlichen um ein reversibles Gleichgewicht. An einem Sol berechnen Vff. die Kolloidbeweglichkeit U nach der Methode von Engel u. Pauli (C. 1927. II. 401) zu 36 (25°) u. daraus für den Leitfähigkeitskoeffizienten  $f_{\mu}^{\rm Cl}$  des Gegenions im unverd. Sol (2,70°/<sub>0</sub>  ${\rm Al}_2{\rm O}_3$ ) nach der Gleichung  $f_a^g=(k/c-U)/v_\infty^g$  ( $c={
m Konz.}$  der ionogenen Moll. = 725·10<sup>-4</sup>-n.,  $k = 397,7·10^{-5}$  1/ $\Omega$ ,  $v_{\infty}^{g} =$  Beweglichkeit des Gegenions bei unendlicher Verdünnung = 76) den Wert 0,24. (Ztschr. physikal. Chem. 129 [1927]. 199-222. Wien, Univ.)

A. Gerassimow, Kollargol, seine Herstellung und einige Eigenschaften. Zusammenfassung früherer Veröffentlichungen über das Kollargol (vgl. C. 1922. III. 1285. 1923. I. 1563. III. 477. 1344. 1924. I. 2413). Nachzutragen ist, daß die hemmende Wrkg. auf die Ausflockung durch Eg., die NaCl ausübt, z. T. auf die Neutralisation von Eg. durch NaOH, z. T. auf die Schutzwrkg. von AgCl zurückzuführen ist. NaOH u. AgCl entstehen nach der Rk. 2 Ag + 2 NaCl + O + H<sub>2</sub>O = 2 AgCl + 2 NaOH. (Trans. seient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.] Lfg. 16 [1926]. 69—106.) BIKERMAN.

E. H. Buchner, Ein vibrierendes Seifengel. Eine Flasche wurde mit gewöhnlicher weicher Seife fast gefüllt. Nach einigen Monaten hatte sich ein klares Gel gebildet, das beim leichten Anschlagen an die Flasche einen deutlich hörbaren Ton gab. Das Seifengel war weich u. gab einem leichten Druck des Fingers nach. Die Tonhöhe war niedrig, sie nahm beim Abkühlen zu. Beim Erwärmen auf 25° begann das Gel zu sehmelzen, nach dem Abkühlen nahm es die alte Form wieder an u. tönte auch wieder. (Nature 120 [1927]. 367.)

E. JOSEPHY.

James W. Mc Bain, Struktur in Flüssigkeitsoberflüchen. (Vgl. Mc Bain u. Davies, C. 1927. II. 2269.) Messung der Adsorption von p-Toluidin u. ähnlicher Substanzen an der Oberfläche ihrer wss. Lsgg. weist darauf hin, daß der Überschuß von gel. Substanz in der Oberfläche viel größer ist, als einem dichtgepackten, auf der Oberfläche ruhenden monomolekularen Film entspricht. Vf. nimmt an, daß die gewöhnliche Struktur der Oberfläche auch bei reinen Fll. eine vollständige Schicht orientierter Moll. mit zahlreichen, sich in das Innere der Fl. erstreckenden, instabilen Ketten orientierter Moll. ist. Diese Hypothese würde u. a. die Zunahme der Festigkeit von Kleblingen mit abnehmender Dicke des Klebstoffilms, die Wrkg. feinver-

teilter Füllstoffe auf die mechan. Eigg. von Kautschuk etc. erklaren. Vf. hälb gegenuber HATSCHEK (C. 1927. II. 1009) an der Existenz verzweigter Sekundarfelkhen in vielen kolloiden Lsgg. fest. (Nature 120 [1927]. 362. Stanford Univ. [Cal.].) KRU.

E. Bogoslowsky, Bemerkung zur Arbeit von O. Ruff, G. Niese und F. Thomas "Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der elektrischen Aufladung". Erwiderung auf die oben zitierte Arbeit (vgl. C. 1927. I. 2637). In dieser wird zur Best. der scheinbaren Oberflächenspannung eines geladenen sphär. Teilchens die Formel  $\sigma_1 = \sigma_0 - \pi \varrho \, \varepsilon^2$  benutzt u. zwecks experimenteller Prufung nach der Formel  $\sigma_1 = \sigma_0 \, (G_1 + p)/G_0$  berechnet, wo  $\sigma_0$  u.  $\sigma_1$  die Oberflächenspannungen der ungeladenen u. geladenen Tropfen,  $G_0$  u.  $G_1$  entsprechendes Tropfengewicht,  $\varrho$  Tropfenradius,  $\varepsilon$  Flächendichte der Ladung, p die elektr. Abstoßungskraft zwischen Tropfen u. Kugel bedeuten. Beim Integrieren dieser Gleichungen begehen nach Vf. die oben genannten Autoren einen Fehler, welcher zu ganz anderen Berechnungsergebnissen führt. Es werden die möglichen Fehlerquellen diskutiert u. diese nach Möglichkeit beseitigt. (Ann. Physik [4] 84 [1927]. 323—26.)

(Ann. Physik [4] 84 [1927]. 323—26.)

R. Christie Smith und I. C. Dow, Tropfenzahl und Emulgierungsfähigkeit. (Vgl. C. 1927. II. 1875.) Vff. bestimmen für Kokosnuβöl, Arachidenöl, Olivenöl, Ricinusöl, Robbentran, Mineralöl, Leinsamenöl, Wallfischtran u. Dorschlebertran Emulgierungsfähigkeit u. Tropfenzahl gegen W. Der Begriff "Emulgierungsfähigkeit" umfaßt 2 Faktoren: 1. Leichtigkeit der Emulsionsbldg., 2. Beständigkeit der Emulsion. Die Tropfenzahl beeinflußt nur den 1. Faktor u. ist daher kein wahres Maß für die Emulgierungsfähigkeit. (Journ. physical Chem. 31 [1927]. 1263—66. Glasgow, Univ.) KR.

F. G. Keenen und W. G. France, Adsorption an den Grenzflächen von Krystall und Lösung. II. Einzelne makroskopische Kalialaunkrystalle, die in Gegenwart von Gelatine und Farbstoffen wachsen. (I. vgl. C. 1927. II. 1680.) Bismarckbraun setzt die Wachstumsgeschwindigkeit der Würfelflächen bei Konzz. von weniger als  $0,01^{\circ}/_{0}$  stärker herab als die der Oktaederflächen. Diaminhimmelblau minderte nur das Wachstum der Würfelflächen. Adsorbierter Farbstoff ist auf den Flächen entsprechend der Kräfteverteilung verteilt. Das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit der Würfel- u. Oktaederflächen von Kalialaun betrug  $V_{160}/V_{111}=1,61$ . (Journ. Amer. ceram. Soc. 10 [1927]. 821—27. Columbus, Ohio, Univ.)

P. Rehbinder, Grenzflachenaktivitat (Adsorbierbarkeit) und Dielektrizitätskonstante. Abhängigkeit der Grenzflächenaktivität und der Adsorption an verschiedenen Trennungsflächen von der Polarität bzw. Dielektrizitätskonstante der beiden die Grenzfläche bildenden Phasen und des adsorbierten Stoffes. (Vgl. C. 1927. II. 1451.) Es wird die Adsorption von p-Kresol an der Grenzfläche W., Glycerin, Glykol bzw. Methylalkohol | Luft v. die Adsorption von Glycerin, Glykol, Methylalkohol bzw. n-Buttersäure an der Grenze W. Luft bestimmt. Vf. bezeichnet die Neigung der Moll., sekundare Valenzen zu erzeugen, die sieh durch Bldg. von Komplexen, Solvaten usw. äußert u. die Intensität des molekularen Feldes bedingt, als Polarität einer Phase u. führt den Begriff des Polaritätsunterschiedes zweier die Trennungsfläche bildender Phasen ein. Polaritat eines Stoffes ist durch den polaren Anteil a seiner Moll. ab bestimmt u. geht immer dem DE.- u.  $\sigma$ - (Oberflächenspannungs-) Wert parallel; jedoch ist die Veränderung dieser Größen mit der Natur der Fl. sehr verschieden. Der Polaritätsunterschied kann annähernd durch die Grenzflächenspannung ( $\sigma_{12}$ )<sub>0</sub> oder durch die Differenz  $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$  der DEE. der beiden Phasen ausgedrückt werden. Zusammenstellung der  $\varepsilon_A - \varepsilon_B$  u.  $(\sigma_{12})_0$ -Werte für die Phasenpaare I. polare Phase A (W., Glycerin, Glykol, Methylalkohol) unpolare Phase B (Bzl. bzw. Luft); II. polare Phase A (W.) weniger polare Phase B (aliphat, oder aromat. KW-stoffe, höhere Fettsauren, Ester) (vgl. Biochem. Ztschr. 187. 19; C. 1927. II. 1451) zeigt, daß die gegenseitige Löslichkeit von 2 angrenzenden Phasen immer mit Abnahme des Polaritätsunterschiedes wächst u. daß ein gel. akt. Stoff um so stärker an der Trennungsfläche adsorbiert wird, je größer der Polaritätsunterschied der beiden Phasen ist. Bei zwei angrenzenden Phasen A u. B mit verschiedener Polarität (Pol A > Pol B) wird derjenige in das System eingeführte Stoff C von beiden Seiten an der Trennungsfläche adsorbiert, dessen Polaritat zwischen derjenigen von A u. B liegt; der akt. adsorbierte Stoff strebt den Polaritatsunterschied von A u. B in der Trennungsschicht gewissermaßen auszugleichen. Diese sogen. "Ausgleichsregel" erklärt die Tatsache, daß aus der Gasphase stets die Komponente mit größter DE., bei der Adsorption aus wss. Lsgg. an der Grenze W. weniger polare Phase von der W.-Phase immer die Komponente mit kleinerer DE. adsorbiert wird. Je großer die Differenz  $\varepsilon_A - \varepsilon_C$  der

DE. der polaren Phase A u. der in ihr gel. akt. Komponente C ist, um so grenzflächenakt. ist letztere. (Ztschr. physikal. Chem. 129 [1927]. 161—75. Moskau, Inst. für Physik u. Biophysik.)

Krüger.

W. Sementschenko, Über eine allgemeine Theorie der Absorptions- und Verteilungserscheinungen. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. geht von dem Boltzmannschen e-Satz aus u. nimmt an, daß das Kraftfeld einer Mol. durch deren elektr. Eigg. bestimmt u. durch das "verallgemeinerte elektr. Moment"  $\overline{m}=\psi/\overline{\phi}$  ( $\psi=$  potentielle Energie einer Mol. im Kraftfelde mit dem mittleren Potential  $\overline{\phi}$ ) charakterisiert ist. Da die Differenz zwischen der DE. eines Stoffes u. 1 der inneren Feldstärke annähernd proportional angenommen werden darf, kann man aus der DE. des Stoffes eine Vorstellung von der Größe des Moments erhalten. Es werden Formeln für die Adsorption u. Löslichkeit der Gase abgeleitet, wonach die Adsorbierbarkeit, Adsorptionswarme u. Löslichkeit dem Werte des Moments der Moll. parallel geht. Bei Lsgg. ist die Konz. des gel. Stoffes in der Oberflächenschicht kleiner bzw. größer als im Innern, u. die Oberflächenspannung nimmt zu bzw. ab, je nachdem seine Moll. größere bzw. kleinere Momente als die Moll. des Losungsm. besitzen. Vf. gelangt zu der Gleichung  $\sigma = \sigma_0 + (\varphi_\sigma - \varphi_L) \delta n_1 \left[ 1 + V/s \delta^2 \left( 1 - e^{-\varphi/K T(m_1 - m_0)} \right) \right] (m_1 - m_0) (\varphi_L)$ Potential im Innern der Lsg. bzw. in der Oberflächenschicht,  $\delta$  u. s = Dicke bzw. Flächeninhalt der Oberflächenschicht,  $m_1$  u.  $m_0$  = Momente der Moll. des gel. Stoffes u. des Lösungsm.,  $n_1$  = Zahl der Moll. des gel. Stoffes im Vol. = 1), die durch Differenzieren eine der GIBBSschen Gleichung analoge Beziehung ergibt u. auch die Verdrangungserscheinungen der Stoffe, deren DE. kleiner ist als die DE. des Lösungsm., erklärt (vgl. vorst. Ref.). Wenn der Wert des Moments  $m_1$  des gel. Stoffes zwischen den Werten der Momente  $m_0$ ' u.  $m_0$ '' zweier nicht mischbarer Lösungsmm. liegt, so reichert sich der gel. Stoff in der Grenzschicht an. Die Verteilungskonstante muß parallel der Differenz der DEE. der Losungsmm. zunehmen; sie hängt von der Konz. des gel. Stoffes ab. Ein gel. Stoff mit  $m_1 >$  bzw.  $< m_0'$  u.  $m_0''$  verteilt sich derart, daß seine Konz. im Lösungsm. mit größtem bzw. kleinsten m am größten ist; bei  $m_0 > m_0'' \dots > m_1 > \dots > m_0^n$  ist die Konz. in dem Lösungsm., dessen  $m_0$  ist die Konz. in dem Lösungsm., dessen  $m_0$  ist die Konz. in dem Lösungsm., 129 [1927]. 176 bis 185. Mesken, Univ.) bis 185. Moskau, Univ.)

### B. Anorganische Chemie.

Oliver R. Wulf, Laboratoriumsapparat zur elektrolytischen Erzeugung von Sauerstoff und Ozon. Vf. beschreibt einen App. zur elektrolyt. Erzeugung von O<sub>2</sub> aus alkal. Isgg., der ohne Polarisation arbeitet, u. einen Ozonerzeuger, der statt einer wassergekühlten Pt-Anode eine wassergekühlte Pb-Anode enthält. (Journ. opt. Soc. America 15 [1927]. 119—24. Pasadena [Cal.], Inst. of Technol.)

R. Nasini, Über das Brechungsvermögen des Schwefligsäureanhydrids. Die im

R. Nasini, Über das Brechungsvermögen des Schwefligsaureanhydrids. Die im 4. Band (1. Abt., 1. Hälfte) des Handbuchs der anorgan. Chemie von Abegg-Auerbach-Kossel (Leipzig 1927) bei  $SO_2$  angegebenen Daten von Nasini (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 2. 2878 [1882]) beziehen sich nicht auf SO<sub>2</sub>, sondern auf SO<sub>3</sub>. — Auch die Behauptung, daß in den Quellwässern von Fiuggi  $O_3$  nachgewiesen worden ist (Citat einer Arbeit von Nasini u. Porlezza), ist falsch. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 667—69. Pisa, Univ.)

P. Lebeau und A. Damiens, Über die Existenz einer Sauerstoffverbindung des Fluors. (Vgl. C. 1927. II. 620.) Aus dem bei der Elektrolyse von KHF, naszierenden F<sub>2</sub> bildet sich in Ggw. von etwas W. ein Gasgemisch, das mit frischer fl. Luft abgekühlt eine klare gelbe Fl. liefert. Diese hat beim Kp. des O<sub>2</sub> einen hohen Dampfdruck, laßt sich aber vom O<sub>2</sub> trennen u. "steht in ihrer ehem. Wrkg. hinter dem F<sub>2</sub> zurück". Vff. vermuten eine Verb. F<sub>2</sub>O erhalten zu haben. Das Gemisch mit O<sub>2</sub> hat stark reizenden Geruch. Ein 25% [g. Gemisch zers. sich in Ggw. von Eis u. Glas in 24 Stdn. nur zu 1—2% bei diffusem Licht. Durch NaOH, KOH oder CaO wird das Gas ohne Anderung des Vol. absorbiert, z. B. nach F<sub>2</sub>O + 2 KOH = 2 KF + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O; KJ liefert J. Die beobachtete DD. der Gemische mit O<sub>2</sub> stimmt mit der berechneten aus der mit KJ gefundenen Konz. überein. Das Gas ist in W. wl. u. temperaturbeständiger als Cl<sub>2</sub>O (unverandert beim Erhitzen auf 125%). (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 652—54.)

W. Ípatjew und B. Muromzew, Bildung krystallisierter Silicate in wäßrigem Medium unter erhöhten Drucken und Temperaturen. (Vgl. IPATJEW u. KISSELEW,

C. 1926. II. 1625.) Durch etwa 2-tagige Behandlung der durch doppelte Umsetzung gewonnenen SiO<sub>2</sub>- oder Silicatgele mit  $H_2$  oder  $CO_2$  unter Druck (z. B. 200 at) bei höherer Temp. (etwa  $300^{\circ}$ ) werden Krystalle erhalten. Es wird die Darst. krystallisierter Kieselsäure in Bergkrystallform u. der krystallisierten Silicate, bzw. Silicathydrate von Mg, Ca, Mn u. Zn beschrieben. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 647—49.)

Kurt Arndt und Georg Ploetz, Die Dichte des geschmolzenen Magnesiums. Vff. haben die D. des geschmolzenen Mg durch den Auftrieb eines Senkkörpers ermittelt. Durch besondere Vorsichtsmaßregeln wurde die Schmelze vor dem Verbrennen geschützt. Die nach den Messungen gezeichnete Kurve ergibt für 650°: D. 1,601, für 700°: D. 1,536, für 750° D. 1,470. Die von EDWARDS u. TAYLOR (Am. Inst. Min. Met. Eng. 69. 680 [1923]) ermittelten Werte weichen kaum von dieser Kurve ab. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 184—86. Charlottenburg, Techn. Hochsch.)

G. Malquori, Das System AlCl<sub>3</sub>-KCl-HCl-H<sub>2</sub>O bei 25°. (Vgl. C. 1927. II. 210.) Es entstehen weder Additionsverbb. noch Mischkrystalle. Bei einer Acidität der Lsg. von 10,09°/<sub>0</sub> HCl ist die Fraktionierung der beiden Chloride prakt. vollständig. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927] 661—62. Rom. Univ.) KRUGER.

chim. Ital. 57 [1927]. 661—62. Rom, Univ.)

G. Malquori, Das System Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25°. (Vgl. C. 1927. II. 1681.) Als Bodenkörper treten nur Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O u. KNO<sub>3</sub> auf. Das Feld der an Fe(NO)<sub>3</sub> gesätt. Lsg. ist im Vergleich zu den Feldern der an KNO<sub>3</sub> bzw. Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> gesätt. Lsgg. sehr eng. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 663—64. Rom, Univ.)

KRÜGER.

G. Malquori, Das System AlCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O bei 25°. (Vgl. vorst. Ref.) Es entstehen weder Additionsverbb. noch Mischkrystalle von FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O u. AlCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 665—66. Rom, Univ.) KRÜGER.

Luigi Rolla und Lorenzo Fernandes, Untersuchungen zur Konzentrierung und Isolierung des Florenziums. I. (Vgl. C. 1927. II. 1339.) Vff. bestimmen die Löslich-

Luigi Rolla und Lorenzo Fernandes, Untersuchungen zur Konzentrierung und Isolierung des Florenziums. I. (Vgl. C. 1927. II. 1339.) Vff. bestimmen die Löslichkeit im festen Zustande von La(NO<sub>3</sub>)·2 TlNO<sub>3</sub>·4 H<sub>2</sub>O, Pr(NO<sub>3</sub>)·2 TlNO<sub>3</sub>·2 H<sub>2</sub>O u. Sn(NO<sub>3</sub>)·2 TlNO<sub>3</sub>·4 H<sub>2</sub>O in den entsprechenden NH<sub>1</sub>·Doppelnitraten Mc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·2 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>·4 H<sub>2</sub>O, indem sie konz. Lsgg. von La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bzw. Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit einem geringen Überschuß von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> u. TlNO<sub>3</sub> versetzen, eindampfen, abkuhlen lassen, das abgeschiedene überschüssige TlNO<sub>3</sub> abfiltrieren, aus jeder Lsg. durch langsames Eindunsten über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4—5 Krystallisationen erhalten u. diese analysieren. Die Löslichkeit des Tl-Doppelnitrats im NH<sub>4</sub>-Doppelnitrat nimmt mit steigendem At.-Gew. der seltenen Erde ab, die Grenzwerte (g Tl-Doppelnitrat in 100 g fester Lsg.) sind: La 35,82; Pr 19,22; Nd 11,33; Sm 3,33. Da die Löslichkeit der NH<sub>4</sub>-Doppelnitrate mit wachsendem Tl-Geh. fällt u. dieser bei den am wenigsten l. NH<sub>4</sub>-Doppelnitraten am größten ist, sind die Löslichkeitsunterschiede der NH<sub>4</sub>-Tl-Doppelnitrate sehr erheblich. — Beschreibung u. Abb. einer Anlage zur Fraktionierung sehr großer Mengen (1000 kg) von Didymnitrat nach der NH<sub>4</sub>-Tl-Doppelnitratmethode. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 704—13. Florenz, Univ.)

Ed. Chauvenet und E. Duchemin, Über die Verbindungen des Zirkonoxychlorids mit den Alkalichloriden. Aus den Verdünnungswarmen aquimolarer Mengen von ZrOCl<sub>2</sub> u. Alkalihalogeniden schließen Vff. auf die Entstehung von Doppelverbb. Keine Wärmetönung trat ein bei den Gemischen von ZrOCl<sub>2</sub> mit LiCl, NaCl u. KCl, während aus der calorimetr. Kurve auf das Vork. von Verbb. 7 ZrOCl<sub>2</sub>·5 Nh<sub>4</sub>Cl, ZrOCl<sub>2</sub>·5 CsCl geschlossen werden mußte, von denen aber nur die letzte isoliert werden konnte u. zwar wurde sie durch vorsichtiges Verdunsten in Form großer Krystalle, welche mit 64 H<sub>2</sub>O krystallisieren u. welche bei 80° 53 Moll. H<sub>2</sub>O verlieren u. bei 100° wasserfrei werden, erhalten. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 774—76.)

Erling Botolfsen, Über die Sublimation des Eisens im Vakuum. In mehreren Verss. hat Vf. festgestellt, daß Fe bei 12—1300°, also unterhalb des F., in "sehr gutem" Vakuum sublimiert. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 649—50.) R. K. Mt.

R. Fricke, Die Krystallisation einiger Oxydhydrate. Unter Mitarbeit von C. Gottfried und Skaliks. (Vgl. auch C. 1927. II. 1138.) Berylliumhydroxyd, Be(OH)<sub>2</sub> (zusammen mit A. Münchmeyer und F. Engelhardt). Wss. Natriumberyllatlsg. wird langsam im Laufe einiger Wochen mit W. verd. Mkr. Blättchen; Doppelbrechung konnte nicht nachgewiesen werden. Eine zweite Form entsteht beim Sättigen sd.

40% ig. NaOH mit amorphem Bc(OH)2 u. langsamen Erkaltenlassen der Lsg. Kleine vierseitige Doppelpyramiden; lebhaft doppelbrechend, D. 19,2: 1,909. Eine graph. Darst, zeigt den Zusammenhang zwischen Konz, einer Natronlauge u. ihrem Lösungsvermögen für Be(OH)<sub>2</sub>; bei höheren Natronlaugekonzz. besteht der Bodenkörper aus Mononatriumberyllat. Eine dritte Form von Be(OH)<sub>2</sub> wurde durch Fällung mit Ammoniak u. Altern des Nd. durch Erhitzen mit Ammoniak erhalten. — Zinkhydroxyd, Zn(OH). Alkalizinkatlsgg. werden langsam imLaufe eines Tages hydrolysiert. Vierseitige rhomb. Doppelpyramiden; Achsenverhaltnis 0,91825: 1:1,1565; D.163,080. Beständig, wird durch Erhitzen auf 100°, auch unter W., unter Abgabe von W. zers.; desgl. unter höher konzz. Laugen bei Zimmertemp. Durch starkes Verdünnen von Alkalizinkatlsgg, wird auch das metastabile Zn(OH), erhalten, welches sich aber meist so schnell in die stabile Form umwandelt, daß es kaum zu isolieren ist. Es ist anscheinend auch möglich, Zn(OH)<sub>2</sub> unter Lsgg. sehr schwacher Sauren altern zu lassen.

— Aluminiumhydroxyd, Al(OH)<sub>2</sub>. Die durch monatelange Hydrolyse von Aluminatlsgg, gewonnenen mkr. Krystallchen sind beständig bei 100°, werden aber durch 14 Tage langes Erhitzen auf 1500 im Rohr zers. Künstlicher Hydrargyllit kann bei jahrelangem Lagern im geschlossenen Gefaß seine Struktur verändern. - Chromhydroxyd. Altere Praparate wurden bei der rontgenograph, Unters. als amorph befunden.
— Magnesiumhydroxyd, Mg(OH)<sub>2</sub>. Die Existenz einer zweiten Modifikation (GJALD-BAEK, C. 1925. II. 634) wird bestritten. — HgO. Die gelbe Form ist mit der roten strukturident. — Eine Tafel zeigt die Mikrophotogramme u. Debyogramme der untersuchten Verbb. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166 [1927]. 244-56. Münster, Univ. Berlin-Dahlem.) LANGER.

A. Hantzsch, Über die Natur der Kobalthaloidlosungen. (Vgl. C. 1927. I. 2180.) Vf. verteidigt seine Anschauung, daß die meisten Farbenanderungen, welche an einer Kobaltsalzlsg. bei Verdünnung oder Temperaturerhöhung beobachtet werden, auf einer Veranderung des Hydratations- bzw. Solvatationsgrades beruhen gegen Gröh (C. 1927. II. 680). (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166 [1927]. 237—43. Leipzig, Univ.) Langer.

II. 680). (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166 [1927]. 237—43. Leipzig, Univ.) LANGER. Yukichi Osaka und Tokuzo Yaginuma, Über das Gleichgewicht des Systems FeCl<sub>2</sub>·NiCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25,0°. Bei 25° bilden Eisen(II)-chlorid u. Nickel(II)-chlorid 2 Reihen von festen Lsgg. FeCl<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O ist gesatt., wenn 10,6°/<sub>0</sub> Fe durch Ni ersetzt sind u. NiCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, wenn 65,6°/<sub>0</sub> Ni durch Fe versetzt sind. Die mit den beiden gesatt. festen Lsgg. im Gleichgewicht befindliche fl. Lsg. hat die Zus. 21,60 Gew.-°/<sub>0</sub> FeCl<sub>2</sub>, 19,36 Gew.-°/<sub>0</sub> NiCl<sub>2</sub> u. 59,04 Gew.-°/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 480—81. Kyoto, Phys.-Chem. Lab.)

A. Colani, Untersuchung des Systems: Uranylacetat, Essigsaure, Wasser bei 25°. (Vgl. C. 1927. II. 2050.) Das Uranylacetat verwandelt sich bei 25° in einer Lsg. mit 10 g in 100 cem im Verlauf eines Jahres in das bas.  $UO_2(OH)_2 \cdot (UO_2)(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$  (I) als Bodenkörper um, bei 50° erhält man 2  $UO_2(OH)_2 \cdot (UO_2)(C_2H_3O_2)$  (II) u. zwar geht die Umwandlung im Dunkeln vor sich. Letzteres erhält man auch beim Eindampfen einer Lsg. u. Anfnehmen derselben mit W. Dieses verwandelt sich in einem großen Überschuß von W. in das Hydrat  $UO_3 \cdot H_2O$ . Aus Eisessig erhält man die Verb.  $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2(C_2H_4O_2) \cdot 2H_2O$  (III). Die Löslichkeitsbestst. ergaben die Beständigkeit der Verb. II u. ihre Löslichkeit 0,544  $UO_3$  u. 0,270 Eg. bis 2,07  $UO_3$  u. 1,20 Eg., die der Verb. I von 4,12  $UO_3$  u. 2,32 Eg. bis 4,47  $UO_3$  u. 2,49 Eg., die der Verb. ( $UO_2)(C_2H_4O_2)_2 \cdot 2H_2O$  von 4,89  $UO_3$  u. 2,64 Eg. bis 0,858  $UO_3$  u. 79,9 Eg. u. die der Verb. III von 0,645  $UO_3$  bis 0,306  $UO_3$  u. 81,6 Eg. bis 97,8 Eg. in 100 g Lsg. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1291—93.) ENSZLIN.

97,8 Eg. in 100 g Lsg. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1291—93.) ENSZLIN. G. A. Barbieri, Über die Reaktion der Molybdansäure mit den Ferrocyaniden. Eine mit Essigsäure angesäuerte Molybdatlsg. gibt mit Ferrocyaniden statt des in saurer Lsg. entstehenden bekannten gelatinösen rotbraunen Nd. eine krystallin. eitronengelbe Verb.  $(NH_4)_4Fe(CN)_6,2MoO_3,3H_2O$ , wenn ein Überschuß eines Ammoniumsalzes hinzugefügt wird. Die Fällung der Molybdänsäure ist in dieser Form prakt. quantitativ, auch läßt sie sich mittels dieser Rk. aus den Komplexen mit Phosphorsäure, sowie aus Polymolybdaten, aus letzteren zwar unvollkommen, abscheiden. Schwache Säuren (Kohlensäure oder organ. Säuren) verwandeln die eitronengelbe Farbe der Verb. in rötlich- oder orangegelb ohne sie zu lösen. Starke Säuren überführen sie in ein ziegelrotes Pulver. In den durch Säuren erhaltenen Prodd. ist das Verhältnis zwischen Ferrocyanwasserstoffsäure u. Molybdänsäure das gleiche wie in der Ausgangssubstanz, während der Prozentsatz an Ammoniak wechselt u. um so kleiner ist, je mehr sieh die Farbe dem Rot nähert. In konz. Ammoniak nehmen die

roten u. rötlichen Verbb. die eitronengelbe Farbe wieder an, so daß man ein Gleichgewicht:  $(NH_4)_4Fe(CN)_6 \cdot 2 \text{ MoO}_3 + 4 \text{ HX} \Rightarrow 4 \text{ NH}_4X + (\text{MoO}_2)_2Fe(CN)_6 + 2 \text{ H}_2O$  annehmen kann. — Vf. faßt die roten Ndd. abweichend von WYROUBOFF (Ann. chim. [5] 8. 444) u. Atterberg (Jahresbericht Chem. 1875. 235; Ber. Dtsch. chem. Ges. 9. 1475 [1877]), die ihnen sehr komplizierte Formeln zuschreiben, als Ferrocyanide der Molybdānsāure (MoO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> auf, in denen das Molybdān mit Hauptvalenz an den Komplex Fe(CN)<sub>6</sub> gebunden ist. In der citronengelben Verb. dagegen soll es mit Nebenvalenzen gebunden sein: [MoO<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>](NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.

Versuche. Zu 10 g in 50 ccm k. W. gel. Ammoniummolybdat fügt man 50 ccm 20% ig. Ammoniumferrocyanidlsg. Die ausfallende citronengelbe Substanz besteht aus kleinen, durchscheinenden, tafelformigen Krystallen. Dieselbe Substanz entsteht aus 100 ccm mit HCl angesauerter Ammoniummolybdatlsg. u. 50 ccm 20% ig. Kaliumferrocyanidlsg. + 30% ig. Ammoniumacetat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2415—18.) FIEDLER.

G. A. Barbieri und E. Parisi, Über einige komplexe Cyanide. Vf. isoliert als Additionsverbb. mit Hexamethylentetramin komplexe Cyanide des Silbers u. Vanadins, deren Existenz in Lsgg. bisher nur aus elektromotor. Messungen durch BODLANDER u. EBERLEIN (Ztschr. angew. Chem. 39. 222 [1904]) nachgewiesen worden war. Auch komplexe Cyanide des einwertigen Kupfers gaben analoge Additionsverbb. mit Hexamethylentetramin. Schließlich wurde die erste definierte Verb. des vierwertigen Vanadins mit Cyanwasserstoffsäure auf dieselbe Weise erhalten. Bei der in Abeggs Handbuch der anorgan. Chemie III. Band Abt. 3a S. 727 erwähnten Verb. K<sub>2</sub>VO(CN)<sub>4</sub>,5H<sub>2</sub>O handelt es sich um eine Verwechslung mit der bekannten Verb. K<sub>2</sub>VO(CNS)<sub>4</sub>,5H<sub>2</sub>O

von KOPPEL u. GOLDMANN (Ztschr. angew. Chem. 36. 292 [1903]).

Versuche.  $Na_2Ag(CN)_3, C_6H_{12}N_4, 2H_2O$ . Zu 200 cem einer  $40^\circ/_{\rm o}$ lg. Natriumcyanidlsg. werden 15 g frisch gefälltes Silbercyanid gefügt u. durch Aufkochen 30 g Hexamethylentetramin darin aufgelöst. Weiße durchscheinende Prismen. —  $MgAg(CN)_3, 2C_6H_{12}N_4, 9H_2O$ , durch Zufügen von Magnesiumacetat zur Mutterlauge der vorigen Verb. Weiße, gut ausgebildete Prismen. —  $CaAg(CN)_3, C_6H_{12}N_4, 3H_2O$ , aus Calciumchlorid, Hexamethylentetramin, KCN u. AgCN. Durchscheinende, mkr. Prismen. —  $Na_2Cu(CN)_3$ ,  $C_6H_{12}N_4$ ,  $2H_2O$ , aus NaCN + frisch bereitetem CuCl u. Hexareinien. —  $Na_2 U(CN)_3, C_6 H_{12} N_4, SH_2 V$ , aus NacN + Insert beteffector u. Rexamethylentetramin. Weiße, nadelförmige, durchscheinende, homogene Krystalle. —  $MgCu(CN)_3, 2C_6 H_{12} N_4, 9H_2 O$ , aus KCN, CuCN, Mg-Sulfat u. Hexamethylentetramin; krystallin. —  $Na_3 VO(CN)_5, 2C_6 H_{12} N_4, 5H_2 O$ , aus NaCN u. Hexamethylentetramin + Vanadylsulfat (mit Na-Bicarbonat neutralisiert). Hellblaue oktaedr. Krystalle. Diese Verb. ist nur in Ggw. eines Überschusses von Hexamethylentetramin beständig. Mit Pyridin angefeuchtet gibt sie bei Zusatz von Spuren von W. eine violette Farbung, die beim Zufügen von W. rotbraun wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2418 bis 2421.)

G. A. Barbieri, Über neue Verbindungen des dreiwertigen Mangans. Wenn eine ammoniakal. Ammoniumsalicylatlsg. mit einem Mangansalz zusammengebracht u. der Luft ausgesetzt wird, so bildet sich eine graue Substanz, die aus feinsten, nadelformigen, zu Büscheln vereinigten Krystallen besteht u. in W. u. A. mit brauner Farbe löslich ist. Chem. Verh. u. Analysenresultate zeigen, daß das Mangan in ihr dreiwertig ist; Vf. schreibt ihr Struktur I zu. Die Verb. entseht sowohl bei langsamer wie auch bei schneller Einw. des Luftsauerstoffs; schneller u. reiner wird sie gerholten wenn statt desen der Seuerstoff eines Dermilfete answerendt eine in der erhalten, wenn statt dessen der Sauerstoff eines Persulfats angewandt wird in folgender Weise: 22 g Salicylsaure werden in 40 cem Ammoniak (D. 0,90) gel. u. mit 100 cem W. verdünnt (Lsg. I.), 9,6 g Mangansulfathydrat in 100 cem W. (Lsg. II.), 5,40 g Kaliumpersulfat in möglichst wenig W. (Lsg. III.). Zu Lsg. I. fügt man erst Lsg. II.,

$$I \begin{bmatrix} O - C_{6}H_{4} \\ O - C = O \\ O - C_{6}H_{4} \\ O = C - O \end{bmatrix} NH_{4}, 4H_{2}O \qquad II \quad Mn \begin{bmatrix} C_{6}H_{4} < \begin{matrix} O \\ CO \cdot O \end{bmatrix}_{2}NH_{4}, 3C_{6}H_{5}N, 5H_{2}O \\ O - C_{6}H_{4} \\ O = C - O \end{bmatrix}$$

$$III \begin{bmatrix} Mn^{III} (C_{6}H_{4} < \begin{matrix} O \\ COO)_{9} \end{bmatrix}_{1}H_{4}, 2H_{4}O \qquad IV \begin{bmatrix} Mn (C_{6}H_{4} < \begin{matrix} O \\ COO)_{9} \end{bmatrix}_{2}NH_{4}, C_{6}H_{5}N, 5H_{4}O \\ O - C_{6}H_{5}N, 5H_{5}O \\ O - C_{6}H_{5}N, 5H_$$

 $III \left[ M_{1}^{\text{III}} \left( C_{6}^{\text{H}_{4}} < \begin{matrix} O \\ COO \\ \end{matrix} \right)_{2} \right] H, 2 H_{2}O \qquad IV \left[ M_{1} \left( C_{6}^{\text{H}_{4}} < \begin{matrix} O \\ COO \\ \end{matrix} \right)_{2} \right] N H_{4} C_{5} H_{5} N, 5 H_{2}O \right]$ 

dann III. u. findet nach 10—15 Min. die Fl. mit einer weißlichen krystallin. M. erfüllt, die mit konz. Ammoniumnitratlsg., dann mit A. u. Ä. ausgewaschen u. über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vakuum getrocknet wird. Mit Pyridin reagiert das Ammoniummanganisalicylat unter Bldg. grüner, tafelformiger Krystalle, der Verb. II. Die Verb. verliert an der Luft leicht Pyridin unter Braunfarbung, ebenso wenn sie mit Chloroform behandelt wird. Die grüne Verb., bis zur Sättigung in A. gel. u. mit Eisessig versetzt, wird schwarz u. setzt schwarze, glänzende Krystalle ab, die unl. in W. sind u. nicht nach Pyridin riechen. In Analogio mit den früher vom Vf. beschriebenen Disalicylatodiamminchromaten werden den Verbb. die Strukturformeln III (der schwarzen) u. IV (der grünen) zugeschrieben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2421—24.) FIED.

G. A. Barbieri, Über ein neues Salz des zweiwertigen Silbers. Vf. hatte früher (C. 1912. II. 94) festgestellt, daß Silbernitrat u. Pyridin mit Kaliumpersulfat die Verb. AgS<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 4 C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>N ergeben, deren Isomorphismus mit der Verb. CuS<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 4 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N die Existenz der 2-wertigen Form des Silbers außer Zweifel setzte u. gleichzeitig bestätigte, daß AgO, wie Vf. 1908 zeigte, entgegen der Annahme von MENDELEJEFF weder ein Peroxyd noch der von Brauner ein salzartiges Oxyd Ag<sub>4</sub>O<sub>4</sub> = Ag<sup>1</sup><sub>2</sub>O, Ag<sub>5</sub>IIIO<sub>3</sub> ist, sondern die dem CuO analoge Form. Vf. stellt nun ein neues Salz des 2-wertigen Silbers durch Oxydation auf elektrolyt. Wege dar, das Silbernitrat-Pyridin,

Ag11(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.

Versuche. Die Anodenfl., welche 8-10% Silbernitrat u. 40% Pyridin enthält, ist von der Kathodenfl. aus 10-15% Schwefelsäure durch ein poröses Gefäß getrennt. Als Anode wird eine Platinkapsel von ca. 60 ccm Kapazität u. als Kathode ein dicker Platindraht benutzt. Kaum hat sieh der Strom, der auf 5-6 Volt u. 0,2 bis 0,6 Ampère gehalten wird, geschlossen, so farbt sich die Anodenfl. erst gelb, dann orangerot. Während an der Kathode lebhafte H2-Entw. stattfindet, zeigt sieh an der Anode keine Gasentw., weil aller Sauerstoff zur Oxydation der Silberverb. verbraucht wird. 20-30 Min. nach dem Beginn des Stromdurchgangs muß man die orange gefärbte Anodenfl. vorsichtig abgießen u. die orangeroten Krystalle, die Wände u. Boden des Gefäßes bedecken, sammeln, mit Pyridin auswaschen u. im Vakuum trocknen. Wegen der geringen Menge des erhaltenen Prod. muß man eine große Anzahl von Verss. anstellen, um eine zur Analyse genügende Menge Substanz zu erhalten. Die orangeroten Krystalle sind homogen, durchscheinend u. von prismat. Habitus; l. in W. mit gelber Farbe, die wegen der beginnenden Red. des Salzes schnell verschwindet. Auch in festem Zustande halten sie sich nicht lange, es entsteht die Verb. aus Silbert-Nitrat-Pyridin. In konz. HNO3 u. H2SO4 sind die orangeroten Krystalle l. mit brauner Farbe. In kalten Lsgg. von Chromsalzen bilden sie Chromsaure, in Manganosalzen Übermangansaure. Mit Atznatron entsteht AgO als schwarzes Pulver. In Ammoniak lösen sie sich farblos unter N2-Entw. Mit KJ entsteht AgJ u. J. Wenn die Elektrolyse mit einer Leg. von AgNO3 u. Cu(NO3)2 ausgeführt wird, bilden sich an der Anode homogene, grünlichgelbe Krystalle, wahrscheinlich Mischkrystalle von  $Ag(NO_3)_2$ ,  $4 C_5H_5N$  u.  $Cu(NO_3)_2$ ,  $4 \overline{C}_5H_5N$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60** [1927]. 2424 bis 2427.) FIEDLER.

G. A. Barbieri, Über die Oxydation der Jodsäure durch Verbindungen des zweiwertigen Silbers. Abweichend von DITTRICH u. BOLLENBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 750 [1905]) findet Vf., daß Silberjodat durch Kaliumpersulfat in Ggw. von Silbernitrat zu Überjodsäure oxydiert wird, u. daß diese Rk. die bequemste u. schnellste Methode zur Darst. von Überjodsäure ist. — 10 g Na-Carbonat u. 5 g K-Persulfat werden in 100 cem W. gel. u. auf dem kochenden Wasserbaonat u. 5 g K-Persulfat verden in 100 cem W. gel. u. auf dem kochenden Wasserbaonat u. 5 g K-Persulfat verden in 100 cem W. gel. u. auf dem kochenden Wasserbaonat u. 5 g K-Persulfat verden in 100 cem W. gel. u. auf dem kochenden Wasserbaonat 50 cem ½10-n. AgNO3-Lsg. zugefügt. Es bildet sich ein schwarzes Pulver, AgO. Wenn ein Jodat gegenwartig ist, erhält man statt des schwarzen Pulvers schokoladenbraunes Ag3JO5. Da die Persulfate in Abwesenheit von Silbersalzen Jodsäure nicht oxydieren können, muß man dem 2-wertigen Silber diese Rk. zuschreiben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30 [1927]. 2427—28. Bologna, Landwirtsch. Hochsch.)

Garl Kenty und Louis A. Turner, Durch aktiven Stickstoff erzeugte Oberflächen-

Carl Kenty und Louis A. Turner, Durch aktiven Stickstoff erzeugte Oberflächenschichten auf Wolfram. Wenn ein feiner Wolframdraht bei matter Rotglut in einen
N<sub>2</sub>-Strom gebracht wird, nimmt sein elektr. Widerstand beträchtlich ab, wenn stromaufwärts durch kondensierte Entladung erzeugter akt. Stickstoff über den Draht geleitet wird. Gleichzeitig wird die Farbe viel matter, die Wärmestrahlung also verringert. Diese Bedingungen bleiben bestehen, bis der Draht plötzlich weiß auflodert,
worauf die alten Bedingungen wieder erreicht werden. Diese Erscheinungen werden
auf eine Oberflächenschicht auf dem Wolframdraht zurückgeführt, die jedoch bei

Zimmertemp. den Widerstand nicht ändert. Derselbe Abkühlungseffekt tritt auf, wenn der Stickstoff durch Elektronenbombardement mit mehr als 22 V aktiviert wurde. Die Schicht wird als einatomig angesehen. Das Auflodern eines mit solch einer Schicht bedeckten Drahtes in der Nähe eines reinen Drahtes überträgt die Schicht auf diesen. (Nature 120 [1927]. 332. Princeton [N. J.], Univ.)

E. JOSEPHY.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

Victor Zsivny, Mineralogische Mitteilungen aus Ungarn. I. Dolomit von Ratko. II. Die chemische Zusammensetzung des cadmiumhaltigen Rhodochrosites von Gomorrakos. Der Dolomit von Ratko entspricht der Zus. FeCO<sub>3</sub>·49 MgCO<sub>3</sub>·50 CaCO<sub>3</sub> mit Spuren von MnCO<sub>3</sub>. Der Rhodochrosit, welcher in Hohlräumen von Limonit vorkommt, hat die D.<sup>20</sup> 3,693 bis 3,711 u. das bei 110° getrocknete Mineral die Zus. 59,24 MnO, 0,73 FeO, 0,09 CaO, 1,08 MgO, 0,96 CdO, 0,15 ZnO, Spuren PbO u. CuO u. 38,36 CO<sub>2</sub>. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 65 [1927]. 728—31. Budapest.) ENSZLIN. Marie Vendl, Krystallographische Untersuchungen an ungarischen Calciten.

Marie Vendl, Krystallographische Untersuchungen an ungarischen Calciten. An den untersuchten Calciten wurden die vorkommenden Formen u. Kombinationen festgestellt u. ihre kombinator. Persistenzzahlen in einer Tabelle angegeben. (Ztschr. Krystallogr. Mineralog. 65 [1927]. 636—79. Budapest.)

ENSZLIN.

Jun Yoshimura, Alkalimetalle im Beryll von Ishikawa, Iwakiprovinz. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 5 [1927]. 257. — C. 1927. I. 1282.) ENSZLIN.

Satoyasu Iimori und Jun Yoshimura, Lepidolit von Nagatori, Chikuzenprovinz, und der Lithiumgehalt japanischer Glimmer. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 5 [1927]. 254—56. — C. 1927. I. 1282.)

Satoyasu Iimori und Jun Yoshimura, Die Radioaktivität des Rubidiums aus dem Lepidolith und Zinnwaldit von Japan. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 5 [1927]. 249—53. — C. 1927. I. 2185.)

Rene van Aubel, Über den Ursprung der Uranlagerstätten von Kasolo (Katanga). (Vgl. C. 1927. II. 2273.) Vf. halt die von ihm gefundenen U-Lagerstätten (Uraninit) für pneumo-hydrothermalen Ursprungs u. magmatischer Natur. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 654—56.) R. K. MÜLLER.

Arthur Holmes, Das Problem der geologischen Zeiten. I. Mitt. Die Beweise aus den radioaktiven Mineralien. Die Radioaktivität verschiedener Mineralien wurde bestimmt u. daraus das Alter berechnet u. auf das Alter der sie führenden Schichten geschlossen. Es ergab sich dabei in Millionen Jahren Oligocan 37, Frühtertiar 59, Perm-Carbon 204, spätes Palaeozoicum 239, Frühdevon 573, mittleres Praecambrium 1024—1087. (Scientia 1927. 263—72.)

H. J. Wasson, Neve Ölaufschlüsse in Venezuela. Beschreibung der ergiebigen u. aussichtsreichen venezolan. Ölfelder. (Mining and Metallurgy 8 [1927]. 414—17. New-York.)

BÖRNSTEIN.

W. Kauenhowen, Die Faziesverhältnisse und ihre Beziehungen zur Erdölbildung an der Wende Jura-Kreide in Nordwestdeutschland. Die mit reichen Literaturangaben Karten u. Analysen von H<sub>2</sub>S-Quellen aus dem Bereich der nordwestdeutschen Erdölfazies versehene Arbeit gibt eine ausführliche Schilderung der geolog. Verhältnisse in den erdölführenden Schichten NW.-Deutschlands, denen die Verhältnisse im Elsaß, Galizien, Rumanien u. anderen Erdölfeldern gleichen. In dieser Erdölfazies bilden namentlich die als sapropelit. Blauschlicke zu deutenden Schiefertone der Wealdonstufe das Erdölmuttergestein. Das Bitumen liegt in ihnen heute noch als Polybitumen vor, z. T. wanderte es bereits sehr früh als fl. Ekgonobitumen in die zwischengelagerten feinen Sande, z. T. entstand es auch in diesen primär. — Bei Beurteilung der Ölhöffigkeit soll man nicht nur lediglich tekton. u. stratigraph., sondern lagerbildende u. -vernichtende, besonders aber fazielle, lithogenet. u. damit paläogeograph. Vorgänge berücksichtigen. (Petroleum 23 [1927]. 1323—44.)

berücksichtigen. (Petroleum 23 [1927]. 1323—44.)

NAPHTALI.

Jiro Sasaki, Die Bestimmung des Heliumgehalts einiger japanischer Mineralien.
(Scient Papers Inst. physical. chem. Res. 5 [1927]. 258—59. — C. 1927. II. 1811.) ENSZ.

W. R. Atkins und Edith G. Wilson, Der Gehalt an Phosphor und Arsen im Meereswasser. Bei den bisherigen P-Bestst. im Meerwasser als phosphorsaures Molybdan wurde nicht berücksichtigt, daß der Nd. As als Molybdanarsenat enthält. As kommt hier hauptsächlich als Arsenit vor. As ist in Algen festgestellt worden, mit zunehmender Tiefe nimmt es an Quantität zu, anscheinend schwankt der As-Geh. mit den Jahreszeiten. (Journ. of the marine biol. Assoc. of the united Kingdom 14

[1927], 609—14; Ber. ges. Physiol. 41. 298. Plymouth, Dep. of gen. physiol. Ref. HAMBURGER. LINHARDT.)

J. G. F. Druce, Die Wässer einiger tschechoslovakischer Heilbäder. (Chem. News 135 [1927]. 169—73. Prag.)
E. Josephy.

L. Fresenius und H. Lederer, Über die katalytischen Eigenschaften der Mineralwasser. II. Benzidinreaktion, untersucht am Wiesbadener Kochbrunnen. (I. vgl. C. 1927. II. 313.) Es wurde festgestellt, daß das rasche Verschwinden der Benzidinrk. bei Mineralwässern (das Altern der Wässer) beim Stehen an der Luft auf dem Übergang des Eisen(2) in Eisen(3) u. Ausfallen des letzteren aus der Lsg. unter CO2-Entw. beruht. Die Unterss. wurden ausgeführt an dem W. von drei Wiesbadener Mineralquellen u. des Schwalbacher Stahlbrunnens. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166 [1927]. 99-109. Wiesbaden, Lab. Fresenius.) LANGER.

Henri Marcelet, Chemische Analyse des Schlammes, der nach einem Sturm am 31. Oktober 1926 auf der oberen Terasse des Ozeanographischen Museums von Monaco gesammelt wurde. Von dem gefundenen Schlamm gingen nach Trocknung 97,3% durch ein 4900-Maschensieb. Es wird eine Analyse des Schlammes gegeben. (Compt. rend.

Acad. Sciences 185 [1927]. 662—63.)

R. K. MÜLLER.

A. Lacroix, Vorläufige Beobachtungen über die mineralogische und chemische Zusammensetzung der mesozoischen und tertiaren Laven Ostchinas. Die in Ostchina gefundenen Gesteine bestehen in der Hauptsache aus Rhyolithen, Dazitoiden, Andesiten, Basalten, Basaniten u. Limburgiten. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 733—37.) ENSZLIN.

Fritz Behrend und Georg Berg, Chemische Geologie. Stuttgart: F. Enke 1927. (X, 595 S.) gr. 8º. M. 38.—; Lw. M. 40.40.
N. H. Winchell und A. N. Winchell, Elements of optical mineralogy; pt. 2. Description of minerals; 2 nd ed. New York: Wiley 1927. (424 S.) 8º. Lw. 8 5.50.
Stanislas Zuber, L'activité des volcans de boue en relation avec la structure des plis gazi-

fères et quelques arguments contre la migration du pétrole. Pré-Saint-Gervais: Revue pétrolifère 1926. (XIII, 47 S.) 80.

## D. Organische Chemie.

E. Baier, Krystallographische und optische Untersuchungen an Dicyanamid. Das Dicyanamid ist monoklin mit einem Achsenverhaltnis von a:b:c=1,0021:1:0,4854 u.  $\beta = 90^{\circ}$  31'. Die opt. Achsenebene ist (010) u.  $n_{\beta D} = 1,5492$ . Die Dispersion ist sehr hoch u. der opt. Charakter der Krystalle positiv. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 65 [1927]. 719. Tübingen, Mineralog. Inst. der Univ.)

ENSZLIN.

J. Timmermans, Über die Schmelztemperatur organischer Verbindungen. X. (IX. vgl. C. 1927. I. 1555.) Von einer großen Anzahl organ. Verbb. wurden die FF. (IX. vgl. C. 1927. I. 1555.) Von einer großen Anzahl organ. Verbb. wurden die FF. bestimmt (vgl. dazu C. 1923. III. 1136). — 2-Methyl-n-pentan, glasig. — Methylathyl-n-propylmethan, Kp.<sub>760</sub> 91,8°, glasig. — Methylathylsopropylmethan, Kp.<sub>760</sub> 90,0°, glasig. — Diisopropylmethan, Kp.<sub>760</sub> 80,8°, F.—119,2°. — Trimethyl-n-propylmethan, Kp.<sub>760</sub> 79,3°, F.—137,5°. — Rac. Di-sek-butyl, Kp.<sub>760</sub> 118,7°, glasig. — Diisoamyl, Kp.<sub>760</sub> 160,0°, F.—49,2°. — Isobuten, F.—139°. — Triisobuten, F.—76°. — Hexen-(1), Kp.<sub>760</sub> 63,35°, F.—139—140°. — Hexen-(2), Kp.<sub>760</sub> 68,1°, F.—149,0°. — Hexin-(1), Kp.<sub>760</sub> 71,35°, F.—124°. — Hexin-(2), Kp.<sub>760</sub> 83,8 ± 0,1°, F.—92°. — Isopropylbenzol (Cumol), Kp.<sub>760</sub> 152,50—152,55°, F.—96,9°. — Rac. sek-Butylbenzol, Kp.<sub>760</sub> 172,5°, F.—82,7°. — 1,2,3,4 (?)-Tetraathylbenzol, Kp.<sub>14</sub> 121,7°, F. 11,6°. — Athylcychokexan, Kp.<sub>760</sub> 131,8°, F.—128,9°. — n-Propylcychokexan, F.—94,5°. — Isopropylcychokexan, Kp.<sub>760</sub> 154,7 ± 0,1°, F.—90,6°. — n-Butylcychokexan, F.—78,6°. — Rac. sek-Butylcychokexan, Kp.<sub>760</sub> 177,2 ± 0,1°, glasig. — Athylcychopentan, F.—137,9°. — n-Propylcychokexan, F.—78,6°. — Rac. sek-Butylcychokexan, Kp.<sub>760</sub> 177,2 ± 0,1°, glasig. — Athylcychopentan, F.—137,9°. — n-Propylcychokexan, F.—78,6°. — Rac. sek-Butylcychokexan, Kp.<sub>760</sub> 177,2 ± 0,1°, glasig. — Athylcychopentan, F.—137,9°. — n-Propylcychokexan, F.—78,6°. — Rac. sek-Butylcychokexan, F.—137,9°. — n-Propylcychokexan, F.—137,9°. — n-Propylcychokexan | Np. | Np — Propylenchlorid, glasig. — Isobutylenbromid, F. —70,2°. — Rac.1,2-Dibrom-n-butan, Kp. 760, 156,3 ± 0,1°, F. —65,4°. — Meso-2,3-dibrom-n-butan, Kp. 760, 157,3 ± 0,2°, F.  $-34,5^{\circ}$ . — Rac. 1, 2-Dichlor-n-butan (?), Kp. 760 124,0  $\pm$  0,5°, glasig. — Rac. 2,3-Di-

chlor-n-butan (?), Kp.<sub>760</sub> 119—120°, glasig. — Meso-2, 3-dichlor-n-butan (?), Kp.<sub>760</sub> 116,0  $\pm$  0,2°, F. —80,4°. —  $C_2H_2Cl_4$  (synthet.), Kp.<sub>760</sub> 146,2°, F. —42,5°. — I,2-Di-brom-n-hexan, Kp.<sub>760</sub> 87,0°, glasig. — 2,3-Dibrom-n-hexan, Kp.<sub>760</sub> 82,5  $\pm$  0,1°, glasig. —  $CH_3$ ·CCl:  $CH_2$ , Kp.<sub>760</sub> 22,6  $\pm$  0,1°, F. —138,6°. — cis- $CH_3$ ·CH: CHCl, Kp.<sub>760</sub> 32,8°, F. —134,8°. — trans- $CH_3$ ·CH: CHCl, Kp.<sub>760</sub> 37,4°, F. —99°. —  $\alpha$ - $CH_3$ ·CH:  $CH^2$ :  $CH^2$ : Calkohol, Kp. 760 99,50°, glasig. — Isoamylalkohol (synthet.), Kp. 760 132,0°, glasig. — 3-Methyl-n-hexanol-(3), glasig. — Trin-butylcarbinol, Kp. 157—178°, glasig. — n-Butylphenylcarbinol, glasig. — Methyl-n-butylather, F. —115,5°. — Methyl-tert.-butyläther, glasig. — Di-n-amylather, Kp. 760°, 187,50°, buylatner, glasig. — Athylcrotonyläther, glasig. — Di-n-amylatner, Kp., 181,50°, F. —69,0°. — Athylcrotonyläther, glasig. — Dicyclohexyläther, Kp., 243 ± 0,5°, F. —36°. — Diāthylformal, Kp., 187,5°, F. —66,5°. — Di-n-propylformal, Kp., 187,2°, F. —97,3°. — Di-n-butylformal, Kp., 181,8°, F. —59,9°. — Disobutylformal, Kp., 163,8°, glasig. — Di-n-amylformal, Kp., 221,6°, F. —46,0°. — Disoamylformal, Kp., 211°, glasig. — Di-n-propylacetal, Kp., 61,3°, F. —113,2°. — Diāthylacetal, Kp., 26°, glasig. — Di-n-propylacetal, Kp., 60,9°, glasig. — Di-n-butylacetal, Kp., 6 82,6°, glasig. — Di-n-propylacetal, Kp.<sub>760</sub> 94,7°, glasig. — Di-n-outylacetal, Kp.<sub>760</sub> 90,3°, glasig. — n-Butyraldehyd, Kp.<sub>760</sub> 74,7°, F. —97,1°.

— Diāthylketon, Kp.<sub>760</sub> 101,05°, F. —41,5°. — Di-n-propylketon, Kp.<sub>760</sub> 144,2°, F. —34°.

— Di-n-butylketon, Kp.<sub>760</sub> 187,65°, F. —5,9°. — Albyl-n-butylketon, Kp.<sub>760</sub> 147,4°, F. —39,0°. — Methylheptenon, F. —67,1°. — Cyclopentanon, F. —52,8°. — α-Methylcyclopentanon, Kp.<sub>760</sub> 139,5°, F. —76,1°. — Propionsāure, Kp.<sub>760</sub> 139,9°, F. —21,5°. — n-Buttersāure, Kp.<sub>760</sub> 163,55 ± 0,01°, F. —5,55°. — n-Valeriansāureanhydrid, Kp.<sub>760</sub> 186,35°, F. —56,1°. — Ameisensāure-n-butylester, Kp.<sub>760</sub> 106,6°, F. —91,9°. — Iso-butylester, Kp.<sub>760</sub> 198,5°. — Pssinbutylester, Kp. 760 98,4°, F. -95,8°. - Isoamylester, Kp. 760 124,2°, F. -93,5°. - Essigsaureisoamylester, Kp. 760 142°, glasig. — n-Buttersaure-n-butylester, Kp. 760 166,25°, F. —91,5°. — Diāthylessigsāureāthylester, glasig. — Neuterodare-neutylester, Kp. 180,5°. — Diāthylessigsāureāthylester, glasig. — Oxalsāuredi-n-propylester, Kp. 180,5°. F. —29,6 ± 0,5°. — Malonsäuredi-n-propylester, Kp. 180,0°. glasig. — Di-n-butylester, Kp. 180,0°. glasig. — Bernsteinsaurediathylester, Kp. 180,0°. 177,7°. F. —21,3°. — Di-n-propylester, Kp. 180,0°. — 11,0°. — Di-n-butylester, Kp. 180,0°. — Di-n-butylester, Kp. 180,0°. — Di-n-propylester, Kp. 180,0°. — Di-n-butylester, Kp. 18 F. —9°. — Adipinsaurediathylester, Kp. 13 127°, F. —21°. — Di-n-propylester, Kp. 155°, F. -20,25°. - Di-n-butylester, Kp., 145°, F. -37,5°. - Methyladipinsaurediathylester, F. —20,25°. — Di-n-butylester, Kp., 145°, F. —37,5°. — Methyladipinsāurediāthylester, Kp., 151°, glasig. — Di-n-butylester, Kp., 174,6°, glasig. — Di-n-butylester, Kp., 174,6°, glasig. — Salicylsāure-n-butylester, Kp., 259—260°, F. —5,9°. — Cyclopentanon-carbonsāureāthylester, Kp., 1310°, glasig. — Methylcyclopentanoncarbonsāureāthylester, Kp., 1310°, 5°, glasig. — Athylenchlorhydrin, Kp., 128,60°, F. —67,5°. — Chloressig-sāureāthylester, F. —26°. — n-Butyrylchlorid, Kp., 101,8°, F. —89,3°. — n-Valerylchlorid, Kp., 127,2°, F. —110,0°. — n-Butyronitril, Kp., 117,60°, F. —111,9°. — n-Valeronitril, Kp., 146,70 ± 0,03°, F. —96,0°. — α-Crotonsāurenitril, Kp., 108,9 bis 109,4°, F. —72,6°. — β-Crotonsāurenitril, Kp., 122,5 ± 0,2°, F. —51,5°. — m-Toluidin, Kp., 203,2°, F. —43,6°. — Diāthylketoxim, Kp., 204,8°, F. —22,9°. — Di-n-propylketoxim, Kp., 194,2°, F. —29,7°. — Di-n-butylketoxim, Kp., 124,5°, F. —6,7°. — Athyl-n-butylketoxim, Kp., 197,5°, glasig. (Bull. Soc. chim. Belg. 36 [1927]. 502—08. - Athyl-n-butylketoxim, Kp. 15 97,50, glasig. (Bull. Soc. chim. Belg. 36 [1927]. 502-08. Brüssel, Univ.) LINDENBAUM.

L. A. Pinck, Der Gebrauch von Stickstofftetroxyd an Stelle von Salpetersäure bei organischen Nitrierungen. Vf. verwendet zur Nitrierung organ. Verbb. ein Gemisch von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

 $C_6H_6 + N_2O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + SO_2 < \frac{OH}{ONO} + H_2O.$ 

1,05 Mol. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u. 1,25—1,75 Moll. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (85—95°/oig) wurden mit 1 Mol. Bzl. bei 5—15° allmählich versetzt u. dann auf 40—60° erhitzt. Die Ausbeute an Nitrobenzol schwankte je nach dem Verhältnis N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. der Rk.-Temp. von 70—94°/o. Wurde 1 Mol. Nitrobenzol zu einer Lsg. von 1,05 Mol. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in 2,8 Moll. rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben, so entstanden 93,4°/o Dinitrobenzol. Auch bei Toluol u. Naphthalin wurden gute Ausbeuten an Nitroverbb. erhalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2536—39. Washington, Bur. of Chem. and Soils.)

James F. Norris und Raymond Reuter, Die Umlagerung von Isopropylathylen in Trimethylathylen und die pyrogene Zersetzung des Pentens-2 und Trimethylathylens. Vff. fanden, daß Isopropylathylen sich im Trimethylathylen zu 10% umlagert, wenn der Dampf durch ein Quarzrohr bei 450° über Tonerde geleitet wird u. die Kontaktzeit 1/4 Minute beträgt. Wurde Al-Sulfat als Katalysator verwendet, so erlitten 470/0 des KW-stoffs Umlagerung. Phosphorsäure begünstigt die Rk., ist aber nicht so wirksam, wie Al-Sulfat. Diese Beobachtungen führten zu einem eingehenden Studium des Einflusses von Katalysatoren auf die pyrogene Zers. des Isoamylalkohols, die die beste Methode zur Darst. von Isopropylathylen ist. Es wurde gefunden, daß die Ggw. u. Art eines Katalysators deutlich die Rk. beeinflußt. In Abwesenheit eines Katalysators tritt keine Umlagerung des gebildeten Isopropyläthylens bis zu 450° ein, hingegen war dies bei höheren Tempp, der Fall. Wurde Tonerde benutzt, so trat die Wasserabspaltung bei niederen Tempp. ein, aber der Katalysator anderte das Verhaltnis nicht wesentlich, in dem die 2 Isomeren gebildet wurden. Wurde hingegen der Isoamylalkohol in Ggw. von Al-Sulfat oder Phosphorsäure dehydratisiert, so wurde die Menge des Trimethylathylens gesteigert. Bei 3750 wurden mit Tonerde (Kontaktzeit 1/4 Minute) 480/0 des die Rohre passierenden Alkohols zers., u. es trat keine Umlagerung des gebildeten Isopropyläthylens ein. Unter gleichen Bedingungen, aber in Ggw. von Al-Sulfat wurden  $90^{\circ}/_{0}$  des Alkohols zers. u.  $70^{\circ}/_{0}$  des Prod. bestanden aus Trimethylathylen. Mit Phosphorsaure waren höhere Tempp. erforderlich; bei 405° wurden hier 50% des Alkohols zers. u. ca. 50% des Prod. waren Trimethylathylen. Saure Katalysatoren verursachen also die Umlagerung. Wirkt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Isopropylathylen ein, so konnte es im Gegensatz zu anderen Olefinen dieses Typus nicht in einen sek. Alkohol verwandelt werden. War die Saure genügend stark, so war das Hauptprod. ein Polymeres u. eine kleine Menge tert. Amylalkohol wurde aus dem durch Umlagerung gebildeten Trimethylathylens erhalten. Eine Umlagerung des Trimethylathylens zu Isopropyläthylen konnte unter den gewählten Bedingungen nicht beobachtet werden. Wurde 2-Penten unter wechselnden Bedingungen erhitzt, so konnte die Bldg. eines KW-stoffes mit verzweigter C-Kette nicht festgestellt werden. Die pyrogene Zers. von 2-Penten u. Trimethyläthylen (Kontaktzeit: 15 Sekunden) bei 600° bzw. 625° lieferte Methan, Butylen, Butadien, Propylen, Athylen u. höhere KW-stoffe.

 $\begin{array}{l} \operatorname{CH_3CH_2CH=CHCH_3} = \operatorname{CH_3-} + -\operatorname{CH_2CH=CHCH_3} \\ \operatorname{CH_3-} + -\operatorname{CH_2CH=CHCH_3} + 2\operatorname{H} = \operatorname{CH_4} + \operatorname{CH_3CH=CHCH_3} \\ -\operatorname{CH_2CH=CHCH_3} = \operatorname{CH_2=CH \cdot CH=CH_2} + \operatorname{H} \end{array}.$ 

 $\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}\text{-CH}_3 \cong \text{CH}_2\text{--CH}\text{-CH}_2 + \text{H}.} \\ \text{Vorsuch.} & Isopropylathylen. Darst. aus Isoamylalkohol mittels Tonerde-katalysator bel 375—450° (Kontaktzeit $^{1}/_{4}$ Minute), u. Schütteln des Prod. mit 60°/_0ig. H, SO_4 bei 30—35°. Kp._{760} 20,10° <math>\pm$  0,05; D.\_{74} 0,63197  $\pm$  0,00002; np°  $\pm$  1,3762, 10°  $\pm$  1,3707, 15°  $\pm$  1,3675. — Trimethylathylen. Darst. durch Erhitzen von tert. Amylalkohol mit 46°/\_0ig. H, SO\_4. Kp.\_{760} 38,42°  $\pm$  0,04, dt/dp 0,036° per mm (760—770), F. —123°  $\pm$  2; D.\_{74} 0,656708  $\pm$  0,00002, D.\_{74} 0,65694  $\pm$  0,00002; np 10°  $\pm$  1,3939, 15°  $\pm$  1,3998, 20°  $\pm$  1,3878, 30°  $\pm$  1,3814, 35°  $\pm$  1,3781. — Penten-2. Darst. durch Behandeln von sek. Amylalkohol mit 46°/\_0ig. H\_2SO\_4. F. —138°  $\pm$  2, Kp.\_{760} 36,39°  $\pm$  0,04, dt/dp  $\pm$  0,030° per mm (760—770); D.\_{74} 0,65551, D.\_{74} 0,65054, D.\_{74} 0,64537  $\pm$  0,00003, D.\_{74} 0,64021; np.\_{73}  $\pm$  1,3899, 10°  $\pm$  1,3868, 15°  $\pm$  1,3839, 20°  $\pm$  1,3808, 30°  $\pm$  1,3744. Dibromid, Kp.\_{754} 180,2—180,8° korr. unter Zers. np.\_{10}  $\pm$  1,5149, np.\_{10}  $\pm$  1,5098. — Trimethylathylendibromid, Kp. 170—173° unter Zers. — 2-Chlorpentan. Darst. aus 2-Penten u. konz. HCl. Kp.\_{759} 96,87—96,96°; np.\_{10}  $\pm$  1,4084. — tert. Amylalkohol F. —11,9°  $\pm$  0,5; Kp.\_{760} 101,76°  $\pm$  0,04, dt/dp  $\pm$  0,035° per mm (755—765); D.\_{15} 0,81382  $\pm$  0,00002, D.\_{25} 0,80475  $\pm$  0,00002; np.\_{10}  $\pm$  1,4014, 15°  $\pm$  1,4078, 20°  $\pm$  1,4052. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2624—40. Cambridge [Mass.], Inst. of 1 Techn.)

Heinrich Biltz, Bemerkung zur Mitteilung von A. Nekrassow: Einwirkung von Bromcyan auf Acetylendimagnesiumdibromid. Die Annahme, daß das von Nekrassow (C. 1927. II. 2275) beschriebene Dibromacetyliden, C: CBr., aus Dibromacetylen durch Umlagerung entstanden sei, ist nicht zutreffend. Vf. hat bereits vor 15 Jahren (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46. 143 [1913]) gezeigt, daß ihm die symm. Formel des Dibromacetylens, Br·C: C·Br, zukommt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2413.)

Wm. H. Rinkenbach, Herstellung und Eigenschaften des Diathylenglykoldinitrats. (Vgl. C. 1927. H. 409.) Diathylenglykoldinitrat läßt sich am besten durch Einw. eines Gemisches von 8%, W., 25%, HNO<sub>3</sub> u. 67%, L<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Diathylenglykol bei unter 10% während

ciner Dauer von 30 Min. darstellen. Dabei bildet sich eine Emulsion des Diäthylenglykoldinitrats in dem Säuregemisch. Durch Zugabe von Eis u. W. scheidet sich das Dinitrat als schwere Fl. ab. Das Diäthylenglykoldinitrat, CH<sub>2</sub>·(NO<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·(CH<sub>2</sub>·(NO<sub>2</sub>), wird abgetrennt u. durch längeres Aufbewahren im Vakuumexsiccator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von W. u. flüchtigen Verbb. befreit u. zeigt dann einen N-Geh. von 14,12°/<sub>0</sub>. Diäthylenglykoldinitrat ist eine klare, farblose u. fast geruchlose Fl. D.¹5 1,3908, E.—11,3° (Athylenglykoldinitrat hat im Gegensatz zu dem früher gefundenen Wert—22,75°), np¹5 = 1,4536, Verbrennungswärme bei konstantem Vol. ist 2798 cal., bei konstantem Druck 2792 cal. pro g u. 548,7 bzw. 547,5 Cal. pro Grammol. Es ist ll. in Nitroglycerin, Äthylenglykoldinitrat, Å., Aceton, Methanol, CHCl<sub>3</sub>, Bzl., Toluol, Anilin, Nitrobenzol, Eg. u. Glykoldiacetat; unl. oder nur wenig l. in Å., CCl<sub>4</sub> u. CS<sub>2</sub>. In W. löst es sich zu 4,1 g im Liter. Es ist nur wenig hygroskop. Sein Dampfdruck beträgt bei 22,4° 0,007 mm Hg. Es ist nur schwer entflammbar u. ist schwieriger zur Explosion zu bringen als Nitroglycerin u. Glykoldinitrat, ebenso ist es gegen Schlag unempfindlicher. Es läßt sich nur schwer verseifen. In seiner tox. Wrkg. ist es nicht so stark wie Nitroglycerin. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 925—27. Pittsburgh, Pa.)

H. Gordon Reeves, Darstellung und Eigenschaften von d.l-Glycerinaldehyd. Die Darst. erfolgte aus Acrolein über  $\beta$ -Chlorpropionaldehyddiathylacetal, Acroleindiathylacetal u. Glycerinaldehyddiathylacetal. Der durch Hydrolyse des Acetals zunächst erhaltene Sirup hat Enolcharakter u. ist in wss. Lsg. monomolekular; er wird nach 12 Stdn. opaleszent, nach 24 Stdn. sehr zāh u. vollkommen opak. Der krystalline bimolekulare Aldehyd enthalt in Chlf. eine Spur, in alkal. Lsg. erhebliche Mengen Enol. Die Ahnlichkeit mit Glucose legt die Annahme einer 1,2- oder 1,3-Ringstruktur nahe. — β-Chlorpropionaldehyddiathylacetal. Aus Acrolein in absol. A. in Ggw. von CaCl2 beim Einleiten von HCl unterhalb 50. — Acroleindiathylacetal. 200 g rohes β-Chlorpropionaldchyddiathylacetal werden in einem 1 l-Kupferkolben mit 400 g gepulvertem KOH versetzt u. sehr langsam durch eine Youngkolonne mit 3 Kugeln dest.; die Fraktion 120-130° mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet u. erneut dest. Ausbeute an von 120-128° sd. Prod. 70%. Vorschrift genau einhalten! — Glycerinaldehyddiathylacetal. Das Acroleinacetal wird mit dest. W. emulgiert, auf 0° abgekuhlt u. mit der berechneten Menge 40/0ig. KMnO<sub>4</sub>-Leg. versetzt. Kp.<sub>20</sub> 130°. Ausbeute schwankend, nicht über 60°/0, in einem Falle aus unbekannten Gründen 30°/0. Farblose, zähe Fl. von ätzendem Geschmack, mischbar mit W., A., Ä. Reduziert Fehllingsche Leg. — d,l-Glycerinaldehyd. Aus dem Acetal mit ¹/10-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 48 Stdn. bei gewöhnlicher Temp., 24 Stdn. bei 38°. Man entfernt die Säure mit Ba(OH)<sub>2</sub> u. engt bei 40° im Vakuum über CaCl<sub>2</sub> langsam ein. Eigg. des Sirups s. oben. Durch Verrühren mit eiskaltem Methanol + 1°/0 Å. weißes, nicht hygroskop., schwach süßes Pulver. Nadeln aus 40% ig. Methanol. F. 138,5%, Unl. in Bzl., Lg., Pentan. 100 ccm W. von 18° l. 3 g, D. 18′ lg. 1,455. Zers. sich oberhalb des F. zu einer caramelartigen M. p-Bromphenylosazon, F. 168°. — Der Aldehyd wird in k. verd. NaOH unter Bldg. von β-Acrose, Polysacchariden u. Milchsäure gel., beim Erwärmen verharzt. — Colorimetr. Vergleich der FeCl<sub>3</sub>-Rk. mit der der Glucose u. Bromtitration vgl. Original. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2477—85.) OSTERTAG.

Kennedy Joseph Previté Orton, Herbert Ben Watson und Hubert Ivor Hughes, Die Umsetzung von Brom mit Essigsäureanhydrid. II. Mitt. (I. vgl. C. 1924. I. 637.) Die Angabe von Orton u. Jones (C. 1912. II. 2056), daß reines Acetanhydrid von Halogenen bei gewöhnlicher Temp. im Dunkeln nicht angegriffen wird, ist nicht völlig richtig u. ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß eine durch Dest. nicht abtrennbare Verunreinigung als negativer Katalysator wirkt. — Geringe Mengen Chinolin verhindern den Beginn der Rk. für längere Zeiträume; mit Chinolin versetztes Acetanhydrid ist auch nach der Dest. gegen Br beständig; wenn die Rk. begonnen hat, verläuft sie immer noch langsamer als bei reinem Acetanhydrid; in diesem Stadium ist die Verzögerung wohl auf Chinolin-HBr zurückzuführen. Naßr oder KBr wirken ähnlich; ebenso, aber schwächer, NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, erheblich geringer ist die Wrkg. anderer bas. Zusätze. Sehr starke Verzögerung bewirken auch HNO<sub>3</sub> u. Acetylnitrat. — Die Geschwindigkeit der Einw. von Br auf Acetanhydrid wird durch die Konz. des Halogens stark beeinflußt, der Verlauf deutet auf Autokatalyse durch CH<sub>3</sub>·COBr; die Wrkg. von CH<sub>3</sub>·COBr ist gleich der von HBr, welche Acetanhydrid vollständig in CH<sub>3</sub>·COBr umwandelt. Dieselbe Wrkg. bringen Propionyi- oder Benzoylbromid hervor. —

A. Castille und J. Gueurden, Die Pentennitrile. (Bull. Soc. chim. Belg. 36

Die Auswertung der Verss. ergibt, daß die Rk. hauptsächlich unter Bromierung des CH<sub>3</sub>COBr, in geringem Maße unter Einw. von Br auf die Enolform des Anhydrids verläuft; hierfür spricht die Beschleunigung durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FcCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>. HCl ist ohne Wrkg., dagegen wird die Rk. bei reinem Anhydrid durch Jod, Jodbromid oder Jodehlorid beschleunigt. — Elektrovalenztheoret. Betrachtung der Rk. s. Original; ebenso Tabelien über Einw. von Br auf verschiedene Präparate von Acetanhydrid, Einfluß der Reinigung des Br u. des Anhydrids, der Br-Konz. von Zusätzen, Einw. von Br auf Propionsaureanhydrid, Einw. von Acetanhydrid auf HBr u. Säurebromide. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2458—65. Bangor [North Wales], Univ. Coll.)

Wssewolod Nekrassow, Über das Nitril der Thiodipropionsäure. Dieses Nitril oder β,β'-Dicyandiäthylsulfid, S(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CN)<sub>2</sub>, hat Vf. wie folgt dargestellt: Lsg. von 24 g β-Chlorpropionitril (dargestellt nach Charman u. Stephen, C. 1925. II. 397; Kp. 170—172°) in 30—40 ccm absol. Ä. mit 11 g wasserfreiem Na<sub>2</sub>S versetzen, 30 ccm CH<sub>3</sub>OH zugeben, erst kühlen, dann 4 Stdn. kochen, filtrieren, Lösungsmm. abdest. Öliger Rückstand scheidet im Exsiccator 6 g Krystalle aus; Öl liefert nach Lösen in h. W. weitere ca. 8 g. Nadeln aus W., F. 24—25°. Wird von sd. konz. HCl glatt zu β,β'-Thiodipropionsäure, S(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, aus W., F. 129—130°, verseift. (Journ. prakt. Chem. [2] 117 [1927]. 211—13. Moskau, II. Univ.) LINDENBAUM.

Picon, Zu der Mitteilung von Godfrin über die Salicylate und Citrate des Wismuts. (Vgl. C. 1927. II. 2183.) Vf. stellte fest, daß bei der bas. Bi-Verb. (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>BiO)<sub>2</sub>·Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O selbst nach 20-maligem Waschen mit sd. W. immer noch eine schwache FeCl<sub>3</sub>·Rk. entstand, wonach die Dissoziation des Salzes erwiesen ist. Spuren von Bi konnten allerdings in der Fl. nicht gefunden werden. — Zwischen den Resultaten des Vf. u. denen von Godfrin bestehen Unterschiede in bezug auf die Hydratation des neutralen Bi-Salicylats, den Dissoziationsgrad desselben Salzes in Å. (der von Godfrin verwendete Å. enthält W.) u. endlich in bezug auf das von Godfrin als neutrales Bi-Citrat bezeichnete Salz C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Bi·4 H<sub>2</sub>O, bei dem es sich nach Verss. des Vf. um ein saures Salz handelt. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 6 [1927]. 307—09.) L. JOSEPHY.

Fritz Micheel und Kurt Hess, Über die Anhydride der 2,3,6-Trimethylglucose. Ein Versuch zur Synthese der Trimethylcellulose. III. Mitt. zur Kenntnis von O-Brücken in Zuckern. (II. vgl. C. 1926. II. 2891.) Sofern die Cellulose ein Glucoseanhydrid ist, kommen für die Trimethylcellulose nur die Formeln I u. II in Betracht, die als Anhydride der 2,3,6-Trimethylglucose(1,5) (III) aufzufassen sind. Vff. synthetisieren diese Anhydride auf folgendem Wege: III wird acetyliert zur 2,3,6-Trimethyl-1,4-diacetyl-

β H α β H α

O CH<sub>3</sub>O·C·H O CH<sub>3</sub>O·C·H

HC HC HC HC

I H<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub> II H<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>

2dr 2,0,0-17thethyl-1,4-thtetyl-β-glucose(1,5) (IV), diese, oder III unmittelbar werden mit Acctylchlorid-HCl in die 2,3,6-Trimethyl-1-chlor-4-acetyl-α-glucose (V) übergeführt u. diese mit Trimethylamin zum [2,3,6-Trimethyl-4-acetyl-glucosido(1,5)]-trimethylammoniumchlorid (VI) umgesetzt. Für dieses wird auf Grund seines Drehwertes β-Konfiguration angenommen. Wird VI

mit konz. wss. Barytlauge behandelt, so entsteht unter Anhydrisierung ein Gemisch aus 75% von II u. 25% von I, reduziert Fehlingsche Lsg. beim Kochen nicht, Permanganat in der Kälte sofort. Mit 1% is methylalkoh. HCl wird das ster. gespannte Anhydrid II zum 2,3,6-Trimethyl-β-methylglucosid (VII) gespalten, das ster. nicht gespannte Anhydrid I bleibt unverändert. Das Gemisch von VII u. I wird methyliert. Durch Hydrolyse mit wss. HCl wird ein Gemisch von 2,3,6-Trimethylglucose(1,5) u. 2,3,4,6-Tetramethylglucose(1,5) erhalten, die beide isoliert wurden. Die Anhydride I u. II sind auf Grund ihrer Eigg. (Löslichkeit, Destillierbarkeit, Mol.-Gew.) nicht ident. mit Trimethylcellulose. Das Ergebnis steht im Widerspruch zum kryskop. Verh. von Methyl- u. Acetylcellulose in Eg.

 $\mathring{V}$ ersuche. 2,3,6-Trimethyl-1,4-diacetyl-β-glucose $\langle 1,5\rangle$  (IV),  $C_{13}H_{22}O_8$ , aus 2,3,6-Trimethylglucose (III) mit Essigsäureanhydrid u. wasserfreiem Natriumacetat. Kp. 142—143° (<1 mm); F. 67—68°;  $[\alpha]_D^{19}=-8,7°$  (Chlf.). — 2,3,6-Trimethyl-1-chlor-4-acetyl-α-glucose $\langle 1,5\rangle$  (V),  $C_{11}H_{19}O_6$ Cl. IH oder IV werden in Acetylchlorid gel. u. dieses bei —15 bis —18° mit trockener HCl gesätt. Nach 20 Stdn. aufgearbeitet. Dest. in trockenem,  $CO_2$ -freiem Luftstrom unzersetzt. Kp. 143—146° (0,04 mm);

 $[\alpha]_D^{20}=+146,9^{\circ}$  (Chlf.). — [2,3,6-Trimethyl-4-acetyl-glucosido $\langle 1,5\rangle$ ]-trimethylammoniumchlorid, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>NCl (VI). 8,5 g V gel. in 9,1 g 33°/ojg. abs.-alkoh. Trimethylaminlsg. 20 Stdn. bei Raumtemp., dann Abdampfen im Vakuum. Durch Umfällen aus abs. A. mit abs. A. wird Trimethylaminchlorhydrat entfernt.  $[\alpha]_D^{19} = -3,6^{\circ}$  (Chlf.). -2,3,6-Trimethylglucosan $\langle \alpha|1,5\rangle \langle \beta|1,4\rangle$  II u. 2,3,6-Trimethylglucosan $\langle \alpha|1,4\rangle \langle \beta|1,5\rangle$  I. 16,2 g VI in 80 ccm W. mit 55 g kryst. Bariumhydroxyd 40 Min. auf dem Dampfbade erwärmt, das Trimethylamin im Vakuum entfernt, mit CO2 neutralisiert, filtriert u. mit Chlf. ausgeschüttelt. Der Rückstand der Chlf.-Lsg. wurde destilliert. Kp. 107—108° (0,05—0,07 mm), farbloser Sirup.  $[\alpha]_D^{22} = +70,1°$  (W.); +72,7° (Methylalkohol). Mol.-Gew. 212 (Bzl.). Aus der wss. Lsg. wurde ein kryst. Korper C6H8O2(OCH3)3N(CH3)3OH isoliert, dessen Chlorid mit wss. HCl dargestellt wurde  $C_8H_8O_2(\text{OCH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ . Dieses geht nicht in I u. II über. — Hydrolyse mit wss. HCl. Die Anhydride I u. II gehen beim Erhitzen mit  $5\%_0$ ig. wss. HCl in 1 Stdc. in 2,3,6-Trimethylglucose über. — Spaltung mit methylalkoh. HCl. I u. II werden bei Raumtemp. mit  $1^{\circ}/_{\circ}$ ig. methylalkoh. ĤCl behandelt. Anfangsdrehwert  $[\alpha]_{D}^{22} = +71,3^{\circ}$ ; Enddrehwert +50,80 (nach 2 Stdn.). Nach 15 Stdn. mit BaCO<sub>3</sub> neutralisiert u. aufgearbeitet. Kp. 109—115° (0,2 mm). Das Praparat wurde durch 4-stdg. Erhitzen auf 55-60° mit Benzoylchlorid-Pyridin benzoyliert. Eine Trennung des unveranderten Anhydrids (I) von 2,3,6-Trimethyl-4-benzoyl-β-methylglucosid war weder durch fraktionierte Dest. noch durch Ausschütteln der Chlf.-Lsg. mit W. zu erreichen. - Methylierung. Das benzoylierte Prāparat wurde mit NaOH verseift u. mit Dimethylsulfat u. NaOH zweimal methyliert. Kp. 97—100° (0,2 mm);  $[\alpha]_{D^{21}} = +67,9°$  (W.). Mol.-Gew. in Bzl. 218 u. Methoxylgehalt  $58,32^{\circ}/_{0}$  liegen zwischen den Werten für Tetramethylmethylglucosid 250 bzw.  $62,12^{\circ}/_{0}$  u. Trimethylglucosan 204 bzw.  $45,58^{\circ}/_{0}$ . — Das aus dem Methylat durch 16-stdg. Hydrolyse mit  $5^{\circ}/_{0}$  HCl auf dem sd. Wasserbado erhaltene Prod. wurde in 2,3,4,6-Tetramethylglucose [F.  $81-82^{\circ}$ ; [ $\alpha$ ]p<sup>24</sup> =  $+82,3^{\circ}$  (W.)] u. 2,3,6-Trimethylglucose [F.  $100-103^{\circ}$ ; [ $\alpha$ ]p<sup>22</sup> =  $70,01^{\circ}$  (W.)] zerlegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 1898-1906. Kaiser-Wilhelm-Inst. für Chemie.) MICHEEL.

Thomas Martin Lowry und Gilbert Freeman Smith, Studien über dynamische Isomerie. XXIV. Neutralsalzwirkung bei der Mutarotation. (XXIII. vgl. C. 1927. II. 1559.) Die Mutarotation der Glucose wird zwar durch Säuren u. Basen katalysiert, Vf. konnte jedoch eine Wrkg. von neutralen Salzen (z. B. NaCl) auf die Mutarotation nicht feststellen. Katalyt. wirksam wurden die undissoziierten Molekule von starken u. schwachen Säuren (HCl, CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H), die Anionen schwacher Säuren (CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>). Kationen schwacher Stickstoffbasen (NH<sub>4</sub>') gefunden. Die katalyt. Koeffizienten betragen für HCl ca. 0,5; für CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H: 0,0065; für NH<sub>4</sub>': 0,0012; für CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>': 0,069. Einzelheiten der Verss. vgl. Original. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2539 bis 2554.)

Thomas Martin Lowry, Studien über dynamische Isomerie. XXV. Der Mechanismus der Katalyse durch Sauren und Basen. (XXIV. vgl. vorst. Ref.) Die einfache Ionentheorie der Katalyse ist im Licht der Verss. über Mutarotation in nichtwss. Lösungsmm. nicht haltbar. Die Annahme, daß die Mutarotation durch eine anfängliche Anlagerung u. Wegnahme eines Protons durch ein Medium von amphoteren Eigg. bedingt wird (vgl. C. 1925. II. 1950), wird zu einer Theorie ausgebaut, nach welcher eine Wanderung von Valenzelektronen durch das Molekül einsetzt, wenn ein Proton-, Geber" u. ein Proton-, Empfänger" (oder Hydroxyl-, Empfänger") mit den beiden Enden des labilen Systems in Berührung gebracht wird. Nach dieser Theorie lassen sich die Wrkgg. von W., Molekülen starker Säuren, Anionen schwacher Säuren u. Kationen starker Basen auf Isomerisationen u. die Unwirksamkeit von Metallkationen bei Isomerisierungen u. von Säureanionen bei Hydrolysen erklären. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2554—65. Cambridge, Univ.)

OSTERTAG.

M. Bridel und Th. Aagaard, Untersuchungen über die diastatische Hydrolyse

M. Bridel und Th. Aagaard, Untersuchungen über die diastatische Hydrolyse der Melezitose und der Turanose. Ausführliche Wiedergabe der Mitteilungen in Compt. rend. Acad. Sciences (vgl. C. 1927. II. 1246). (Bull. Soc. Chim. biol. 9 [1927]. 884—907.)

E. JOSEPHY.

Wilhelm Weltzien und Gerhard zum Tobel, Die Oxydation der Alkalicellulose mit gasförmigem Sauerstoff. II. Mitt. (I. vgl. C. 1926: II. 1805.) Baumwolle I u. Kupferseide II werden in Natronlauge von 10—50 Vol.-Proz. gequollen u. der Einw. von gasförmigem Sauerstoff ausgesetzt. Die aufgenommene Sauerstoffmenge pro  $C_6H_{10}O_5$  steigt bei I bis zur Laugenkonz. von 30% u. ist bei höheren Konzz. geringer. Ähnlich erfolgt die Rk. bei II. Der Vergleich der Rk.-Geschwindigkeiten bei verschiedenen

Alkalikonzz. auf der Faser (in Gew.-Proz.) zeigt für I ein Ansteigen der Rk.-Geschwindigkeit bis zum Maximum bei  $23,8^{\circ}/_{0}$  NaOH, dann ein schnelles Abfallen. Das gleiche gilt für II, nur liegt das Maximum bei  $26^{\circ}/_{0}$  NaOH auf der Faser. Von I wurden höchstens 2,96 Atome O auf 1  $C_{6}H_{10}O_{5}$  (Tauchlauge  $30,0^{\circ}/_{0}$ ig.) aufgenommen, von II 3,32 Atome O (Tauchlauge  $50,0^{\circ}/_{0}$ ig.). Das Erlahmen der Rk. erklärt sich daraus, daß die Oxydationsprodd. durch Neutralisation des Alkalis dessen Konz. herabsetzen. Die aufgenommene O-Menge ist bei gleicher Laugenkonz. proportional dem Quellungsgrad der Faser. Die Rk.-Prodd. waren bei I bis auf  $2-7^{\circ}/_{0}$  des Ausgangsmaterials alkalil., bei II blieb nur bei hoher Alkalikonz. ein unl. Rückstand. Gel. Cellulose ließ sich durch Ansäuern ausfällen ( $CO_{2}$ -Entw.). Der größte Teil der Rk.-Prodd. war wasserlöslich. Durch Titration (Phenolphthalein) wurde das verbrauchte Alkali bestimmt. Auf 1 Atom Sauerstoff wurden  $^{2}/_{3}$  NaOH verbraucht. — Wurden die gleichen Verss. in Stickstoff gemacht, so nahm die Alkalilöslichkeit der Cellulose bedeutend zu, hingegen erfolgte fast kein Sauerstoffverbrauch, so daß die beschriebene Rk. auf der Wrkg. des Sauerstoffs beruht

Versuche. 2 g des Materials (gekochtes, gebleichtes Baumwollgarn I, Feuchtigkeit 5,24%, Kupferzahl 0,335, Silberzahl 2,40 u. Kupferstreckseide II 120 den. 90 Einzelfasern, Feuchtigkeit 8,2%, wurden 2 Stdn. (H 1 Stde.) in 80 ccm kohlensäurefreie Natronlauge gelegt, abgepreßt, zerzupft u. die aufgenommene Lauge durch Wägung ermittelt, dann in einer Apparatur mit O behandelt. — Zur Isolierung der Rk.-Prodd. wurde in 50 ccm NaOH gel. u. vom Rückstand filtriert, die Lsg. mit HCl gefällt u. filtriert. Die Titration der wss. Lsg. erfolgt mit Phenolphthalein u. Methylorange (unscharf). Die Verss. in Stickstoff wurden ebenso durchgeführt. Die Silberzahl war nach 5 Tagen auf 4,47 gestiegen, die Kupferzahl unbedeutend verändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2024—32. Krefeld, Textilforschungsanstalt.)

chem. Ges. 60 [1927]. 2024—32. Krefeld, Textilforschungsanstalt.) MICHEEL. H. Heukelekian, Zersetzung von Cellulose in frischen Schlamm. Die Zers. von Cellulose in frischen, ungeimpften Schlamm in u. ohne Ggw. von Kalk wird verfolgt. Die Verss. zeigen, daß sich Cellulose bei Abwesenheit von Kalk in 3 Wochen zu 71% zers. Bei Ggw. von Kalk werden in der ersten Woche 73%, nach 3 Wochen 96% zers. Die Verzögerung der Zers. bei Abwesenheit wird durch Bldg. von Säuren verursacht. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 928—30. New Brunswick, N. J.)

William Küster und F. Schoder, Über das Lignin. II. Mitt. Nach Verss. von A. Bahl, R. Daur, W. Schairer und K. Massong. (I. vgl. C. 1926. I. 1140.) Das in A. unl. Zers.-Prod. der  $\beta$ -Naphtholschmelze von Lignin, das in der I. Mitt. als Merolignin, C22H14O, bezeichnet wurde, erwies sich als β-Naphthopyran, C21H14O, entstanden aus 2 Moll. β-Naphthol unter Austritt von 2 Moll. H<sub>2</sub>O u. Eintritt von 1 Mol. CH<sub>2</sub>O. Letzteres entstammt dem Lignin. Merolignin entsteht auch beim Zusammenschmelzen von  $\beta$ -Naphthol mit dem Kondensationsprod. aus Resorcin u. CH<sub>2</sub>O bei Ggw. von einigen Tropfen HCl. Daraus wird geschlossen, daß im Lignin Coniferyl-A. u. dessen Derivv. mit  $CH_2O$  pyranartig verkettet sind. Das Kondensationsprod. aus Phenol u.  $CH_2O$ , das den oxyd. O nicht enthält, liefert in der  $\beta$ -Naphtholschmelze kein Merolignin. Die früheren für Merolignin erhaltenen fehlerhaften Analysenzahlen beruhen wahrscheinlich auf der Anwesenheit eines KW-stoffes, möglicherweise Chrysen, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>, das aus beigemengter Cellulose entstammt. Beim Verschmelzen von Stärke u. Rohrzucker mit  $\beta$ -Naphthol entstand ein Kondensationsprod.  $C_{14}H_{10}O_{14}$ Chrysen (?), Bldg. bei der Verschmelzung von 50 g Lignin mit 50 bzw. 100 g  $\beta$ -Naphthol bei Zugabe von 10 Tropfen 25% ig. HCl bei ca. 180% Außentemp. Die Schmelze wird mit h. Petroleumbenzin ausgezogen. Das nach dem Erkalten auskrystallisierte Prod. wird mit A. von  $\beta$ -Naphthol befreit u. der in A. unl. Anteil aus h. Chlf. umkrystallisiert. Schwefelgelbe, rhomb. Krystalle, F. 249°. In h. A. mit rotbrauner Fluorescenz spuren-weise l., ll. in h. Bzl., Toluol, Chlf. u. CCl4, aus letzterem wetzsteinförmige Krystalle. Weise I., H. III II. 1811. Ioliud, Chili. d.  $CO_{4a}$ , aus letzterem weitsteinformige Krystalie. In konz.  $H_2SO_4$  dunkelgrün l. —  $Merolignin = \beta$ -Naphthopyran,  $C_{21}H_{14}O$ , verbleibt beim Krystallisieren des Chrysens (?) in der Chlf.-Mutterlauge. Krystalle aus Petroleumbenzin + A., F. 201—203°, in h.  $H_2SO_4$  mit grüner Fluorescenz l. Ident. mit synthet. dargestelltem Naphthopyran. Pikrat, F. 181—183°. Das früher beschriebene Br-Deriv. des Merolignins ist als Perbromid eines bromierten Naphthopyran. pyrans aufzufassen, das Nitroprod. als ein Nitrat des Xanthydrols C21H13O4N. — Polyphenylpyran,  $(C_7H_6O_2)_X$ . Bldg. bei der Einw. von 1 Mol. CH<sub>2</sub>O auf eine  $20^9/_0$ ig. wss. Lsg. von Resorcin bei Ggw. von etwas HCl. Weiße, plast. M. U. Mk. ringförmige Aggregate. Mit HCl Violettfärbung, die bei Alkalizusatz in Gelb umschlägt. Beim Kochen mit NaQH erfolgt kolloidale Lsg., vielleicht unter Depolymerisation. Beim Verschmelzen mit NaOH Bldg. eines wasserunl., in A. l. sauren Stoffes. Feine Nadeln,

kein F. Beim Verschmelzen mit  $\beta$ -Naphthol bei Ggw. von HCl entsteht Merolignin. —  $C_{14}H_{10}O$ . Rhomb. Blättehen aus Xylol. F. 337° unter Sublimation, wl. in A. u. Ä., stark fluorescierend, unl. in Säuren u. Alkalien. In konz.  $H_2SO_4$  l. mit grüner Farbe. In konz. HNO<sub>3</sub> Rotfärbung. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 44—59. Stuttgart, Techn. Hochsch.)

Ernest Kahane, Die Anomalien der Fürbung der Alkalisulfocyanate und des Ferrisulfocyanats. Die Färbungsrkk. von Rhodanidlsgg., welche man häufig mit Agentien erhält, sind nicht auf diese zurückzuführen, sondern auf die Anwesenheit von Eisensalzen, welche mit denselben reagieren, u. dabei entweder unter Übergang in Fe<sup>11</sup> rote Färbungen oder unter Übergang in Fe<sup>11</sup> Entfärbungen hervorrufen können. Vf. versuchte, vollkommen Fe-freies NH<sub>4</sub>SCN darzustellen durch Extraktion mit A. u. Umkrystallisieren aus A. u. Aceton, was aber nicht gelang. Im besten Falle wurde der Geh. an Fe um 50% erniedrigt, wobei die Farbrkk. auch bedeutend nachließen. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1403—10.)

A. Angeli und D. Bigiavi, Über die beiden p-Nitroazoxybenzole. (Vgl. C. 1927).

A. Angeli und D. Bigiavi, Über die beiden p-Nitroazoxybenzole. (Vgl. C. 1927. II. 411. 2274.) Einesteils liegen die FF. der beiden Prodd. nahe beieinander:  $C_6H_5$ . N—N(O)· $C_6H_4$ ·NO<sub>2</sub> (a), F. 148°,  $C_6H_5$ ·N(O)—N· $C_6H_4$ ·NO<sub>2</sub> (b), F. 152°, weiter haben die Substanzen das gleiche Aussehen u. dieselbe Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmm., u. bilden mit konz.  $H_2SO_4$  das ident. Isomere, das p-Nitro-p-oxyazo-benzol. Andernteils wird a bei Belichtung rot, b behält seine gelbliche Farbe, u. auch die Einw. von Brom führt zu verschiedenen Rk.-Prodd. Während a mit Brom in der Kälte (20 Tage) eine Verb.  $C_{12}H_6O_3N_3Br_3$  ergibt, entsteht aus b unter denselben Bedingungen ein Monobromid,  $C_{12}H_6O_3N_3Br_3$ .— Tribromnitroazoxybenzol,  $C_{12}H_6O_3N_3Br_3$ . Nach wiederholtem Kochen des gelbbraunen Rk.-Prod. mit A. u. Dekantieren der orangeroten Lag. F. der tiefgelben Nädelchen 206—208°. Aus der abgegossenen Mutterlauge nach Krystallisieren aus wenig Bzl. gelbgrüne Nädelchen vom F. gegen 150° u. der Zus.  $C_{12}H_9O_3N_3$ , vermutlich Umwandlung des Ausgangsprod. a in die b-Form.— Die Konst. des Tribromnitroazoxybenzols wird durch Red. mit Sn u. HCl bestimmt. Es entsteht eine Mischung von 2,4,6-Tribromanilin u. 2,4-Dibromanilin. Aus deren Filtrat wird p-Phenylendiamin isoliert. So sind also die drei Bromatome der Tribromverb. aus a in denselben aromat. Kern eingetreten. — Monobromid,  $C_{12}H_8O_3N_3$ Br. Das gelbbraune Rk.-Prod. wird mit wenig A. gekocht u. der Rückstand der in der Kälte filtrierten Lsg. mit Bzl. aufgenommen. Nach mehrmaliger Krystallisation aus Bzl. F. 135—137°. Aus der dunkelroten Mutterlauge neben unverändertem Ausgangsprod. verschiedene noch nicht näher untersuchte Substanzen. (Atti R. Accad. Lincei [Rom2], Rend. [6] 5 [1927]. 819—23.)

L. Cambi, Über die Diazohydrate. Vf. stellt in Widerspruch mit der syn- u. anti-Konfiguration der Diazotate von Hantzsch, jedoch gestützt durch Verss. von Angeli (C. 1926. II. 1022) die 4 stereoisomeren Formeln (I, II, III, IV) für die Diazohydrate auf. I entspricht sehr wahrscheinlich den n., III den Isodiazohydraten. Die Empfindlichkeit der n. Diazohydrate gegen Reduktionsmittel spricht für die Nitratformel, die Ggw. von Sauerstoff am 5-wertigen Stickstoff. Den von Hantzsch bestrittenen amphoteren

$$C_6H_5-N=NH$$
  $C_6H_5-N=NH$   $C_6H_5-N=NOH$   $C_6H_6-N-NO$ 

Charakter der Diazoniumhydrate erklärt Vf. als durch den Stickstoff gegeben. In den Diazoniumsalzen verhält sich das zentrale Stickstoffatom wie das einer quarternären Ammoniumbase, das äußere wie das der salpetrigen Säure. In den n. Diazohydraten mit der Struktur von Angeli ist das zentrale N-Atom dem eines Nitroderiv., das äußere dem des Ammoniaks analog. Der Übergang dieser Diazoverbb. von der einen in die andere Gruppe beruht also auf einem reziproken Oxydations- u. Reduktionsprozeß. — Hantzsch hält die Iminformel der n. Diazohydrate nicht mit der Bldg. von Alkalisalzen vereinbar. Dagegen spricht die leichte Kupplungsfähigkeit dieser Verbb. nach Angeli u. Cambi für die Iminformel mit den Zwillingsdoppelbindungen (vgl. Verh. der Isocyanate u. Ketene). — Die tautomeren Diazohydratformen H u. III entsprechen den beiden möglichen Strukturen der salpetrigen Säure. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 5 [1927]. 837—40.)

Benckiser.

W. R. Orndorff, D. L. Tabern und L. M. Dennis, Germanium. XVIII. Weitere

W. R. Orndorff, D. L. Tabern und L. M. Dennis, Germanium. XVIII. Weitere organische Verbindungen des Germaniums. (XVII. vgl. C. 1927. I. 411.) Triphenylgermaniumbromid, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>BrGe (I). Darst. durch Erwarmen von Tetraphenylgermanium u. Br in Athylendibromid. F. 134°. Liefert beim Behandeln mit AgNO<sub>3</sub> in A. u. Ver-

dünnen des Filtrats mit W. Triphenylgermaniumoxyd. — Triphenylgermaniumchlorid, \$C\_{18}H\_{15}ClGe\$. Darst. durch Einw. von HCl auf Triphenylgermaniumoxyd oder aus dem entsprechenden Bromid u. HCl. F. 117—118° aus PAe. — Triphenyl-p-tolylgermanium, \$C\_{25}H\_{22}Ge\$. Aus I u. p-Tolyl-MgBr. F. 123—124° aus PAe. — Triphenylanisylgermanium, \$C\_{25}H\_{22}Oce\$. Aus I u. Anisyl-MgBr. F. 158—159° aus Eg. — Triphenylanisylgermanium, \$C\_{26}H\_{20}Ge\$. Aus I u. Anisyl-MgBr. F. 158—159° aus Eg. — Triphenylanisylgermanium, \$C\_{26}H\_{20}Ge\$. Aus I u. Athyl-MgBr. F. 75—76°. — Triphenylaimethylanilinogermanium, \$CH\_{3}\text{NC}\_{0}H\_{4}Ge(C\_{6}H\_{5})\_{3}\$. Durch Kochen von 1 Mol. I u. 2 Moll. \$p\$-Bromdimethylanilin in Xylol (+ Na). F. 140—141°. Hydrochlorid, F. 105—110° unter Zers. — Tetrabenzylgermanium, \$C\_{28}H\_{28}Ge\$. Darst. aus Benzylehlorid u. GeCl\_4 in Xylol (+ Mg). F. 107—108°. — Tetrabenzylgermaniumtetrasulfonsaure, \$(SO\_{3}HC\_{6}H\_{4}CH\_{2})\_{4}Ge\$. Durch Sulfonieren vorst. Verb. u. Überführen in das Ba-Salz. — Phenylgermaniumsaureanhydrid, \$(C\_{6}H\_{5}GeO)\_{2}O\$. Aus 1 Mol. \$Hg\$-Diphenyl u. 2 Moll. \$GeCl\_4\$ in Xylol (140°) u. Behandeln des Filtrats mit W. u. einigen Tropfen NH\_4OH. Weiße, flockige, amorphe M.; l. in Alkali u. fallt aus diesen Lsgg. mit \$CO\_{2}\$ in Schuppen aus. — \$p\$-Tolylgermaniumsaureanhydrid, \$C\_{14}H\_{14}O\_{3}Ge\_{2}\$. Aus \$Hg\$-Dibenzyl u. \$GeCl\_4\$ in Xylol (160—190°). — Benzylgermaniumsaureanhydrid, \$C\_{14}H\_{14}O\_{3}Ge\_{2}\$. Aus \$Hg\$-Dibenzyl u. \$GeCl\_4\$ in Xylol (115—120°). — Dimethylanilinophenylgermaniumsaureanhydrid, \$(C(H\_{3})\_{2}NC\_{6}H\_{4}GeO]\_{2}O\$. Aus \$GeCl\_{4}\$ u. Butyl-MgBr. Farbloses Öl, \$Kp.\_{733}\$ 178—180°. — Wirken 2 Moll. Brom auf Tetraphenylgermanium ein, so treten unter Entw. von HBr Nebenrikk. auf. Da die direkte Isolierung von Diphenylgermaniumoxyd wurden 2 Verbb. vom F. 147 u. 210° gefunden, die wahrscheinlich komplexe Dehydratationsprodd. der Diphenylgermaniumsaure waren. (Journ. Amer. chem. Soo. 49 [1927]. 2512—16. Ithaca [N. Y.], Univ.) KINDSCHER.

G. Charrier, Organische Verbindungen des funfwertigen Wismuts. (Vgl. Charrier u. Beretta, C. 1927. I. 1474.) Vf. erhalt aus BiCl<sub>3</sub> (1 Mol.) u. Aryldiazoniumehloriden (3 Moll.) Verbb. vom Typus ArN<sub>2</sub>BiCl<sub>4</sub>, mit Hilfe derer wohl das Bi-Radikal in analoger Weise wie das Sb des entsprechenden Aryldiazoniumantimonehlorids, ArN<sub>2</sub>SbCl<sub>4</sub> (vgl. Journ. chem. Soc., London 101. 1037 [1912]), in organ. Verbb. eingeführt werden kann. Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HNO<sub>3</sub> entstehen aus diesen gut krystallisierten u. ziemlich beständigen Diazoniumwismutchloriden Sulfate, ArN<sub>2</sub>Bi(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, u. Nitrate, ArN<sub>2</sub>Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Verd. Säuren wirken ein unter Bldg. der entsprechenden Bi-Salze u. der Phenole des Arylradikals, das das Diazoniumsalz enthält. Mit verd. Alkalien entstehen bas. Wismutsalze u. Alkalidiazotate oder deren Zersetzungsprodd. — Phenyldiazoniumwismutchlorid, Ca<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>BiCl<sub>4</sub>. Plättchen vom F. 85—87° unter Zers. — o-Tolyldiazoniumwismutchlorid, CH<sub>3</sub>(2]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(1]N<sub>2</sub>BiCl<sub>4</sub>, Plättchen vom F. 115—120° unter Zers. — m. Tolyldiazoniumwismutchlorid, CH<sub>3</sub>(2]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(1]N<sub>2</sub>BiCl<sub>4</sub>, gelbliche Täfelchen vom F. 120° unter Zers. — p-Tolyldiazoniumwismutchlorid, CH<sub>3</sub>(4]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(1]N<sub>2</sub>BiCl<sub>4</sub>, gelbliche Plättchen vom F. 145—147° unter Zers. — p-Chlorphenyldiazoniumwismutchlorid, Nadeln vom F. 105—107° unter Zers. — p-Bromphenyldiazoniumwismutchlorid, Nadeln vom F. 135—140° unter Zers. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 5 [1927]. 889—92. Siena.)

W. L. Hall und H. D. Gibbs, Diazoniumsulfonate. Das Verh. der Diazosulfonate gegen Oxydations- u. Reduktionsmittel regte Vff. zur Darst. einiger neuer u. einiger bereits bekannter Verbb. dieser Art an. Das auffallendste Charakteristikum dieser Salze ist ihre große Beständigkeit; bei Ausschluß von Licht u. Feuchtigkeit gaben sie noch nach 1½ Jahren gute Analysenresultate. Die Farbe der K- u. Na-Salze mit einem aromat. Ring ist gelb bis orange. Durch Red. mit Zn + Eg. gelang die Darst. der entsprechenden Hydrazinsulfonsäuren in Form farbloser Krystalle. Die Verss. lehren, daß das Gelingen der Rk. vom PH der angewandten Säuren abhängig ist. Zur Erzielung guter Ausbeuten wird folgende Methode empfohlen: Man gibt die diazotierte Lsg. gleichzeitig mit der zur Neutralisation der überschüssigen Säure erforderlichen Menge NaOH zu der gekühlten Natriumsulfitlsg. Wenn die angewandten Mengen des Alkalis u. der Diazoniumlsg. so gewählt werden, daß der PH der Rk. innerhalb der erfahrungsmäßigen Werte bleibt, tritt weder Bldg. von SO2 auf, noch wird die Alkalikonz. so hoch, daß sie Zers. bewirken könnte. Außer in einem Falle war die Entstehung braunoranger bis fast roter Krystalle immer auf zu hohen Alkaligeh. zurückzuführen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß zur Erlangung guter Ausbeuten hohe Konzz.

aller Lösungsmm, günstig sind; für die löslicheren Verbb, ist sogar dann noch Aus-

salzen notwendig.

Versuche. Natriumsalz des 1-Methylbenzol-2-diazoniumsulfonats, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>SNa, kurze, gelbe Nadeln aus W. — Dinatriumsalz des 1-Methyl-4-sulfobenzol-2-diazoniumsulfonats, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>, kurze, dunkelgelbe, hygroskop. Nadeln aus W. — Natriumsalz des 1,3-Dimethylbenzol-4-diazoniumsulfonats, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>SNa, kurze, orangegelbe Nadeln, aus W. — Natriumsalz des 1-Hydroxy-2,6-dichlorbenzol-4-diazoniumsulfonats, C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>SNa, gelbe Blättchen, sehr hygroskop. Der beim Diazotieren von 2,6-Di-chlor-p-aminophenolsulfat erhaltene N ähnelte dem von RASCHIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40. 4586 [1907]) aus p-Aminophenol durch Diazotieren u. Behandeln mit Natriumhypochlorid erhaltenen Prod., wobei die Chloratome in 2,6-Stellung treten. Wahr-



scheinlich besteht der N aus einem Anhydrid nebenstehender Konst., wie sie auch der diazotierten Sulfanilsäure zugeschrieben wird. Auch 2,6-Dibrom-p-aminophenol vermag einen derartigen N zu liefern; dessen Methylester ist jedoch l., da die eingeführte Methylgruppe die Bldg. des Anhydrids unmöglich macht. Der aus der Chlorverb. abgetrennte N lieferte durch Red. mit Zinn-

chlorür u. 36% HCl das salzsaure Salz des entsprechenden 1-Hydroxy-2,6-dichlorbenzol-4-hydrazins, (HO) (Cl2)C6H3·NH·NH2·HCl, das indessen nicht weiter untersucht wurde, da es sich leicht zers. — Natriumsalz des 1-Hydroxy-2,6-di-brombenzol-4-diazoniumsulfonats, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>SNa; diese erstmalig von BÖHMER (Journ. prakt. Chem. 24. 453. 465 [1881]) beschriebene Verb. soll nach Angaben dieses Autors 2 Moll. Krystallwasser enthalten. Vff. stellten dieselbe dar aus p-Nitrophenol durch Bromierung in Eg. Durch Red. mit Sn u. konz. HCl gelang die Überführung in 2,6-Dibrom-4-aminophenolhydrochlorid; dann wurde diazotiert u. mit Natriumsulfitlsg. versetzt, erwärmt, abgekühlt u. die ausgeschiedenen Krystalle im Vakuum getrocknet; sie enthalten dann kein Krystallwasser. Das 1-Hydroxy-2,6-dibrombenzol-4-hydrazin-hydrochlorid, (HO) (Br<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·NH·NH<sub>2</sub>·HCl, ist sehr zersetzlich. — Natriumsalz des 1 - Methoxy - 2,6 - dibrombenzol - 4 - diazonium sulfonats, C, H, O, N, Br, SNa; dieses von HANTZSCH u. POHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2969 [1902]) in der syn- u. anti-Form der entsprechenden Nitrate erhaltene Prod. wurde aus 2,6-Dibrom-4-nitronatriumphenolat durch Behandeln mit Dimethylsulfat dargestellt, F. des 1-Methoxy-2,6-dibrom-4-nitrobenzols nach Sublimation 123,7° (unkorr.). Das durch Red. mit Sn gewonnene salzsaure Salz des 2,6-Dibrom-p-anisidins, C,H,ONBr,Cl, wurde isoliert. Diazotieren u. Versetzen mit Natriumsulfit lieferte schöne gelbe Blattehen aus W. Bei ungenügendem Überschuß der angewandten HCl bildete sich beim Diazotieren eine Diazoaminoverb., 1-Methoxy-2,6-dibrombenzol-4-diazoamino-4'-methoxy-3',5'-dibrombenzol, C14H11O2N3Br4, die nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. bei 187,70 (unkorr.) sehm. Red. der Diazolsg. mit Zinnehlorür lieferte farblose Krystalle des entsprechenden Hydrazinhydrochlorids, sehr zersetzlich. — Natriumsalz des 1-Hydroxybenzol-4-diazoniumsulfonats, C6H5O4N2SNa, kanariengelbe Krystalle, aus W. — Natriumsalz des 1-Äthoxybenzol-4-diazonium-sulfonats, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SNa. — Natriumsalz des 1-Dimethylaminobenzol-4-diazonium-sulfonats, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>SNa, Krystalle von tief braunoranger Farbe; sehr zersetzlich in Lsg. — Dinatriumsalz des 1-Sulfobenzol-4-diazoniumsulfonats, C6H4O6N2S2Na2, gelbe Nadeln aus W. u. Fallen mit Methylalkohol. Red. mit Zn u. Eg. lieferte farblose Krystalle des entsprechenden Hydrazinsulfonats, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>. Die von Pechmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 863 [1895]) bei einem Überschuß an Sulfit beobachtete Bldg. eines Trikaliumsalzes des 1-Sulfobenzol-4-diazoniumdisulfonats, (KSO<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N· (SO<sub>3</sub>K)N(SO<sub>3</sub>K)·3 H<sub>2</sub>O, wird bestätigt. (Journ. Washington Acad. Sciences 17 [1927].

O. Magidson und N. Preobrashenski, Über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Phenol und Anisol. Zu einer Lsg. von 31 g Phenol u. 0,1—0,2 g FeSO<sub>4</sub> in 100 ccm W. ließ man 2°/oig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zufließen. In Abhängigkeit von den Temperaturbedingungen erhält man 6—8 g Brenzcatechin u. 4—7 g Hydrochinon. Das übrige entfällt auf Harz u. unverbrauchtes Phenol. Aus 36 g Anisol wurden auf ähnliche Weise 1,5—2,5 g Guajacol erhalten. (Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.] Lfg. 16 [1926]. 65—67.)

Andor Recsei, Die chinoide und chinolide Struktur. Die gegen die chinoide Formulierung der Farbstoffe erhobenen Einwände werden vom Vf. auf Grund der Ähnlichkeit der Absorptionsspektren des Chinondiäthylsulfons mit dem der Triphenylmethanu. violetten Azobenzolfarbsalze einer eingehenden Betrachtung unterzogen. Als Stütze

für die chinolide Struktur wird das vom Vf. dargestellte, starkfarbige Chinondiäthyldisulfon angeführt. Da die Absorptionskurve des Triphenylmethylchlorids u. die des Fuchsons sehr der des Chinondiäthylsulfons ähneln, wird diesen Farbstoffen ebenfalls chinolide Struktur zugeschrieben; da andererseits die Kurve des Tetramethyldiaminochinons mit der des Fuchsons parallel läuft, dürften diese beiden Verbb. chinoide Konst. Laben. Gegen die chinoide u. chinolide Formulierung spricht die Tatsache, daß alle drei Benzolringe gleichwertig sind. Die zur Erklärung dieser Beobachtung von BAYER (LIEBIGS Aun. 354. 164 [1907]) aufgestellte Oszillationstheorie wird auf die chinolide Auffassung der Triphenylmethan- u. Tetraphenyläthanfarbstoffe übertragen. Auch die Existenz der drei opt. u. konstitutiv verschiedenen Salzreihen von Aminoazokörpern findet an Hand eines Vergleichs der Absorptionskurven eine zwanglose Erklärung. Die drei Verbindungsreihen erhalten folgende Formeln:

I Trimcthylchloraminoazobenzol
(azoid, gelb)

II Dimethylaminohydroazobenzol-Nchlorid (chinoid, intensiv gelb)

III Dimethylaminohy roazobenzol-Cchlorid (chinoid, rotyiolett)

Die Indamine u. Indophenole werden chinoid, die Farbsalze chinolid formuliert.

— Die chinolide Kurve ist nach dem langwelligen Teil des Spektrums verschoben, sie verläuft steiler als die chinoide, die mehr der Sinuskurve ähnlich ist. Für die Mehrzahl der nicht zu großen Moll. gilt: Chinoide Verbb. sind gelb oder farblos, eintretende Auxochrome wirken nicht bathochrom; chinolid konst. Verbb. sind gelb oder braun, Auxochrome wirken stark bathochrom. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2378—88. Kula, Jugoslavien.)

James F. Norris und Frank Cortese, Die Reaktionsfähigkeit von Atomen und Gruppen in organischen Verbindungen. II. 2. Beitrag zur relativen Reaktionsfähigkeit des Hydroxylwasserstoffatomes in einigen Alkoholen. (I. vgl. Norris u. Ashdown, C. 1925. II. 29.) Früher war gezeigt worden, daß die Rk. gewisser Alkohole mit p-Nitrobenzoylchlorid bzw. ihre Geschwindigkeit zur Best. der relativen Reaktionsfähigkeit des Hydroxylwasserstoffatoms dieser Alkoholo benutzt werden kann. Nunmehr studierten die Vff. den Einfluß der Struktur, insbesondere der Länge der Kohlenstoffkette u. der Stellung einer Seitenkette auf die Reaktionsfahigkeit. Untersucht wurde Pentanol-1, Hexanol-1, Heptanol-1, 2-Methyl-butanol-1, 2-Methyl-pentanol-1, 3-Methyl-butanol-1, 3-Methylhexanol-1, 4-Methylpentanol-1, Pentanol-2, Hexanol-2, Pentanol-3, Heptanol-4, 2-Methylbutanol-2, 3-Methylpentanol-3, α-Phenylathyl-, a-Phenylpropyl- u. a-Phenylbutylalkohol. Es ergab sich, daß die Substitution eines a-H-Atoms durch Methyl beim Athyl-, Propyl-, Butyl- u. Amylalkohol ein Absinken der Reaktionsfähigkeit des Hydroxylwasserstoffatoms gleicher Größenordnung verursacht. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Ersatz von  $\beta$ -,  $\gamma$ - u.  $\delta$ -H-Atomen erhalten, wenn auch die Größe der Wrkg. mit den verschiedenen Stellungen wechselte. Die Lange der Kohlenstoffkette in n. primaren Alkoholen vermindert bei den 3 ersten Gliedern der Reihe die Reaktionsfähigkeit des Hydroxyl-H-Atoms; bei den nächsten 3 Gliedern wachst sie an, um dann wieder abzusinken. Bei den sek. Alkoholen mit Hydroxyl in der 2-Stellung fällt sie bei den ersten 3 Gliedern ab, um dann anzusteigen. Die Einführung einer Methylgruppe als Seitenkette in prim. Alkohole hat einen merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonst. der Rk. zwischen Alkohol u. p-Nitrobenzoylchlorid. Die Wrkg, ist am größten in der 1-Stellung; sie sinkt wenn die Gruppe nach der 2- u. 3-Stellung wandert u. beginnt in Stellung 4 anzuwachsen. Die prozentuelle Red. der Konst. durch Ersatz eines H-Atoms in Stellung 1 durch Methyl ist von der gleichen Größenordnung, unabhängig von der Länge der Kette. So ist z. B. die Konst. des Isopropylalkohols 11,7% der Jenigen des Äthylalkohols, diejenige des sek. Butylalkohols 11,2% der Konst. des n-Propylalkohols. Wird ein H-Atom der 2-Stellung durch Methyl ersetzt, so ist die Wrkg. viel kleiner. Die Konst. des *Isobutylalkohols* ist  $46.9^{\circ}$ /<sub>0</sub> derjenigen des *n*-Propylalkohols u. die Konst. des 2-Methyl-butanols-1  $48,6^{\circ}/_{0}$  der des n-Butylalkohols. Ersetzt Methyl ein H-Atom in der 3-Stellung, so verschwindet die Wrkg. beinahe. Die Konst. des Isoamylalkohols beträgt  $98^{\circ}/_{0}$  der des n-Butylalkohols u. die Konst. des 3-Methylpentanols-1 ist  $97^{\circ}/_{0}$  der des n-Amylalkohols. Wird H in Stellung 4 durch Methyl ersetzt, so beginnt die Wrkg. anzuwachsen. Die Konst. des 4-Methylpentanols-1 beträgt 86% des n-Amylalkohols. Die Konstst.

der sek. Alkohole mit 3, 4, 5 u. 6 C-Atomen sind 15,8, 10,0, 7,5 u. 7,6% derjenigen der entsprechenden prim. Alkohole. Die Beziehungen zwischen den Konstst. der tert. u. prim. Ałkohole mit 4 u. 5 C-Atomen sind 3,7 u. 3,20/0. Die Wrkg. der Stellung des Hydroxyls in geraden Ketten ist groß. So stehen die Konstst. des Pentanols-1, Pentanols-2 u. Pentanols-3 im Verhaltnis 1:0,075:0,045. Bei den aromat. Alkoholen tritt eine Änderung des Wertes der Konstst. mit dem Abrücken des Hydroxyls vom Phenyl ein. Die Depression der Rk.-Fahigkeit durch Ersatz von H durch Phenyl ist so groß, daß die sek. Alkohole, die diese Gruppe in der 1-Stellung enthalten, die kleinsten der gemessenen Konstst. besitzen. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2640-50. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) KINDSCHER.

Herbert Henry Hodgson und Herbert Greensmith Beard, Einige Schwefelderivate von substituierten Benzaldehyden. 3,3'-Dinitrobenzaldehyd-6,6'-disulfid,  $C_{14}H_8 \cdot O_6N_2S_2$ . Aus 6-Chlor-3-nitrobenzaldehyd u.  $Na_2S_2$  in sd. A. Orangebraunes mikrokrystallines Pulver; nach Auskochen mit Eg. F. 257°; der Eg. entfernt ein Gemisch von S u. einer bei 220° schm. Substanz u. unreines Monosulfid. Dioxim,  $C_{14}H_{10}O_6N_4S_2$ . Strohgelbes mikrokrystallin. Pulver aus A. Zers. sich heftig zwischen 140 u. 160°; unl. in Å., zwl. in Eg. Di-p-nitrophenylhydrazon,  $C_{26}H_{18}O_8N_8S_2$ . Rote mkr. Nadeln, F. 283—284° (Zers.). Mit Alkali rötliche Purpurfärbung. — 3,3°-Dinitrodibenzaldehyd-4,4′-disulfid,  $C_{14}H_8O_6N_2S_2$ . Aus 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 237—238°. Dioxim,  $C_{14}H_{10}O_6N_4S_2$ . Gelbe Nadeln aus Eg., F. 260—261°. Die gelbe Lsg. in k. wss. NaOH wird innerhalb 15—30 Min. gelblichgrün, olivgrün, tiefgrün, rottlichgrün, nuletzt zet. Roim Angageng föllt ein Jerense C. H. O. N. S. van die form rötlichgrün, zuletzt rot. Beim Ansauern fallt ein Isomeres C14H10O6N4S2 von tieferer gelber Farbe, leichter l. in Eg., Aceton, Methanol, Krystalle aus A., sintert bei 160-1700 unter Umwandlung, die bei raschem Erhitzen heftiger, beim Eintauchen in ein Bad von 170° explosionsartig verlauft; schm. bei 230—232° unter Zers. — Di-p-nitrophenylhydrazon, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Orangegelbe mkr. Krystalle. F. 305—310° (Zers.). Mit Alkali weinrote Farbung.

3-Nitro-6-methylthiolbenzaldehyd, C8H7O3NS. Aus dem entsprechenden Disulfid in A. durch Einw. von NaOH u. Na2S in W. bei 600 u. Behandlung des Prod. mit Dimethylsulfat. Strohgelbe Nadeln aus Essigsaure, F. 159-160°. Oxim, C8H8O3N2S. Nadeln aus A., F. 187°. Gibt ein schwachgelbes, wl. Na-Salz. p-Nitrophenylhydrazon, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S. Rötlichorange Nadeln aus Eg., F. 250—252°. Mit Alkali weinrot. — 3-Nitro-4-methylthiolbenzaldehyd, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS. Aus dem entsprechenden Disulfid wie oben. Gelbe Tafeln aus Essigsäure, F. 141—142°. Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tiefrot, mit alkoh. KOH blaßgelb. Oxim, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S. Gelbe Nadeln aus A., F. 210°. Unl. in W., sonst swl. Gibt ein oranges Na-Salz. p-Nitrophenylhydrazon, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S. Oranges, mikrokrystallines Pulver, F. 294—296° (Zers.). — Als Nebenprod. (Trennung durch Bengdlung des Palverd, mit NH OH) 2 Nitrophenylhydrazon, Challengellehyde CHONS. handlung des Rohprod. mit NH2OH) 3-Nitroso-4-methylthiolbenzylalkohol (?), C8H9O2NS. Orangegelbe Nadeln aus W., F. 127°. Meist zwl. Mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kirschrot, mit alkoh. KOH tiefrotorange. Mit HJ entsteht CH<sub>3</sub>J u. ein Mercaptan.

3-Chlor-6-methylthiolbenzaldehyd, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ONClS. Aus dem entsprechenden Nitro-

körper durch Red. mit Natriumhyposulfit, Diazotieren u. Umsetzung mit CuCl. Krystalle aus A., F. 65°. Ll. Oxim, C. H. ONCIS. Nadeln aus A., F. 114°. p-Nitrophenylhydrazon. Orango Nadeln aus Eg., F. 246°. Mit Alkali rotlichpurpur. — 3-Chlor-4-methylthiolbenzaldehyd. Bldg. wie oben; Ausbeute geringer Nadeln aus A., F. 58-59°. Oxim, Nadeln aus A., F. 134°. p-Nitrophenythydrazon. Scharlachrote mkr. Nadeln aus Eg., F. 222—223°. Mit Alkali blaulichpurpur. — 3-Amino-6-methylthiolbenzaldoxim, C<sub>p</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S. Aus der Nitroverb. mit NaOH u. FeSO<sub>4</sub>. Nadeln, F. 140°. Gibt in wss. HCl mit Bromwasser bei 0°. 2,4,5,6-Tetrabrom-3-aminobenzaldoxim, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, Nadeln aus Eg., F. 202—203°. — 3-Amino-6-methylthiolbenzaldoxim, F. 100°, gibt mit Br alkaliunl. Teer. — Best. von S in den Methylthiolverbb. erfolgte durch Oxydation mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die CARIUS-Methode gab zu niedere Werte. (Journ. chem. Soc., London

1927. 2423—28. Huddersfield, Techn. Coll.)

William Baird, Robert Burns und Forsyth James Wilson, Reaktionen von Thiosemicarbazonen. III. (II. vgl. WILSON u. Burns, C. 1923. III. 145.) Die Na-Verb. des Acetonthiosemicarbazons reagiert mit Alkylhaloiden unter Bldg. von S-Alkylderivv.  $(CH_3)_2C: N\cdot N: C(SR)\cdot NH_2$  (I); Hydrolyse liefert die Dihydrochloride der S-Alkylthiosemicarbazide. Die S-alkylierten Acetonverbb. u. die analogen Benzalverbb. schm. erheblich niedriger als die Verbb.  $(CH_3)_2C: N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ , die deshalb wahrscheinlich nach dieser Formel konstituiert sind u. nicht die Gruppe : C(SH) enthalten. — Mit β u. γ-halogenierten Saureestern (z. B. β- u. γ-Chlorbuttersaureester,

 $\beta$ -Brom- $\beta$ -phenylpropionsaureester,  $\gamma$ -Chlor-n-valeriansaureester,  $\gamma$ -Chlorisohexylsaureester) reagiert Acetonthiosemicarbazonnatrium unter Abspaltung von NaHlg u. Bldg. ungesatt. Saureester; diese Rk. findet nur in A., nicht in Bzl. statt. - Einw. von Thiosemicarbazonen auf primare Amine liefert  $\delta$ -substituierte Thiosemicarbazone, z. B. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C: N·NH·CS·NH·R (II); β-Naphthylamin verhalt sich abweichend.

Aceton-S-athylthiosemicarbazon, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S (Konst. nach I). Aus Acetonthiosemicarbazon u. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in A. mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br. Prismen aus PAe., F. 55°. Riecht schwach unangenehm. Gibt mit HCl S-Athylthiosemicarbaziddihydrochlorid, C3H9N3S + 2 HCl, weißes Pulver; schm. unscharf bei ca. 60°; daraus mit Benzaldehyd Benzaldehyd-S-athylthiosemicarbazon, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S, Prismen aus PAe., F. 66°. C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S + HCl. Nadeln thiosemicarbazon,  $C_{10}H_{13}N_3S$ , Prismen aus PAe., F. 66°.  $C_{10}H_{13}N_3S + HCl$ . Nadeln aus A. durch Ä., F. 195°. — Analog wurden erhalten: mit Propylbromid: Aceton-S-propylthiosemicarbazon,  $C_{7}H_{15}N_{3}S$ , F. 26—27°, Kp., 121°; S-Propylthiosemicarbazon-dihyarochlorid,  $C_{4}H_{11}N_3S + 2$  HCl, Sirup; Benzaldehyd-S-propylthiosemicarbazon,  $C_{11}H_{15}N_3S$ , Prismen, F. 54°;  $C_{11}H_{15}N_3S$ . HCl, Nadeln, F. 209°; mit Allyljodid: Aceton-S-allylthiosemicarbazon,  $C_{7}H_{13}N_3S$ . Prismen, F. 51°; S-Allylthiosemicarbazon,  $C_{7}H_{13}N_3S$ . Prismen, F. 51°; S-Allylthiosemicarbazon,  $C_{11}H_{13}N_3S$ . Prismen, F. 42°;  $C_{11}H_{13}N_3S$ . HCl, Tafeln, F. 190°; mit Butylbromid: Aceton-S-butylthiosemicarbazon,  $C_{11}H_{13}N_3S$ ; Öl, Kp., 16 146°; S-Butylthiosemicarbazidthydrochlorid, C.H., N.S. + 2 HCl, Krystalle, F. 100—101° (Zers.): Benzaldehyd-S-butylthiosemicarbazon The semicarbazidative of the semicarbazidativ S-o-carbathoxybenzyllhiosemicarbazon,  $C_{18}H_{19}O_2N_3S$ , Prismen aus PAc. + Bzl., F. 74°;  $C_{18}H_{19}O_2N_3S$  + HCl +  $H_2O$ , Tafeln, F. 115°.

Aceton-5-benzyllhiosemicarbazon, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S (Konst. nach II). Aus Acetonthiosemicarbazon u. Benzylamin in sd. Toluol (20 Stdn.). Schwach gelbliche Nadeln aus A. oder Tafeln aus Bzl., F. 147—148°. Unl. in Ä., PAe. Liefert mit 6°/oig. HCl Aceton u. 5-Benzyllhiosemicarbazid, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>S, Tafeln aus Bzl., F. 130°; unl. in PAe., wl. in A., W. Entsteht auch aus Benzylthiocarbimid u. Hydrazinhydrat in cisk. A. C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>S + HCl. Tafeln, F. 189<sup>o</sup> (Zers.). L. in w. W., unl. in Ä., Bzl. — Acetophenon-5-benzylthiosemicarbazon, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S. Aus Acetophenonthiosemicarbazon u. Benzylamin in sd. Toluol (42 Stdn.). Tafeln aus A., F. 160—161°. Bei der langsamen u. unvollständigen Hydrolyse entstehen Acetophenon u. 5-Benzylthiosemicarbazid neben Hydrazin u. Benzylthiocarbimid. — Aceton- $\delta$ - $\alpha$ -phenyläthylthiosemicarbazon,  $C_{12}H_{17}N_3S$ . Aus Acetonthiosemicarbazon u. α-Phenylathylamin in sd. Toluol (351/2 Stdn.). Prismen aus A., F. 89—90°. Zl. in Bzl., wl. in PAc. — Hydrolyse gibt δ-α-Phenylāthylthiosemi-carbazid, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S, Krystalle aus A. + PAc., sll. in A. C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S · HCl. Tafeln aus A. + Bzl. beim Verdunsten, F. 157—158°. Benzalverb., C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S. Tafeln aus PAc., F. 128°, 120° — Acetes δ about this coming the company and the company of the compa F. 128—129°. — Aceton-δ-phenylthiosemicarbazon. Bldg. mit Anilin (20 Stdn.). Als Nobenprod. Blättchen, F. 245°. — Aceton-δ-β-naphthylthiosemicarbazon. Bldg. mit β-Naphthylamin (18 Stdn.). Gelbe Tafeln aus A., F. 150-151°; aus Bzl. anscheinend amorph, F. 137-138°. Ll. in h. A., Bzl. Als Nebenprod. entsteht eine Verb., in der vielleicht Di-β-naphthyliminotetrahydrothiodiazol, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>S (III) vorliegt; Krystalle aus A. + Pyridin, F. ca. 2750. — Hydrolyse liefert Aceton, Hydrazin, ein HCl-Salz, welches

sich bei 190° zers., u. eine als Hydrazindithiocarbo- $C_{10}H_7 \cdot N : C \cdot S \cdot C : N \cdot C_{10}H_7$  $\beta\text{-naphthylamid}, \ C_{22}H_{18}N_4S=C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_{10}H_7$  angesprochene Verb., anscheinend NH-NH amorphes Pulver aus A. + Pyridin, zers. sich von

220° an; schm. bei 252°. —  $Aceton-\delta-heptylthiosemicarbazon$ ,  $C_{11}H_{23}N_3S$ . Aus Acetonthiosemicarbazon u. n-Heptylamin. Tafeln aus PAe., F. 75°. Ll. in Bzl., Ä., CCl<sub>4</sub>, sonst zl. oder wl. Hydrolyse gibt δ-Heptyllhiosemicarbazid, C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S. Tafeln aus PAe., F. 54—55°. C<sub>3</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S, HCl, Blättchen aus PAe. + A., F. 135—136°, ll. in h. W., sll. in A., sonst unl. Benzalverb., C15H23N3S. Nadeln aus PAe., F. 73°. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2527—34. Glasgow, Royal Techn. Coll.) OSTERTAG.

William Baird und Forsyth James Wilson, Die Einwirkung von Hydrazinen auf Semicarbazone. III. (II. vgl. C. 1926. II. 3094.) Die Entstehung eines Ketazins als Nebenprod. bei der Umsetzung von Acetophenon- $\delta$ -anilinosemicarbazon mit Hydrazinen (l. c.) wurde durch therm. Zers. des intermediär auftretenden Carbohydrazons erklärt. Diese Erklärung konnte bestätigt werden: Diacetoncarbohydrazon u. Diphenylcarbohydrazid geben zusammen erhitzt Acetonphenylhydrazon, 4-Aminourazol

u. Dimethylketazin. Die therm. Zers. der Aceton-, Pinakolin- u. Benzyliden-δ-anilinosemicarbazone verläuft in derselben Richtung, Diphenylcarbohydrazid konnte nicht gefaßt werden. Im Falle des Aceton-S-diphenylaminosemicarbazons konnte Tetraphenylcarbohydrazid isoliert werden. Verss., Aceton-, Acetophenon- u. Dibenzylketonthiosemicarbazone analog mit Phenylhydrazin zur Rk. zu bringen, gaben lediglich das entsprechende Phenylhydrazon u. Thiosemicarbazid.

Versuche. Neu: Methylathylketon-δ-anilinosemicarbazon, C11H16ON4, aus A. F. 137°. Pinakolinazin, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>, Kp. 213—216°, Kp.<sub>17</sub> 103°. Dibenzylketonthiosemicarbazon, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S, aus A. oder Bzl. F. 165—166°. (Journ. chem. Soc., London

1927. 2114—17. Glasgow, Kgl. Techn. Coll.)

Charles Barkenbus, Eli B. Friedman und Raymond K. Flege, Die Reaktion parasubstituierter Benzylchloride mit Natriumhydrosulfid. FRIEDMAN (Diss., Univ. of Kentucky 1922) erhielt bei Einw. von NaHS auf p-Cyanbenzylchlorid nicht p-Cyanbenzylmercaptan, sondern ein Gemisch von p-Cyanbenzylsulfid u. -disulfid. Hierfür kommen folgende Rkk. in Betracht:

I p-CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Cl + NaHS  $\rightarrow$  p-CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SH + NaCl,

II  $2 \text{ p-CNC}_6H_4\text{SH} + O \longrightarrow \text{(p-CNC}_6H_4\text{CH}_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O},}$ III  $p \text{-CNC}_6H_4\text{SH} + \text{NaHS} \longrightarrow \text{p-CNC}_6H_4\text{CH}_2\text{SNa} + \text{H}_2\text{O},$ III  $p \text{-CNC}_6H_4\text{CH}_2\text{SNa} + \text{p-CNC}_6H_4\text{CH}_2\text{SNa} + \text{H}_2\text{S},$ IV  $p \text{-CNC}_6H_4\text{CH}_2\text{SNa} + \text{p-CNC}_6H_4\text{CH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{(p-CNC}_6H_4\text{CH}_2)_2\text{S} + \text{NaCl}.$ Die Bldg. des Disulfids beruht auf Oxydation u. kann bei Ausführung der Rk. in Hoder H2S-haltigem Medium ausgeschaltet werden. Die Bldg. des Sulfids benötigt zunächst die Bldg. des Na-Salzes, welches dann weiter reagiert. Bei einem Überschuß an NaHS wird das Sulfid gebildet werden, sofern Rkk. III u. IV schneller als Rk. I verlaufen. Wird nur soviel NaHS zum Rk.-Gemisch zugesetzt, als verbraucht wird, so mußte mehr Mercaptan gebildet werden, vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeit von Rk. I die größte ist. Unter diesen Bedingungen konnten aber nur Spuren Mercaptan erhalten werden, was anzeigt, daß Rkk. III u. IV so sehnell oder sehneller als Rk. I verlaufen. Mercaptan konnte nur in isolierbaren Mengen erhalten werden, wenn H<sub>2</sub>S als nichtoxydierendes Medium benutzt wurde u. wenn NaHS so sehnell zugesetzt wurde, als es verbraucht wurde. Dies kann durch die verzögernde Wrkg. des H<sub>2</sub>S auf Rk. III zurückgeführt werden. Außerdem wurden Verss. mit p-Carbāthoxybenzylchlorid durchgeführt. In diesem Falle wurden Mercaptan u. Sulfid in etwa gleichen Mengen erhalten. Dies deutet an, daß die verschiedenen Gruppen in p-Stellung die Geschwindigkeit der Rkk. I, III u. IV beeinflussen, jedoch in verschieden verschie schiedenem Maße. Negative Gruppen, wie die Nitro-, Cyan- u. Carbathoxygruppe, scheinen die Geschwindigkeit der Rkk. III u. IV zu vergrößern, jedoch nicht in gleichem Maße. Das positive Chlor in der p-Stellung scheint hingegen die Rkk. III u. IV nicht zu vergrößern, da p-Chlorbenzylmercaptan durch Einw. von p-Chlorbenzylchlorid auf KHS ohne Erwähnung der Sulfidbldg. von JACKSON u. WHITE (Amer. Chem. Journ. 2. 167 [1880]) erhalten wurde.

Versuche. 2-p-Cyanbenzylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>S. Aus 2-Thio-4-methyl-6-oxypyrimidin + Na-Athylat u. p-Cyanbenzylchlorid. Blattchen aus Eg., F. 240—241°. Ausbeute 86,5°/0. — p-Cyanbenzylmercaptan, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NS. Aus vorst. Verb. durch Erhitzen mit HCl. Weiße Krystalle von knoblauchartigem Geruch, F. 37°, Kp., 135—138°. Liefert mit Hg-Nitrat einen weißen Nd. — p-Cyanbenzylsulfid, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S. Aus dem Mercaptan u. p-Cyanbenzyldisulfid, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S. Aus 95°/<sub>0</sub>ig. A., F. 115°. — p-Cyanbenzyldisulfid, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Aus dem Mercaptan in 95% ig. A. (+ konz. NH4OH) beim Stehen an der Luft. Hellgelbe, geruchlose Nadeln aus 95%, ig. A., F. 148°. — Rk. von NaHS mit p-Cyanbenzylchlorid. 50 g des Chlorids in A. gaben mit NaHS in A. (u. Einleiten von H<sub>2</sub>S in die h. Lsg.) bis zur auftretenden alkal. Rk. 10,2% p-Cyanbenzylmercaptan u. 78,2% p-Cyanbenz sulfid. — p-Carboxybenzylmercaptan, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S. Aus dem p-Cyanbenzylmercaptan beim Kochen mit konz. HCl. Weiße Nadeln mit schwachem Geruch aus 95% ig. A., F. 176°. — p-Carbāthoxybenzylmercaptan, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S. Aus vorst. Verb. u. A. (+ HCl). Farbloses, nahezu geruchloses Öl, Kp., 140—141°. — p-Carbäthoxybenzylsulfid. Aus p-Carbāthoxybenzylchlorid u. alkoh. Na-Sulfidlsg. Weiße, asbestatige Nadeln aus A., F. 78°. Dieselbe Verb. entsteht aus p-Carbāthoxybenzylchlorid in A. u. alkoh. NaHS-Lsg. ncben p-Carbāthoxybenzylmercaptan. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2549-53. Lexington, Kentucky, Univ.) KINDSCHER.

Alfred W. Scott und J. H. Mote, Die Beckmannsche Umlagerung der Salicylhydroxamsaurederivate. Bei der BECKMANNschen Umlagerung geben die Salze der Acetyl- u. Benzoylester der Salicylhydroxamsäure Oxycarbanil an Stelle von symm. disubstituiertem Harnstoff, der unter ähnlichen Bedingungen aus Alkalisalzen der Ester anderer Hydroxamsäuren erhalten wird. — Salicylhydroxamsäureacetylester, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)CONHO·COCH<sub>2</sub>. Darst. durch Acetylieren von Salicylhydroxamsäureacetylester, E. 142° aus A. u. W. K-Salz. Explodiert bei 85° ohne Isocyanatgeruch. Wird das Salz in wss. Isg. crhitzt, so entsteht Oxycarbanil (F. 139°) u. K-Acetat. o-Aminothenol, das die Bldg. eines Harnstoffs anzeigen würde, konnte nicht nachgewiesen werden. — Salicylhydroxamsäurebenzoylester, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Darst. aus Salicylhydroxamsäure nach Schotten-Baumann oder durch Schmelzen mit Benzoesäureanhydrid. F. 153° aus A. u. W. K-Salz. Explodiert bei 81° ohne Isocyanatgeruch. Liefert beim Erhitzen in wss. Isg. K-Benzoat u. Oxycarbanil. Das Na-Salz zeigt das gleiche Verhalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2545—49. Athens, Georgia, Univ.)

O. Magidson und W. Krol, Über die Darstellung von Salol. Es wurden die Ausbeuten an Salol bei der Einw. von PCl<sub>3</sub> oder POCl<sub>3</sub> auf ein Gemisch aus Salicylsaure u. Phenol untersucht. Ein Teil der Salicylsaure kann zurückgewonnen werden. Auf die verbrauchte Salicylsaure bezogen, ist die Ausbeute bei der Verwendung von PCl<sub>3</sub> höchstens 78°/<sub>n</sub>, bei der Verwendung von POCl<sub>3</sub> erreicht sie 90°/<sub>o</sub>. Diese beste Ausbeute wurde erzielt aus 138 g Salicylsaure, 94 g Phenol u. 56 g POCl<sub>3</sub> bei einem 2,5 Stdn. langen Erhitzen erst auf 60—65°, sodann auf 120°; POCl<sub>3</sub> wurde dem Saure-Phenolgemisch allmählich zugesetzt. — Neben dem Salol bildet sich dabei ein Öl, das bei der Vakuumdestillation noch ca. 57°/<sub>o</sub> Salol liefert, sonst aber aus einer phosphorhaltigen Verb. besteht. (Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.] Lfg. 16 [1926]. 54—63.)

F. Knoop und H. Oesterlin, Beitrage zu Synthese und Abbau von Aminosauren. Vff. haben untersucht, wie weit sich bei der Synthese von Aminosauren durch katalyt. Hydrierung von Ketonsauren in alkoh.-ammoniakal. Lsg. beide Faktoren variieren lassen. Es zeigte sich, daß der bisher angewandte starke NH<sub>4</sub>OH-Überschuß nicht erforderlich ist u. mit 2 Moll. NH<sub>4</sub>OH dieselben Resultate erzielt werden. Darunter darf man nicht gehen. Phenylbrenztraubensaure lieferte mit 2 Moll. NH4OH 64, mit 1,1 Mol. nur 38-40% Phenylalanin, u. nachtraglicher NH4OH-Zusatz erhöhte die Ausbeute nur noch um 3-4%. Phenyloxobuttersaure lieferte mit 2 Moll. NH4OH 62% Phenylaminobuttersaure. Sodann wurde der H durch andere Red.-Mittel ersetzt. Durch 12-std. Schütteln von Phenylglyoxylsaure in 30% ig. NH4OH mit FeSO4 (= 1 H2) entstanden, wenn auch der Fe(OH)3-Nd. verarbeitet wurde, 170/0 Phenylaminoessigsaure. Analog lieferto Phenylbrenztraubensaure 15% Phenylalanin. Als das FeSO, durch Cystein ersetzt wurde, erhielt man aus Phenylglyoxylsaure 10% Phenylaminoessigsaure, u. das unverbrauchte Cystein ließ sich mit J zurücktitrieren. - Verss., Aldehyde u. Ketone zu aminieren, verliefen in anderer Richtung. Benzaldehyd, in alkoh.-ammoniakal. Lsg. hydriert, lieferte 70°/<sub>0</sub> Dibenzylamin (Hydrochlorid, F. 255°). Aus Zimtaldehyd: 20°/<sub>0</sub> Di-[phenylpropyl]-amin (Hydrochlorid, F. 198—200°). Aus Benzophenon: 5°/<sub>0</sub> Benzhydrylamin (Hydrochlorid, F. 270°). Im letzten Fall wurden nur 40% des berechneten H verbraucht, ohne daß der Pd-Katalysator unwirksam wurde. Acetaldchyd, Acetophenon, Aceton, Methylathylketon u. Saureamide nahmen keinen H auf.

Weitere Verss. betreffen Synthese u. physiolog. Verh. met hylierter Aminosauren. Wahrend diese über die Ketonsauren schlecht oder nicht erhaltlich sind, gelingt ihre Darst. leicht aus den entsprechenden Halogensauren u. Aminen. Wenn Aminosauren im Organismus über Iminosauren abgebaut werden, so sollten sich Dimethylaminosauren als besonders resistent erweisen, u. wenn ferner Einführung von  $\mathrm{CH}_3$  in das  $\mathrm{NH}_2$  den physiolog. Abbau am  $\alpha$ -C-Atom erschwerte, so war damit zu rechnen, daß vielleicht Aufspaltnng am  $\beta$ -C-Atom erfolgen würde. Anzeigen für diese Möglichkeit haben sich tatsachlich ergeben. Die Verss. wurden an Hunden ausgeführt. Phenyl-N-dimethylalanin ließ kein atherlösliches Prod. im Harn erscheinen, fand sich vielmehr in erheblicher Menge unverändert wieder vor. Dagegen wurden beim Phenyl-N-methylalanin merkliche Mengen von Benzoesaure gefunden, ein Zeichen, daß das Material zu einem kleinen Betrage auf dem obigen atyp. Wege abgebaut worden ist. Unverändertes Material wurde hier nicht gefunden. Während nach früheren Verss. Phenylaminobuttersaure zum großen Teil als Acetaminosaure ausgeschieden wird, wurde ihr N-Methylderiv. teils unverändert, teils als Phenyloxybuttersaure (F. 114°,  $[\alpha]_D = +12,38°$  in 0,2-n. NaOH) wiedergefunden, aber nicht als Acetylderiv. Letzteres

wurde dargestellt u. bei der Verfütterung zu 70°/<sub>0</sub> zurückgewonnen, hätte also nicht entgehen können. *Phenyl-N-acetylmethylalanin* wurde sogar zu 85°/<sub>0</sub> wieder aus-

geschieden.

Weitere Verss. betreffen die schon 1914 erörterte Frage der Bldg. von Glykokoll aus Glutaminsäure. Wenn letztere am  $\beta$ -C-Atom angegriffen wird, so kann über  $\beta$ -Oxyoder  $\beta$ -Oxoglutaminsäure eine Aminomalonsäure u. aus dieser Glykokoll entstehen. Um diesen Beweis zu erbringen, wurde N-Methylglutaminsäure dargestellt u. verfüttert, wobei das schwer verbrennliche u., wie besondere Verss. zeigten, als Toluolsulfoderiv. sieher faßbare Sarkosin zu erwarten war. Dieses ließ sieh indessen auch nicht spurenweise aus dem Harn isolieren. Trotzdem beweist dieser negative Befund noch nichts gegen die angenommene Möglichkeit des Glutaminsäureabbaus, denn Verfütterungsverss. mit Sarkosin selbst ergaben, daß weniger als  $10^{\circ}/_{0}$  desselben unverändert ausgeschieden werden. Auch die als Zwischenprod. zu erwartende Methylaminomalonsäure wurde dargestellt. Aus ihrer Lsg. in Harn wird sie als Toluolsulfosarkosin quantitativ zurückgewonnen. — Schließlich versuchten Vff. noch, mit der o-Nitrobenzoylglutaminsäure zum Ziel zu kommen, weil etwa abgespaltene o-Nitrobenzoesäure sieh — im Gegensatz zur Benzoesäure — mit Glykokoll nicht wieder paart. Aber diese Verb. wurde zu  $96^{\circ}/_{0}$  wieder ausgeschieden. — Bei Verfütterung von Chloracetylglutaminsäure gingen die Tiere sehon nach kleinen Dosen ein.

Versuche. Phenyl-N-dimethylalanin,  $C_{11}H_{15}O_2N$ . Aus  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionsäure u. NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im Rohr. Aus  $90^9/_0$ ig. A., F. 235°, ll. in W. — Phenyl-N-methylaminobuttersäure,  $C_{11}H_{15}O_2N$ . Aus  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -brombuttersäure u. NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>) oder durch Methylierung von Toluolsulfophenylaminobuttersäure (aus verd. A., F. 124 bis 125°). Sublimiert bei 282°, wl. in h. W. Hydrochlorid, F. 190°. Toluolsulfoderiv., aus Bzl.-PAe., F. 115—116°. — Acetylderiv., C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Mit Acetanhydrid in sd. Eg., nach Zusatz von Toluol bei 0° halten. Aus W., F. 137—138°. — Phenyl-N-acetylmethylalanin, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Darst. wie vorst. Aus W., F. 149°. — Phenyl-N-dimethylaninobuttersaure, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Aus Phenylbrombuttersaure u. NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> über das seh wil. Cu-Salz, (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Cu. Aus A.-Ä., Zers. bei 178—180°, Il. in W., A. — Phenyl-N-acetylmethylalukolkyl. N-acetylmethylgilykokoll,  $C_{11}H_{13}O_3N$ , F. 126—128°. — Phenyl-N-dimethylgilykokoll,  $C_{10}H_{13}O_2N$ , aus W., F. 260—262°. — Glutaminsāurediāthylesterhydrochlorid. Nach FISCHERS Veresterungsverf. Nadeln aus Aceton-Ä., F. 107—108°,  $[\alpha]_D = +22.8°$  in absol. A. — Acetylglutaminsaure, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Suspension von Glutaminsaure in sd. Eg. mit Acetanhydrid versetzen, sofort gebildete Lsg. schnell abkühlen. Aus Eg., F. 195—197°,  $[\alpha]_{\rm D} = -22,7°$  in W. — Toluolsulfoglutaminsaure. Glutaminsaurehydrochlorid mit überschüssigem Toluolsulfochlorid u. MgO in W. + A. 1 Tag schütteln, mit A. extrahieren, nach Ansauern mit verd. H2SO4 erneut extrahieren. Nadeln aus wenig A. u. viel Toluol, F. 135°, [α]<sub>D</sub> = -16,7° in absol. A. — Diäthylester. Durch Verestern des vorigen oder aus Glutaminsäurediäthylesterhydrochlorid wie vorst. Nadeln aus A.-W. oder Eg.-W., F. 77—78°. Drehung sehr gering. — N-Methylglutaminsäure,  $C_8H_{11}O_4N$ . 1. Glutaminsäurediäthylesterhydrochlorid mit Na-Acetat u. Acetanhydrid in Eg. kurz kochen, aus Filtrat Eg. entfernen, Rückstand in W. mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Ba(OH)<sub>2</sub> schütteln, 3 Stdn. kochen, Ba entfernen, einengen. 2. Acetylglutaminsaure in W. mit  $(CH_3)_2SO_4$  u. berechneter Menge Ba $(OH)_2$  schütteln,  $\frac{1}{2}$  Stde. kochen, Ba entfernen, einengen. Sirup scheidet einzelne Krystalle von Acetyl-N-methylglutaminsāure,  $C_8H_{13}O_5N$ , aus (aus Eg., Zers. bei 203°). Sirup mit konz. HCl erhitzen, auf 0° kühlen. 3. Toluolsulfoglutaminsāure in 2-n. NaOH mit CH<sub>3</sub>J in Druckflasche bei 70° schütteln, Lsg. mit HCl übersattigen, ausathern, ath. Lsg. mit Thiosulfat schütteln, erhaltene Toluolsulfo-N-methylglutaminsaure (aus absol. A.-Toluol, F. 131 bis 132°,  $[\alpha]_D = -14,6°$  in absol. A.) mit konz. HCl im Rohr 20 Stdn. auf 100° erhitzen, nach starkem Kühlen Filtrat im Vakuum einengen, N-Methylglutaminsaurchydrochlorid,  $C_6H_{12}O_4NCl$ , aus W. + HCl-Gas bei 0° umfallen. Zers. bei 210—213°,  $[\alpha]_D = +20,1°$  in W. Daraus mit  $NH_4OH$  die freie Saure, aus W., Zers. bei 200°, [α]<sub>D</sub> = +14,20 in W. — Methylaminomalonsaure, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N. Gekühlte Lsg. von Brommalonsaure in CH<sub>3</sub>OH tropfenweise mit 30%, ig. methylalkoh. NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)-Lsg. versetzen, 4 Tage bei 10-150 stehen lassen. Reinigung über das Pb-Salz. Blatter, bei 137—142° CO<sub>2</sub> abspaltend, F. 201—202° (Zers.), also in Sarkosin übergegangen. — o-Nitrobenzoylglutaminsaure,  $C_{12}H_{12}O_7N_2$ . o-Nitrobenzoesaure mit PCl<sub>5</sub> erwarmen, POCl<sub>3</sub> entfernen, Rückstand in A. mit wss. Lsg. von Glutaminsaurehydrochlorid u. MgO schütteln, Filtrat ausathern, ansauern, wieder ausathern. Aus W., F. 151°,  $[\alpha]_D = +74,5^{\circ}$  in absol. A. — o-Nitrobenzoylglykokoll,  $C_9H_8O_5N_2$ . Analog. Aus W.,

F. 191°, wl. in Ä. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 186—211. Freiburg i. Br., Univ.)

F. Wessely und M. John, Über Carbonylbisaminosäuren und ihre Umwandlungsprodukte. Die von Wessely u. Sigmund (C. 1926. II. 3048) beobachtete Pyridinzers. der α-Amino-N-carbonsaureanhydride wurde eingehend untersucht (spatere Mitt.) u. gefunden, daß dabei neben hochmolekularen auch ätherlösliche niedermolekulare Prodd. entstehen. So liefert beim Phenylalanin-N-carbonsaureanhydrid der rohe A.-Extrakt 40% einer Verb. Fu. 10% einer Verb. G. Fist eine einbas. Saure C19 H18O4N2 u. liefert mit Lauge 2 isomere zweibas. Sauren C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (B u. C), denen 2 Ester (D u. E) entsprechen. Es ließ sich durch Synthese zeigen, daß B u. C die Meso- u. Racemform des Carbonylbisphenylalanins (I.) darstellen, welches 2 gleichartige asymm. C enthält. Kondensation von COCl<sub>2</sub> mit Phenylalaninäthylester führt zu einem Estergemisch (A), das sich nicht zerlegen ließ. Wohl aber lassen sich die durch Verseifung erhaltenen Sauren trennen u. dann auch in die reinen Ester D u. E überführen. Diese synthet. Sauren sind nun ident, mit den obigen Spaltsauren B u.C. Als substituierte Ureidosäuren anhydrisieren sie sich unter der Wrkg. von HCl zu Hydantoinen der Formel II., welche als 5-Benzylhydantoin-3-β-phenylpropionsauren zu bezeichnen sind. Dabei werden die gleichartigen asymm. C-Atome in I. ungleichartig, so daß II. in 2 Racemformen auftreten kann. Das Hydantoin aus Saure C ist nun mit obiger Verb. F u. das aus Saure B mit Verb. G ident., u. auch jedes der synthet. Hydantoine wird von Lauge zu einem Gemisch von B u. C aufgespalten. Die Spaltung von II. erfolgt also an der punktierten Linie u. ist stets mit teilweiser Umlagerung an den Asymmetriezentren verbunden, da andernfalls aus jedem Hydantoin nur eine Saure I. zu erwarten ware. Eine derartige ster. Veränderung tritt übrigens auch bei der alkal. Verseifung der Ester D u. E ein, da jeder von ihnen B u. C nebeneinander liefert. A ist cin Gemisch von Du. Eu. gibt mit HCl ein Gemisch von Fu. G. Über die Verteilung der Formen auf die isomeren Verbb. kann noch nichts gesagt werden. - Das ätherlösliche Prod. aus Glycin-N-carbonsaureanhydrid wurde als Hydantoin-3-essigsaure erkannt u. aus Carbonylbisglycin synthetisiert. Die Saure scheint mit der von JOHNSON u. RENFREW (C. 1925. I. 1309) beschriebenen ident. zu sein.

$$I. \quad CO \underbrace{\begin{array}{c} CH_2 \cdot C_6H_6 \\ NH \cdot \overset{.}{C}H \cdot CO_2H \\ \times \\ CH_4 \cdot CO_2H \\ \overset{.}{C}H \cdot CO_2H \\ \overset{.}{C}H \cdot CO_2H \\ \overset{.}{C}H \cdot CO_3H \\ \end{array}}_{CH_4 \cdot CO_4H_5} \underbrace{\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \overset{.}{C}H \cdot CO_2H \\ \times \\ NH - \overset{.}{C}H \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \end{array}}_{X}$$

Versuche. Verbb. F u. G aus dem Pyridinzers.-Prod. des Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrids: Verb. F, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus 20% (of Essigsäure oder wss. A., F. 234—235% (korr.), zwl. in h. W., Ä., unl. in PAe., ll. in ½-1/10-n. NaOH, wl. in stärkeren Laugen u. HCl. — Verb. G, Nadelbüschel, Sintern bei 90—100%, wieder fest, dann F. 170% (korr.). — Löst man F in sd. n. NaOH u. setzt nach Erkalten 1 Äquiv. Säure zu, so fällt Säure C, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus, Nadeln aus 20% (ig. Essigsäure, F. 211—212% (korr.) unter starkem Aufschäumen. Essigsaures Filtrat liefert nach Verdunsten im Vakuum Säure B, Nadelbüschel aus W., F. 185% (korr.) unter Aufschäumen; Äthylester, F. 140% (korr.). — Synthese der isomeren Carbonylbisphenylalanine (B u. C): Rohester A, C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Aus Phenylalaninäthylester in Bzl. u. 20% (ig. COCl<sub>2</sub>-Toluollsg. (Wasserbad), im Vakuum verdunsten, mit W. waschen. Aus wss. A. oder Bzl.-PAe., Sintern ab 112%, bei 129% (korr.) geschm. — Säuren B u. C, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. A in sd. n. NaOH lösen, h. mit 1 Äquiv. Säure fällen, Krystallgemisch durch Umkrystallisieren aus 20% (ig. Essigsäure u. W. zerlegen. Die Säuren zeigen die schon oben angegebenen Eigg. C ist wl. in k. W., Å., ll. in A., Eg., nicht hygroskop.; B ist leichter l., enthält lufttrocken Krystallwasser u. ist wasserfrei hygroskop. — Die Diāthylester der Säuren, C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, werden mit Diazoāthan dargestellt u. aus wss. A. umkrystallisiert. Ester D (aus B), Nädelchen, F. 140% (korr.). Ester E (aus C), Stäbchen, F. 144—145% (korr.). — Die synthet. 5-Benzylhydantoin-1-std. Kochen mit einem Gemisch gleicher Voll. HCl (D. 1,19) u. Eg. erhalten u. besitzen die oben angegebenen Eigg. der Verbb. F u. G. Verb. G enthält lufttrocken 1,5 H<sub>2</sub>O. — Äthylester von F, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Mit Diazoāthan. Aus Bzl.-PAe., F. 148% (korr.). Wird von sd. 20% (ig. HCl in Ggw. von etwas Eg. wieder verseift. — Hydan-

toin-3-essigsāure, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>0</sub>. 1. Aus Glycin-N-carbonsāurcanhydrid durch Pyridinzers. u. Sublimation des Ä.-Extraktes bei 190° u. 0,1 mm. Ausbeute nur 2—3°/<sub>0</sub>. 2. Durch Synthese: Carbonylbisglycin, CO(NH·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. Aus Carbonylbisglycināthylester (FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 433 [1901]) mit alkoh. KOH. Nadeln aus W., F. 204° unter Aufschäumen. Daraus durch Verdampfen mit konz. HCl Hydantoin-3-essigsāure, Stäbehen aus A.-Ä., F. 201° (korr.), im Vakuum unzers. sublimierbar. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 167—82. Wien, Univ.)

(Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 167—82. Wien, Univ.)

Walter Hieber und Fritz Leutert, Zur Kenntnis der spezifischen Wirkung der Oximgruppe auf Metallsalze. I. Reaktionen von Kobalt-, Nickel- und Kupfersalzen mit Aldoximen. Die Moglichen Hieber und Moll. an ein Metallsalz zu addieren, ist nach W. BILTZ u. GRIMM (C. 1925. II. 1015) von 2 Faktoren abhängig: von der Aufweiterungsarbeit, die gegen die Gitterenergie zu leisten ist u. von der Energie, die bei der Anlagerung der Addenden an die Kationen des geweiteten Gitters frei wird. Aus dem umfangreichen Material ergibt sich die Regel, daß Schwermetalle, wie Co, Ni, Cu, Zn u. a., in erster Linie stabile Salzverbb. mit Aminen geben, denen gegenüber stehen die Carbonyl- bzw. Alkoholverbb, der Alkalisalze. Da in der Oximgruppe Sauerstoff u. Stickstoff nebeneinander enthalten sind, kommen zunächst beide Atome als Additionszentren bei der Rk. mit Metallsalzen in Betracht. Die Schwermetalle bevorzugen infolge ihrer besonderen spezif. Affinität gegenüber dem N den letzteren. Die Basizitat des N, bzw. seine Fahigkeit zur Betätigung von Nebenvalenzen, ist bei den Oximen gegenüber  $\mathrm{NH_3}$  oder (primären) Aminen wesentlich abgeschwächt durch das (negative) Hydroxyl. Deshalb kommen für die Anlagerung von Oximen nur Metallsalze in Betracht, die wie die Halogenide von Co, Ni u. Cu relativ große spezif. Affinität zu N-haltigen Addenden u. nicht zu große Gitterenergie besitzen. Auch der freie Affinitätsbetrag des O wird durch den (elektronegativen) N geschwächt; mit der dadurch bedingten Lockerung zwischen O u. H findet der schwach saure Charakter der Oxime eine Erklärung. In dem System (R) (R')C: N(OH) wird die Größe des freien Affinitätsbetrages am N außerdem durch die Natur der Radikale R u. R' beeinflußt. Ungesätt. elektronegative Reste verursachen eine weitere Abschwächung der Basizität des Oximstickstoffs u. infolge der verstärkten Beanspruchung des O eine leichtere Abdissoziation des H-Atoms. Außer der Additionsfahigkeit der Oxime an Metallsalze kommt somit stets noch eine Bldg, von Metalloximsalzen in Betracht. Oxime sind somit amphoter. Verwiesen wird auf die elektronentheoret. Anschauungen von LEWIS u. KNORR (C. 1924. I. 389). Die Additionsprodd, der Halogenide von Co, Ni u. Cu besitzen in der Regel die Zus. MeX2, 4 Aldoxim, die des Cu enthalten gewöhnlich nur 2 Moll. Oxim. Untersucht wurden Acetaldoxim, Isobutyraldoxim, die beiden Benzaldoxime u. Zimtaldoxime. Die beiden Benzaldoxime geben ident. Metallsalze, nur erfolgt beim β-Benzaldoxim die Anlagerung bedeutend schneller als beim α-Isomeren; auch von den Zimtaldoximen reagiert nur die β-Form sofort. Zur Ermittlung der Konst. wurden ihre Aceton- u. Chloroformlsgg, der Elektrolyse unterworfen; erst nach Stunden schied sich an der Kathode in geringer Menge ein flockiger Nd. ab, an der Anode bildete sich wenig Chlor:  $NiCl_2$ ,  $4CH_3 \cdot CH : N \cdot OH = [Ni(CH_3 \cdot CH : NOH)_4]'' + 2Cl'$ . Das Kation zers. sich sekundar in  $Ni(CH_3 \cdot CH : N \cdot O)_2$ , 2H' u. freies Oxim; Spuren von W. bewirken Hydrolyse des Oximmetallsalzes. Dieses Ergebnis, sowie die anomalen Löslichkeitsverhältnisse sprechen für die Nichtelektrolytstruktur der Additionsprodd. Molekulargewichtsbestst. führten zu keinem einwandfreien Resultat. Gegen die Bldg. von Einlagerungsverbb. spricht die geringe spezif. Affinität des Oximstickstoffs. Anlagerungsverbb. werden hingegen von den Aldoximen noch ziemlich leicht gebildet, da der Oximstickstoff noch relativ gut zur Entw. von Nebenvalenzen befähigt ist. Umgekehrt ist entsprechend dieser ausgepragten Basizität des N nur eine sehr schwache Tendenz zur Salzbldg. zu erwarten. Nur bei der Rk. des Cu-Acetats mit a-Benzaldoxim konnten Verbb., in denen ein Aldoxim die Rolle eines Saurerestes spielt, isoliert werden. Wahrend Co u. Ni bei der Umsetzung der Metallchloride mit Benzaldoximnatrium nur undefinierbare Substanzen lieferten, konnte bei Cu ein Prod. der annahernden Zus.: Cu(OH) O N:  $\mathrm{CH}\cdot\mathrm{C_8H_5}$  dargestellt werden; von den drei Metallen ist also das Cu relativ am meisten zur Salzbldg. mit Aldoximen befähigt. Ähnlich den von K. A. HOFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46. 1457 [1913]) beschriebenen Verbb. der Zus. [Me(H<sub>2</sub>C: N·O)<sub>6</sub>]Na<sub>3</sub> wurden auch vom Acetaldoxim, Isobutyr- u. Benzaldoxim derartige Komplexe gewonnen. Da von den stereoisomeren Aldoximen nur die labilen  $\beta$ -Isomeren momentan mit Metallsalzen reagieren, wahrend die α-Formen runachst ohne Einfluß sind, u. bei der Aufspaltung der Salzverbb. stets die \(\beta\)-Isomeren als Komponenten erhalten

wurden, muß das unterschiedliche Verh. auf einer vorhergehenden Umlagerung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Aldoxime beruhen. Danach besitzen die  $\beta$ -Oxime stärker bas. N, was auch mit der allgemeinen Erfahrung über die gegenseitige Umwandlung der isomeren Aldoxime übereinstimmt. Der stärker saure Charakter des  $\alpha$ -Benzaldoxims kommt in der Rk. mit Cu-Acetat zum Ausdruck, dieses Oxim vermag die Essigsäure leichter zu verdrängen als das  $\beta$ -Isomere. Meisenheimers Ansicht (C. 1926. I. 1992), die  $\alpha$ -Aldoxime als anti-Verbb. zu betrachten, erfahrt auf Grund der Unterschiede im bas. oder sauren Charakter der betreffenden Isomeren eine neue Stütze. Wenn der Oximstickstoff bei Additionsrkk. eine Nebenvalenz betätigt, so wird er zum Mittelpunkt eines Tetraeders; die Nebenvalenz, die dem Hydroxyl gerade entgegongesetzt ist, wird von dem negativen Phenyl infolge seiner Elektronenafinität mehr oder weniger beansprucht, diese Wrkg. pflanzt

sich auf die OH-Gruppe fort u. begünstigt die Abdissoziation des H. In der β-Form ist das freie Elektronenpaar (d. h. die Nebenvalenz des N) dem direkten Einfluß des Phenylrestes entzogen.

— Auch die neue Auffassung MEISENHEIMERS über die BECK-MANNsche Umlagerung ist auf Grund der elektronentheoret. Anschauung gut verständlich. Um die Fragen, den Einfluß ster. Verhältnisse auf die Salzbldg. bei Dioximen betreffend zu klären, bedarf es noch einer bedeutenden Erweiterung des experimen-

tellen Materials.

Versuche. Kobaltchlorid, 4-Acetaldoxim, 4 CH3 · CH: N·OH, CoCl2, aus der alkoh. Lsg. der Komponenten, violettrote Prismen, l. in W. u. Chlf. mit hellroter, in A., Aceton u. Essigester mit blauer Farbe; Alkalilaugen zers. sofort. — Kobaltbromid, 4-Acetaldoxim, 4 CH<sub>3</sub>·CH: N·OH, CoBr<sub>2</sub>, entsteht in analoger Weise. — Nickelchlorid, 4-Acetaldoxim, 4 CH<sub>3</sub>·CH: N·OH, NiCl<sub>2</sub>, hellblaue Prismen. — Nickelbromid, 4-Acetaldoxim, 4 CH<sub>3</sub>·CH: N·OH, NiBr<sub>2</sub>, grünlichblaue Prismen. — Kupferchlorid, 2-Acetaldoxim, 2 CH<sub>3</sub>·CH: N·OH, CuCl<sub>2</sub>, hellblaue, glimmerartige Blättehen, ll. in W. u. Aceton, wl. in A. u. A.; NH<sub>3</sub> u. Ammoniumsulfid zers. sofort. — Kobaltchlorid, 4-Isobutyraldoxim, 4 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH·CH: N·OH, CoCl<sub>2</sub>, blaßroter, feinkrystalliner Nd., wl. in A. mit blauer, l. in Chlf. mit roter Farbe. — Nickelchlorid, 4-Isobutyraldoxim, 4 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>· CH · CH · N · OH, NiCl<sub>2</sub>, hellblaues, mikrokrystallines Pulver, die Lsg. in Chlf. ist blau. - Kupferchlorid, 4-Isobutyraldoxim, 4 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH: N·OH, CuCl<sub>2</sub>, blaue Nadelchen, zers. sich leicht; l. in A., Ä., Chlf. u. Aceton. — Kobaltchlorid, 4-Benzaldoxim, 4 CaH5. CH: N·OH, CoCl<sub>2</sub>, aus α-Benzaldoxim u. Kobaltchlorid, rotbraune Prismen, ll. in Chlf. u. CS<sub>2</sub> mit brauner l. in A., Aceton u. Ä. mit blauer Farbe, Zers. Anlagerung erfolgt langsam, da Umwandlung in die β-Form eintritt, die dann erst an CoCl<sub>2</sub> angelagert wird; F. des mit CO<sub>2</sub> gefallten Oxims 128°. — Kobaltbromid, 4-Benzaldoxim, 4 C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>· CH: N·OH, CoBr<sub>2</sub>, gleicht der vorigen Verb. — Nickelchlorid, 4-Benzaldoxim, 4 C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>· CH: N·OH NiCl. turkingrüpe Prismen die Leg in Chlf ist intensity data. CH: N. OH, NiCl2, turkisgrüne Prismen, die Lsg. in Chlf. ist intensiv grun. - Nickelbromid, 4-Benzaldoxim, 4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH: N·OH, NiBr<sub>2</sub>, große, blaugrüne Krystalle. Zusammengeben einer alkoh. Leg. von Kupfer(II)chlorid mit einer solchen von α-Benzaldoxim lieferte farblose Nadeln von CuCl-2-β-Benzaldoxim; nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung kleiner, hellgrüner Nadeln, die als Kupferchlorid, 2-β-Benzaldoxim, 2 C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>·CH: N·OH, CuCl<sub>2</sub>, identifiziert wurden. Die Molekulargewichtsbestst. ergaben. daß in der Lsg. Dissoziation stattfindet: MeX2·4-Aldoxim = MeX2·3-Aldoxim + Aldoxim. — Kobaltchlorid, 4-β-Zimtaldoxim, 4 C<sub>0</sub>H<sub>5</sub>·CH: CH·CH: NOH, CoCl<sub>2</sub>, kleine, rotbraune Spharolithe, wl. in allen organ. Lösungsmm. Tendenz zur Anlagerung von  $\alpha$ -Zimtaldoxim ist nicht vorhanden. — Kupferchlorid, 2- $\beta$ -Zimtaldoxim, 2  $C_6H_5$  CH: CH·CH: N·OH, CuCl<sub>2</sub>, kleine, gelbe, kugelige Aggregate, wl. in allen organ. Lösungsmm. - α-Benzaldoxim ergibt in wss., alkoh. oder Chlf.-Lsg. mit Kupferacetat einen flockigen, grünen Nd., der auf 1 Atom Cu 1—1,25 Oximreste enthält. Entsprechend dem schwächer sauren Charakter des  $\beta$ -Benzaldoxims hat der aus Kupferacetat u. dem  $\beta$ -Isomeren gebildete hellgrüne Nd. die Zus.: 1 Cu: 0,83 Oxim. — Benzaldoximnatrium u. Kupferchloridhexahydrat lieferte einen grünen, amorphen Nd., unl. in W. u. allen organ. Lösungsmm., er enthält auf 1 Cu 1 Oxim. Analoge Verss. mit Kobalt u. Nickelchlorid ergaben braune bzw. grüne Pulver mit viel geringerem, stark schwankendem Oximgeh. Aus β-Zimtaldoxim u. Kupferacetat wurde eine Verb. erhalten, die auf 1 Atom Cu 2 Oximreste enthalt, ihr kommt die Formel (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH: CH·CH: N·O)<sub>2</sub>Cu zu. — In einer Tabelle sind die Farbrkk. zusammengestellt, die auf der Bldg. komplexer Metalloximanionen beruhen. — Kupferchlorid,  $\alpha$ -Benzildioxim,  $C_6H_5$ · $C(: N\cdot OH)\cdot C(: N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ ,  $CuCl_2+2H_2O$ , aus Aceton kleine, grüne Kryställehen, ll. in Aceton, wl. in A.,

Chlf. u. anderen Lösungsmm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2296 bis 2310.)

Walter Hieber und Fritz Leutert, Zur Kenntnis der spezifischen Wirkung der Oximgruppe auf Metallsalze. II. Reaktionen von Ketoximen mit Metallsalzen. (I. vgl. vorst, Ref.) Um die spezif. Metallsalzrkk, mit Oximen naher zu ergründen, ist in der vorliegenden Arbeit der sehr wesentliche Einfluß der Natur des betreffenden Metallsalzes näher untersucht worden. Durch systemat. Veränderung der Oximkomponente wird das mehr oder minder starke Hervortreten ihrer sauren oder bas. Eigg, deutlich gemacht. Acetoxim gibt mit CoCl2 u. CoBr2 Additionsprodd., die in reiner Form nicht faßbar sind, aber immer entstehen, wenn die Salze mit oximhaltigem Chlf. übergossen werden; Bldg. einer tiefblauen Lsg. Die Rk. ist zum Nachweis geringer Co-Mengen geeignet. Zur Feststellung der quantitativen Unterschiede in der Anlagerungsfähigkeit von Acetoxim an Metallsalze wurde die Änderung der Gefrierpunktserniedrigung gemessen, die eine Lsg. des Oxims in Äthylenbromid auf Zusatz der Metallbromide erfährt. Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, daß die Tendenz zur Anlagerung beim Übergang von Co u. Ni zu Cu zunimmt. Besonders die Salze des einwertigen Cu sind befahigt, Additionsprodd. mit Oximen vom Typ CuCl, 2 Oxim zu bilden. Die verschiedenen Halogenide desselben Metalls zeigen eine deutliche Abstufung in der Additionsfahigkeit. Die Bromide lagern Acetoxim merklich leichter an als die Chloride. Von den Jodiden gelang es sogar, bei Co u. Ni leicht definierte Substanzen Co(Ni)J<sub>2</sub>, 2(3)-Oxim zu erhalten. Damit in Übereinstimmung steht die Beobachtung, daß eine völlige Abdrangung des Jods vom Kation durch den Oximrest eintreten kann, gut krystallisierende Verbb. von der Zus. Co[J, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C: N·O]<sub>2</sub>. — Noch empfindlicher wie mit Acetoxim ist die Rk. des *Methylbutylketoxims* mit CoCl<sub>2</sub>; dagegen zeigen die gemischten, fettaromat. Ketoxime geringere Neigung zur Anlagerung an Metallsalze. So bildet Acetophenonoxim nur noch mit CuCl<sub>2</sub> Substanzen mit 1—2 Moll. Oxim. Entgegen der Annahme Feigls (C. 1926. I. 921) bildet Kupferacetat mit Acetophenonoxim kein, Kupfersalz", es entsteht wie beim Acetoxim nur eine in Chlf. 1. Anlagerungsverb., die jedoch in reiner Form nicht mehr isolierbar war. Diese nur schwache Anlagerungsfahigkeit des Acetophenonoxims an Metallsalze steht in guter Übereinstimmung mit den ster. Regelmäßigkeiten. Da nach MEISENHEIMER (C. 1926. I. 1992) dem Acetophenonoxim die syn-Form zukommt, kann die Addition nur in syn-Stellung zum Phenylrest erfolgen. — Benzophenonoxim gibt mit Kupferacetat eine sehr schwache Rk.; mit CuCl<sub>2</sub> vermag es eine Verb. CuCl<sub>2</sub>, 1 Oxim zu bilden. Im ganzen ist die Anlagerungsfähigkeit der Ketoxime wesentlich schwacher als die der Aldoxime.

Versuche. Kobaltchlorid u. Acetoxim in Chlf., Äthylenbromid oder Ä. ergibt eine schöne kornblumenblaue Lsg., aus der jedoch keine einheitliche Substanz isoliert werden konnte. Das durch Eindunsten u. Extraktion mit Ä. erhaltene blaue Pulver stellt eine Anlagerungsverb. der Zus. CoCl<sub>2</sub>, ½—1 Mol. Oxim dar, dieselbe ist sehr labil u. gibt das Oxim schon im Vakuum ab. Aus der Änderung des Gefrierpunktes, die die Oximlsg. in Äthylenbromid auf Zusatz von CoCl<sub>2</sub> erfährt, wird in der Lsg. eine Verb. CoCl<sub>2</sub>, 2 Acetoxim angenommen. — Kobaltbromid u. Acetoxim lieferten krystellisierte Prodd. mit ca. 2 Moll. Oxim. — Kobaltbromid u. Acetoxim lieferten krystellisierte Prodd. mit ca. 2 Moll. Oxim. — Kobaltjodid, 2 Acetoxim, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C: N·OH, CoJ<sub>2</sub> + ½ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, glänzende, dunkelgrüne Prismen aus Aceton, W. bewirkt sofortige Zers. — Co[J, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C: N·O]<sub>2</sub>, dunkelblaue Krystalle aus A., W. zers. rasch zu einem braunen Pulver. — Nickeljodid u. Acetoxim ergab braune Pulver, die auf 1 Mol. NiJ<sub>2</sub> 2—3 Moll. Oxim enthalten. — Kupferhalogenid u. Acetoxim liefert in alkoh. Lsg. unter Red. CuX, 2 Acetoxim, farblose Tafeln. Aus der Änderung des Gefrierpunkts einer Lsg. von Acetoxim in Athylenbromid nach Zusatz von Kupfer(II)-halogenid konnte geschlossen werden, daß auch Anlagerung ohne Red. möglich ist. — Kupferchlorid, 1 Acetoxim, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C: N·OH, CuCl<sub>2</sub>, aus gleichen Teilen der wasserfreien Komponenten, grünlichgelbe Nādelchen, etwas hygroskop., unzers. l. in indifferenten Lösungsmm. — Kupferacetat, Acetoxim, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C: N·OH, Cu(CH<sub>3</sub>·CO·O)<sub>2</sub>, smaragdgrüne Krystalle. — Kupferchlorid u. Acetophenonoxim lieferte gelbgrüne Nadeln, die aus einem Gemenge von Additionsprodd. mit 1 u. 2 Moll. Oxim bestehen. — Kupferchlorid, Benzophenonoxim, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C: N·OH, CuCl<sub>2</sub>, hellbraune Nādelchen. — Kupferchlorid, Benzophenonoxim in den betreffenden aromat. Oximen keine Verbb. — Kupferacetat lieferte mit Acetophenon- u. Benzophenonoxim in Chlf. oder Bzl. tiefgrüne Lsgg.; definierte Verbb. konnten nicht erhalten werden. — Kupf

der Verb. die Konst.  $\operatorname{Cu}[(\operatorname{CH}_3)_2\operatorname{C}\colon\operatorname{N}\cdot\operatorname{O}]_2+^1/_2-1$  Mol. Krystall-A. Die anomalen Löslichkeitsverhältnisse sprechen indessen für eine komplizierte, in sieh komplexe Konst. — Unter den gleichen Bedingungen ergab CoCl<sub>2</sub> überhaupt keine definierte Substanz, NiCl<sub>2</sub> dagegen bereits bas. Oximsalze, hellgrünes ehlorfreies Pulver, das auf 1 Atom Ni nur ca.  $1^1/_2$  Oximreste enthält. — Inwieweit bei anderen Ketoximen Salzbidg, u. Anlagerungstendenz ausgeprägt sind, hängt von der Natur der Substituenten am Oximkohlenstoff ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60** [1927]. 2310—17. Heidelberg.) HILLG.

Walter H. Hartung und Homer Adkins, Affinität, Reaktionsfähigkeit und Struktur bei der Acetalbildung. II. (I. vgl. ADKINS u. ADAMS, C. 1925. II. 1277.) Vff. setzten die Arbeiten über die Beziehung zwischen der Struktur der verschiedenen Alkohole u. Aldehyde u. der Geschwindigkeit u. dem Umfang der reversiblen Rk .:  $RCHO + 2 R'OH \Rightarrow RCH(OR')_2 + H_2O$  fort. Bestimmt wurden die Gleichgewichtskonstst. der Rk. von A. mit Aminoacetaldehyd, Bromacetaldehyd, Cyanacetaldehyd, Iminoacetaldehyd, β-Chlorpropionaldehyd, Glykolaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Heptaldehyd, Propionaldehyd, Acetaldehyd, Butyraldehyd u. Zimtaldehyd. Es ist oft angenommen worden, daß der Einfluß eines gegebenen Substituenten auf den Gleichgewichtspunkt qualitativ, wenn nicht quantitativ konstant ist. Hiernach wären bestimmte Gruppen "positiv", andere "negativ". Es ergab sich aber, daß dies nicht der Fall ist. Eine Methylgruppe kann in einem Falle die Affinität erhöhen u. sie im anderen Falle für den gleichen Rk.-Typus erniedrigen. Eine Methylgruppe kann "negativer" als eine Phenylgruppe sein, ein Brom "positiver" als ein Wasserstoff u. ein Hydroxyl "negativer" als ein Brom. Dieses Ergebnis war zu erwarten, wenn der Einfluß einer Gruppe auf die Erniedrigung oder Erhöhung der Affinität als das Ergebnis einer Verschiebung der Elektronenstruktur betrachtet wird. Die Vers.-Ergebnisse lassen erkennen, daß aliphat. Aldehyde mit n. Kette in der Reihe der Aldehyde nahe beieinander u. sehr hoch stehen, während der Isobutyraldehyd mit verzweigter Kette wesentlich niedriger steht. Das Hydrochlorid des Aminoacetaldehyds zeigt einen höheren Affinitätswert als zu erwarten war. Bromacetaldehyd u. Cyanacetaldehyd sind prakt. gleich, zeigen aber eine etwas größere Affinität als Acetaldehyd. Glykolaldehyd andererseits läßt im Vergleich mit Acetaldehyd eine deutlich niedrigere Affinität erkennen. Während weiterhin ein Halogen in a-Stellung des Acctaldehyds ,, positiv" ist, gilt dies nicht bei β-halogenisiertem Propionaldehyd, denn β-Chlorpropionaldehyd zeigt deutlich geringere Affinität als Propionaldehyd. Bei 2,3-ungesätt. Aldehyden ist die Affinität wesentlich geringer als bei den gesätt. Aldehyden. Acrolein sinkt beinahe zum Niveau des Benzaldehyds herab u. wenn Wasserstoff in  $\beta$ -Stellung des Acroleins durch Methyl oder Phenyl ersetzt wird, so ist ein weiteres Sinken der Affinität bemerkbar; das Alkyl hat dabei einen größeren Einfluß als die Arylgruppe. Daß die Phenylgruppe eine solche Wrkg. ausübt, erscheint nicht überraschend, sofern man die relative Stellung von Acetaldehyd u. Benzaldehyd in der Reihe der Aldehyde vergleicht. Der Affinitätswert des Crotonaldehyds deutet darauf hin, daß der Einfluß einer Methylgruppe in einem ungesätt. Aldehyd von dem in einem gesatt. wesentlich verschieden ist.

Versuche. Die Åthylacetale des Propion-, Butyr- u. Heptaldehyds wurden nach der Methode von Nissen hergestellt. — Bromacetaldehyddiäthylacetal. Durch Bromieren von Diāthylacetal (+CaCO<sub>3</sub>). Kp.<sub>3</sub> 48—49°, d<sub>25</sub> = 1,28. Fārbt sich beim Stchen an der Luft; wirkt trānenreizend. — Cyanacetaldehyddiāthylacetal. Aus vorst. Verb. u. KCN nach Wohl (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1952 [1906]). Kp.<sub>5</sub> 55 bis 57°, d<sub>24</sub> = 1,255. — Glykolaldehyddiāthylacetal. Aus dem Bromacetal u. KOH in A.; Kp.<sub>8</sub> 57—58°, d<sub>24</sub> = 0,888. — Aminoacetaldehyddiāthylacetal. Aus dem Bromacetal u. alkoh. Ammoniak unter Druck. Kp.<sub>5</sub> 52—53°, d<sub>25</sub> = 0,9161. Daneben entsteht Diacetalamin, HN(CH<sub>2</sub>CH[OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>3</sub> 127—130°, d<sub>25</sub> = 0,9541. — B-Chlorpropionaldehyddiāthylacetal, Kp.<sub>3-4</sub> 47—50°, d<sub>25</sub> = 0,983. — Crotonaldehyddiāthylacetal. Darst. aus β-Chlorbutyraldehyddiāthylacetal (Kp.<sub>40-45</sub> 70—90°). Kp.<sub>2.5</sub> 33 bis 34°, Kp.<sub>740</sub> 146—148°, d<sub>25</sub> = 0,846. — Die Konzz. des Acet., Hept-, Butyr-, Propion-, Zimt- u. Crotonaldehyds beim Gleichgewichtspunkt wurden nach der früher beschriebenen Modifikation der Methode von SEYEWITZ-BARDIN bestimmt. Diese Methode kann aber nicht zur Best. von Acrolein, Glykol-, Cyanacet-, Bromacet-β-Chlorpropion-, Amino- u. Iminoacetaldehyd verwendet werden. Die Menge dieser Aldehyde in Ggw. ihrer Acetale wurde schließlich aus der colorimetr. Best. des im Gleichgewichtsgemisch enthaltenen W. mit Co-Chlorür errechnet. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2517—24. Madison, Wisconsin, Univ.)

Lauder W. Jones und J. Philip Mason, Die Umlagerung der Saureazide und Hydroxamsäuren geometrischer Isomerer. (Vgl. Jones u. Wallis, C. 1926. I. 2575.) Vff. verwendeten 2 Paare eis-trans-Isomerer für ihre Unterss., nämlich Zimtsäure u. allo-Zimtsäure, sowie Croton- u. Isocrotonsäure. Lagern sich die Azide dieser Isomerenpaare um, so müßten 2 verschiedene Isocyanate in jedem Falle entstehen, die bei weiterer Einw. von Ammoniak 2 Paare von raumisomeren monosubstituierten Harnstoffen liefern müßten.

Dies gilt aber nur, wenn das Styryl- bzw. Isoallylradikal bestehen bleibt. Wandelt sich aber die "labile" Konfiguration dieser Radikale in die "stabile" um, so würde in jedem Falle nur 1 Isocyanat u. somit nur 1 Harnstoff aus jedem Paar der isomeren Azide entstehen. Die Verss. ergaben, daß nur 1 Monostyryl- bzw. Monoisoallylharnstoff erhalten werden konnte. Während der Umlagerung nehmen also die labilen Radikale die stabilere Konfiguration an, da es nicht wahrscheinlich ist, daß die Einw. von Ammoniak bei 0° auf die Isocyanate eine Umwandlung der Radikale von eis in trans verursacht. Weiterhin wurde das K-Salz des Benzoylesters der Zimthydroxamsäure  $C_8H_5CH = CH \cdot CO \cdot NKO \cdot COC_8H_5$  in wss. Isg. zum Zwecke der Umlagerung erhitzt. Bei Rkk. dieser Art werden die zuerst auftretenden Isocyanate gewöhnlich hydrolysiert u. symm. disubstituierte Harnstoffe erhalten. Im vorliegenden Falle wurde aber kein symm. Distyrylharnstoff isoliert, während sich das Azid der Zimtsäure unter diesen Bedingungen n. verhielt. Bei der Hydroxamsäure erhielten die Vff. eine farblose Verb. vom F. 152°; der Stickstoffgeh. entsprach der Zimthydroxamsäure, jedoch waren beide Verbb. vollständig verschieden. Die erhaltene Verb. ist selbst im h. Alkali nicht l., so daß ein Isoxazolon nicht vorliegen kann. Eine Identifizierung gelang noch nicht. Wird das K-Salz des Benzoylesters der Zimthydroxamsäure in h. A. gel., so verhalt es sich n. Beim Zufügen von A. zum gebildeten Isocyanat entsteht Styrylurethan:

 $\begin{array}{l} C_6H_5CH = CH \cdot CO \cdot NK \cdot OCOC_6H_5 = C_6H_5CH - CHN - C - O + KOCOC_6H_5; \\ C_8H_5CH - CH \cdot N - C - O + HOC_2H_5 = C_6H_5CH - CH - NH \cdot COOC_2H_5. \end{array}$ 

Versuche. Zimtsäureazid. Darst. aus Na-Azid in A. u. Cinnamylchlorid. F. 86°. — Styrylisocyanat, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>CH—CHN—C—O. Aus vorst. Verb. durch Erhitzen in Bzl. Kp.<sub>12</sub> 107°. — symm. Distyrylharnstoff, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH—CHNH)<sub>2</sub>CO. Darst. aus dem Isocyanat durch Erhitzen mit W. (50°). F. 214° aus verd. A. Die Verb. entsteht auch beim Erhitzen des Zimtsäureazids mit W. — Monostyrylharnstoff. Beim Erhitzen von Zimtsäureazid in Bzl. u. Einleiten von NH<sub>3</sub> in die Lsg, des Isocyanats in Ā. F. 143° aus verd. A. — Allozimtsäureazid. Allozimtsäure (F. 67°) wurde mit Thionylchlorid in Ā. bei 0° in Allozimtsäurechlorid verwandelt u. dieses mit Na-Azid behandelt. Das Säurechlorid kann nicht ohne Umlagerung in das Zimtsäurechlorid destilliert werden. Die äth. Lsg. des Isocyanats liefert bei der Einw. von NH<sub>3</sub> Monostyrylharnstoff (F. 142°). — Crotonsäureazid. Darst. aus Crotonylchlorid (Kp. 124°) u. Na-Azid in Ä. — Monoisoallylharnstoff, CH<sub>3</sub>CH—CHNHCONH<sub>2</sub>. Darst. aus dem Azid durch Erhitzen u. Behandeln des gebildeten Isocyanats in Ä. mit NH<sub>3</sub>. Weiße Krystalle, F. 122°. — Isocrotonsäureazid. Aus Isocrotonsäurechlorid u. Na-Azid in Ä. Wurde das gebildete Isocyanat mit NH<sub>3</sub> behandelt, so bildete sich Monoisoallylharnstoff (F. 122°). — Zimthydroxamsäure. Zimtsäure wurde mit Thionylehlorid in Zimtsäurechlorid (Kp.<sub>2</sub> 101°) übergeführt, u. dieses in Bzl. mit Hydroxylamin behandelt. F. 119,5°. Liefert bei der Benzoylierung nach Heidelberger u. Jacobs den Benzoesäurester der Zimthydroxamsäure in weißen Krystallen vom F. 156,5°, der in Aceton mit K-Methylat das K-Salz oder mit Na-Methylat das Na-Salz leifert. Beim Erhitzen des K-Salzes mit W. entsteht eine weiße Verb. vom F. 152° aus h. Bzl. Dieselbe Verb. wurde erhalten, wenn Dizimthydroxamsäure mit einer aquivalenten Menge von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in W. behandelt wurde. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2528—36. Princeton, New Jersey, Univ.)

John William Baker und Alfred Eccles, Die Natur der alternierenden Wirkung in Kohlenstoffketten. XXI. Die Direktionswirkung der Gruppen — CH<sub>2</sub>·CH(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, —CH: C(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, —C(COOCH<sub>3</sub>): CH<sub>2</sub> und —CH: CH·CH: C(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in aro-

matischer Substitution. (XX. vgl. C. 1927. II. 1946.) Untersucht wurde die Nitrierung des Benzylmalonsauremethylesters (I) u. Benzylidenmalonsauremethylesters (II). Jede Erklärung der meta-Substitution, welche auf einem Alternieren von einfachen u. doppelten Bindungen beruht, müßte bei II eine stärkere meta-Nitrierung verlangen, als bei I, da sich in II ein kontinuierliches konjugiertes System von der Polargruppe über den Kern hin erstreckt. Im Experiment wurde jedoch das Gegenteil gefunden, u. zwar I 8% u. II 3% an m-Deriv. Die Möglichkeit, daß die Doppelbindung selber als dominierende Elektronenquelle dient, wurde durch die Nitrierung von Atropasauremethylester (III) ausgeschlossen (ca. 5% m-Deriv.). Ferner wurde noch Cinnamylidenmalonester (IV) nitriert, da hier die Möglichkeit besteht, daß durch Valenztautomerie die cycl. Form V sich bildet, in welcher die Elektronenspannung über die α-δ-Partialvalenz übertragen werden kann, wodurch die Prozente m-Deriv. sich dem Beispiel I nähern müßten. Tatsächlich lag der Wert jedoch unter 1%.

Versuche. Aus Nitrobenzaldehyd u. Malonester p-Nitrobenzylidenmalon-sauremethylester,  $C_{12}H_{11}O_6N$ , aus A. F. 136—137°. m-Nitroester, F. 99—100°, u. o-Nitroester, F. 65—66°. Aus der freien Säure durch Verestern o-Nitrobenzylmalon-sauremethylester,  $C_{12}H_{13}O_6N$ , hellgelbes Öl; als Zwischenprod. das m-Nitrobenzylmalonamid,  $C_{10}H_{11}O_4N_3$ , aus W., F. 203°, u. die m-Nitrobenzylmalonsaure,  $C_{10}H_9O_6N$ , aus W., F. 164° (Zers.). Als Nebenprod. Di-m-nitrobenzylmalonsauremethylester,  $C_{19}H_{18}O_8N_2$ , aus Bzl. F. 162—162,5°; p-Nitroester, F. 82,5—83,5°. Aus Nitrozimtaldehyd u. Malonester m-Nitrocinnamylidenmalonsauremethylester,  $C_{14}H_{13}O_6N$ , aus A. F. 125 bis 126°; o-Nitroester, aus Methylalkohol, F. 114°, u. p-Nitroester, aus Methylalkohol, F. 146—147°. Aus Tropasäure durch Umlagern in Atropasäure u. Umsetzen des Ag-Salzes Atropasäuremethylester,  $C_{10}H_{10}O_2$ ,  $K_{P.6}$  95—98°, polymerisiert sich beim Aufbewahren. Die Nitrierungen wurden mit HNO3 1,49 bei —10° bis —15° ausgeführt. Die Nitrierung des Atropasäuremethylesters lieferte hierbei p-Nitroatropasäuremethylester,  $C_{10}H_9O_4N$ , aus Methylalkohol, F. 110°. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2125 bis 2133. Leeds, Univ.)

Robert Robinson und Ahmad Zaki, 3-Oxycyclohexylacetolacton. Die Verb. wurde im Lauf von unvollendeten Verss. zur Darst. von Verbb. erhalten, die das gleiche Kohlenstoffgerust wie 3-Oxycyclohexylacetolacton (I), aber statt Hetero-O Hetero-N

CH<sub>2</sub>—CH—CH<sub>2</sub>

I CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CO

CH<sub>3</sub>—CH—O

CH<sub>4</sub>—CH—O

CH<sub>4</sub>—CH—O

CH<sub>2</sub>—CH—O

CH<sub>2</sub>—CH—O

CH<sub>2</sub>—CH—O

CH<sub>2</sub>—CH—O

CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—C

m-methoxyzimtsäure (PSCHORR, C. 1912. H. 1278) durch alkal. Verseifung zu m-Methoxyphenylbrenztraubensäure (F. 154—155° aus A.), Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in wss. NaOH zu m-Methoxyphenylessigsäure (F. 66—67° aus W.) u. Kochen mit HJ (D. 1,7). Krystalle aus Bzl., F. 129°. — Gibt bei der Hydrierung in Eg. bei Ggw. von Platinschwarz wenig 3-Oxycyclohexylacetolacton, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (I), Kp. 240—243°, unl. in W., wird durch NaOH gel., durch Säure wieder gefällt; als Hauptprod. entsteht Hexahydrophenylessigsäure, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, federförmige Aggregate, F. 30—31°.

 $\beta$ ,  $\delta$  - Dicarbāthoxy -  $\gamma$  - keto - pimelinsāurediāthylester,  $C_{17}H_{28}O_9 = C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ . Aus Acetondicarbonsāureester mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. Bromessigester. Kp.<sub>1</sub> 168—170° unter großen Verlusten. Gibt mit sd.

verd.  $H_2SO_4$  Acetondiessigsäure,  $C_7H_{10}O_5$ , F.  $142-143^{\circ}$ . —  $\alpha,\beta,\beta'$ -Tricarbäthoxyisobutyrylbernsteinsäurediäthylester,  $C_{21}H_{32}O_{11}$  (II). Aus dem vorgenannten Ester mit  $NaOC_2H_5$  u. Bromessigester. Kp. 189-191°. Die bei der Hydrolyse erhaltene Saure krystallisierte nicht. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2411—13.) OSTERTAG.

Robert Robinson und Ahmad Zaki, Beispiele für schwache Aktivierung einiger ausgedehnter konjugierter Systeme durch doppelt gebundenen Sauerstoff. Einige theoret. Erörterungen von Baker u. Wilson (C. 1927. II. 48) über die Nitrierung von in der Seitenkette nitrosubstituierten Benzolderivv. beruhen auf unrichtigen Voraussetzungen. — Nach Ansicht der Vff. beruht die o,p-Substitution bei der Zimtsaure u. ähnlichen Verbb. auf einer "butadienartigen" Gruppierung nach I; die "erotonoide"

konjugierte Polarisation nach II liegt in einem Teil der Moll. sieher vor, kann aber infolge geringer Rk.-Geschwindigkeit nicht zu m-Substitution führen; ahnliche Betrachtungen lassen sich für Phenylnitromethan u. ω-Nitrostyrol anstellen. Die Aktivierung eines Systems aus —C:O, NO<sub>2</sub>, einer aromat. Gruppe u. einer CH: CH-Gruppe ist immer schwach; Vff. prüften dies an einigen Beispielen nach. — o-Chlorbenzaldehyd u. o-Chlorbenzoesaure zeigen das Verh. von o- u. p-Chlornitrobenzol, deren Cl durch Anionen ersetzbar ist; dagegen reagieren Phenyl-2-chlorstyrylketon, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl·CH: CH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> u. o-Chlorbenzalcyanessigester, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl·CH: C(CN)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> mit Harnstoff, A. u. Cu-Pulver bei 200° oder mit sd. Anilin u. Cu-Pulver nicht unter Bldg. von Chinolinderivv. 2-o-Chlorbenzal-1,3-diketohydrinden läßt sich nur in sehr geringer Menge in Ketoindenochinolin (NOELTING u. BLUM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2470 [1901]) überführen. — 2'-Chlor-2,4-dinitrostilben wirkt (im Gegensatz zu 2,4-Dinitrochlorbenzol) nicht auf p-Toluidin, alkoh. NH<sub>2</sub> oder Piperidin ein, 2,4-Dinitro-2'-methoxystilben wird (im Gegensatz zu 2,4-Dinitroanisol) durch Alkali nicht verseift. 6-Nitroisosafrol, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)·CH: CH·CH<sub>3</sub> (III) kondensiert sich (im Gegensatz zu

6-Nitrohomoveratrol) nicht mit Kotarnin.

2-o-Chlorbenzal-1,3-diketohydrinden, C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl. Aus o-Chlorbenzaldehyd u. Diketohydrinden bei 120°. Gelbe prismat. Nadeln aus A. F. 130—131°. 8,7 g geben mit Harnstoff, A. u. Cu-Pulver bei 240—250° nur 100 mg Ketoindenochinolin (F. 172 bis 173°). — 2'-Chlor-2,4-dinitrostilben, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl. Aus 2,4-Dinitrotoluol u. o-Chlorbenzaldehyd mit Piperidin bei Wasserbadtemp. Gelbe Nadeln. F. 174°. Meist wl. — 2,4-Dinitro-2'-methoxystilben, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Rötlichorange Nadeln aus Aceton. F. 176°. Wl. in organ. Mitteln mit gelber Farbe. — Bromdihydroisosafrol. Aus Safrol u. HBr. Kp.<sub>18</sub> 160°. Gibt mit Anilin Isosafrol. — 6-Nitroisosafrol, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N (III). Aus Bromdihydroisosafrol u. HNO<sub>3</sub> in Eg., das Rk.-Prod. wird mit KOH in A. gekocht. Gelbe Nadeln aus wss. Methanol. F. 88°. Ll. in organ. Mitteln mit gelber Farbe, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot. Gibt mit Bichromat 6-Nitropiperonal. Kondensation mit Athyloxalat gibt undefinierte Prodd. — 6-Aminoisosafrol, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Aus der Nitroverb. mit Sn u. HCl. Nadeln aus PAc. F. 68—69°. Ll. in organ. Mitteln, gibt nach Diazotieren mit β-Naphthol ein karminrotes Azoderiv. HCl-Salz. Nadeln aus W. — 6-Acetaminoisosafrol. Nadeln aus A. F. 206°. Gibt ein öliges Dibromid, welches mit alkoh. KOH in 5,6-Methylendioxy-2-methylindol übergeht. — Nitrierung von Benzalcyanessigester mit KNO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei —5 bis —10° liefert (nach M. Murray) nur o- u. p-Nitroderiv. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2485—90. Manchester, Univ.)

John Read und George James Robertson, Untersuchungen in der Menthonreihe. V. d-Neoisomenthylamin. (IV. vgl. C. 1927. II. 1565.) Aus der nach WALLACH (LIEBIGS Ann. 300. 278 [1898]) ausgeführten Umsetzung von l-Menthon mit Ammoniumformiat konnte außer den bereits bekannten Prodd. das o-Oxybenzyliden-(Salicyliden)-Deriv. des d-Neoisomenthylamins isoliert werden, u. somit das letzte fehlende Glied der Reihe I—IV verifiziert werden. Das linksdrehende Salicylidenderiv. gibt verseift ein schwach rechtsdrehendes Neoisomenthylamin, ebenso dreht das Hydrochlorid nach rechts. Alle anderen Derivv. sind linksdrehend. An Hand der Drehung der freien Base bezeichnen Vff. diese als d-Neoisomenthylamin. Auffallend ist, daß die Umkehrung der Asymmetrie des 3-C-Atoms stets mit einer Anderung des Vorzeichens der Drehung verbunden ist. Ferner ist folgende Tatsache bemerkenswert: Im Falle der Acetyl- u. Formylderivv. ist die Summe der Drehungen von I u. IV prakt. gleich u. im Vorzeichen umgekehrt

wie die Summe II + III; ahnlich verhalten sich die Summen I + III u. II + IV, sowie I+II u. III+IV (vgl. die Zahlen im Original). Die Einw. von HNO $_2$  auf die d-Neo-u. Neoisomenthylamine liefert neben anderen Prodd. geringe Mengen l-Menthol u. d-Isomenthol, was Vff. auf eine Waldensche Umkehrung zurückführen; die Entstehung eines partiell racemisierten d- $\Delta^3$ -Menthens als Hauptprod. ist verständlich, da die intermediar entstehenden Alkohole ein H-Atom u. eine Hydroxylgruppe in cis-Stellung haben u. dehydriert werden. Ferner verdient die Phototropie der Salicylidenderivv. des Menthylamins u. Isomenthylamins erwähnt zu werden, während die entsprechenden Verbb. des Neo- u. Neoisomenthylamins nicht phototrop sind.

 $H_3$   $\stackrel{1}{\longrightarrow} H$   $CH_3$   $\stackrel{1}{\longrightarrow} H$   $CH_3$   $\stackrel{1}{\longrightarrow} H$   $CH_3$   $\stackrel{1}{\longrightarrow} H$  H H H-NH.  $H - C_3H_7$   $H - C_3H_7$   $C_3H_7 - H$   $C_4H_7 - H$ I l(d)- II d(l)-Neo- III d(l)-Iso- Menthylamin menthylamin menthylamin menthylamin

Versuche. Das nach WALLACH (l. c.) aus l-Menthon u. NH4-Formiat resultierende Öl liefert neben Menthon u. Formyl-d-neomenthylamid einen Sirup, welcher verseift ein Gemisch von Menthylaminhydrochloriden gibt. Aus diesem laßt sich Salicyliden-d-neoisomenthylamin,  $C_{17}H_{25}ON$ , isolieren, aus PAe. u. A. gelbe Nadeln vom F. 99—100°, in Chlf. [ $\alpha$ ]p<sup>15</sup> = —17,9°; durch Verseifung d-Ncoisomenthylaminhydrochlorid,  $C_{10}H_{21}N$ , HCl, kein F. bis 250°, in W. [ $\alpha$ ]p<sup>15</sup> = +20,9°; freies d-Neoisomenthylchlorid,  $C_{10}H_{21}N$ , HCl, kein F. bis 250°, in W.  $[\alpha]_D^{15} = +20,9^\circ$ ; treies a-treoisomenthylamin, in Chlf.  $[\alpha]_D^{15} = +9,0^\circ$ ; Formylderiv., in Chlf.  $[\alpha]_D^{15} = -3,9^\circ$ ; Acetylderiv., aus PAc. F. 99–100°, Sintern bei 87°, in Chlf.  $[\alpha]_D^{15} = -2,6^\circ$ ; Benzoylderiv., aus A. F. 151°, in Chlf.  $[\alpha]_D^{15} = -10,4^\circ$ ;  $\beta$ -Naphthalinsulfoderiv., aus A. F. 120°, in Chlf.  $[\alpha]_D^{15} = -10,7^\circ$ ; Benzylidenderiv., aus Methylalkohol, F. 68–69°, in Chlf.  $[\alpha]_D^{15} = -34,2^\circ$ ; d-Neoisomenthylcarbamid, aus A.-PAc. F. 115–116°, in Chlf.  $[\alpha]_D^{15} = -3,1^\circ$ ; Phenylcarbamid, F. 149–150°, in Chlf.  $[\alpha]_D^{15} = -12,1^\circ$ ; Phenylthiocarbamid, aus A.-PAc. F. 99°, in Chlf.  $[\alpha]_D^{15} = -6,7^\circ$ . (Journ. chem. Soc.. London 1927, 2168–74. St. Andrews Univ.)

Tetsusaku Ikeda, Über die katalytische Wirkung von reduziertem Kupfer auf Isoborneol. Dampfe von Isoborneol (10-15 g pro Stde.) wurden bei Atmosphärendruck im CO.-Strom über auf verschiedene Tempp. erhitztes reduziertes Cu geleitet, der gebildete H gemessen u. das Rk.-Prod. fraktioniert dest. Bei 135-140° wurden Camphen (Hauptprod.),  $10-15^{\circ}/_{0}$  Campher u. die letzterem entsprechende Menge H, bei 170° neben Camphen nur sehr wenig Campher, bei 210—220° ausschließlich Camphen erhalten. Bei 350—360° entstanden außer Camphen noch andere Terpene u. höher sd. Prodd., wahrscheinlich Polymerisationsprodd. des Camphens. Verss. unter 3-4 mm bei 190—200 u. 270—280° zeigten, daß Isoborneol unter vermindertem Druck von Cu nur sehr schwach angegriffen wird. Es bildete sich nur ein wenig Campher. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 7 [1927]. 1—5.)

LINDENBAUM.

Tetsusaku Ikeda, Ein neues Verfahren für die Synthese des Camphers. Dasselbe

wird durch folgendes Schema wiedergegeben:

Pinenhydrochlorid 

Bornyl-MgCl 

Camphancarbonsaure 

Camphancarbonsaure (Hydropinencarbonsaure). Pinenhydrochlorid mit Mg in Ä. in Ggw. von etwas C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br umsetzen, schließlich kochen, nach Stehen über Nacht unter starker Kühlung CO<sub>2</sub> einleiten, krystallin. Prod. mit Eiswasser u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerlegen, ausathern, Saure der ath. Lsg. mit verd. KOH entziehen, flüchtige Prodd. mit Dampf entfernen, mit Säure fallen. Ausbeute 50%. Nadeln aus 25% ig. A., F. 80%,  $[\alpha]_D^{20} = -1,61^{\circ}$  in A. — Die Saure selbst ist beständig gegen Ozon, aber ihre Alkalisalze werden ziemlich leicht oxydiert. Es wurde ein ca. 5,5% Ozon enthaltender O benutzt. In neutralen Lsgg. der Alkalisalze beginnt die Bldg. von Campher erst bei 80—85%, aber z. B. in einer 10% ig. Lsg. des K-Salzes in 3-n. KOH bzw. des Na-Salzes in n. NaOH schon bei 50—60%. Die Bldg. des Camphers wird durch die Ggw. gewisser Metallhydroxyde stark gefördert. Besonders wirksam sind Mn-Borat u. FeSO4, etwas weniger Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> u. Cc(OH)<sub>3</sub>. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, da der Campher sublimiert u. mit dem O-Strom fortgerissen wird. Es bilden sich außerdem mehrbas.,

in W. l. Sauren. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 7 [1927]. 6—11.) LB.

Tetsusaku Ikeda und Yasuji Fujita, Über die Oxydation des Isobornylacetats
mit Ozon. Läßt man auf Isobornylacetat (Kp.<sub>15</sub> 106—107°, D.<sup>30</sup>4 0.9733, n<sub>D</sub><sup>30</sup> =
1,45770, [α]<sub>D</sub><sup>28</sup> = +1,74° in A.) in Eg. oder Aceton 2 Moll. O<sub>3</sub> bei Tempp. bis zu

100° einwirken, so erfolgt keine merkliche Oxydation. Nur wurde beobachtet, daß das aus der Acetonlsg, durch Eingießen in W. usw. zurückgewonnene Prod. nach Zus. u. chem. Eigg. mit Isobornylacetat zwar völlig ident. war u. bei der Verseifung auch Isoborneol lieferte, aber einen viel höheren Kp. besaß. Konstanten: Kp. 153 bis 154°, D. 3°, 0,97281,  $n_D^{30} = 1,45780$ , [\alpha]  $n_D^{10} = +1,41°$  in A. — Die Oxydation des Isobornylacetats gelang mit 4 Moll. O3 in Eg. bei 60°. Lsg. in W. gegossen, ausgeathert, nach Trocknen über Na2SO4 im Vakuum fraktioniert, wobei zuerst viel unverändertes Material überging. Aus den hoheren Fraktionen wurde ein neues Ketoisobornylacetat, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, isoliert, viscose Fl., Kp.<sub>10</sub> 150-155°, Kp.<sub>758</sub> 258° (schwache Zers.), D.<sup>20</sup>, 1,0657, n<sub>D</sub><sup>-0</sup> = 1,47131. Semicarbazon, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Prismen aus Toluol, F. 187°, Il. außer in PAL. — Wahrend das Acetat selbst bei Verseifung mit NaOCH, kein definiertes Prod. lieferte, konnte das Semicarbazon mit h. Sodalsg. glatt verseift werden zum Ketoisoborneolsemicarbazon, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Prismen aus W., F. 227—228° (Zers.) bei Eintauchen in Bad von 170°, l. in h. W., A., Accton, Eg., sonst unl. — Diese neuen Verbb, sind verschieden von den von BREDT u. GOEB (C. 1921. III. 471) beschriebenen u. natürlich auch von den Derivv. der sogen. Oxycampher. Die Stellung des CO wurde nicht bestimmt. - Aus dem Rückstand obiger Vakuumdest. wurde in kleiner Menge ein 2. Semicarbazon gewonnen, Prismen aus Bzl., F. 197—198°, Il., sublimierbar. Konnte nicht verseift werden. Scheint mit dem oben beschrichenen isomer zu sein. — Isobornylacetat wurde auch in Aceton + etwas  $H_2SO_4$  bei  $20^\circ$  ozonisiert. Verbraucht ca. 5 Moll.  $O_3$ . Trotzdem wurde die meiste Substanz unverändert zurückgewonnen. Außerdem wurde wenig viscose Fl. von Kp. 135-140° erhalten, unl. in A., kein Semicarbazon bildend, wahrscheinlich ein Kondensationsprod. (Scient, Papers Inst. physical, chem. Res. 7 [1927]. 12-20. Tokio.)

Alfred Wagner, Anthranilester. Vf. teilt mit, daß er den von Verley (C. 1927. II. 1261) als "neu dargestellt" beschriebenen Anthranilsäuregeranylester bereits vor Jahren in guter Ausbeute gewonnen hat. Ferner wurden dargestellt: Anthranilsäureterpineolester, Geruch nach Maiglöckehen, u. Anthranilsäuregeranylester mit Anthranilsäuremethylester. Durch Verkupplung dieser beiden, sowie einiger noch nicht genannter Ester mit Nitroprodd. konnten hervorragend riechende Ester erhalten werden. (Chem.-Ztg. 51 [1927]. 855. Pesterzsébet, Ungarn.)

Arthur Lapworth, Richard Helmuth Fred Manske und Edwin Brew Robinson, Bildung und Zersetzung von Ketocyanhydrinen unter besonderer Berücksichtigung von kürzlich als solche bezeichneten Verbindungen. Houben u. Pfankuch (C. 1927. I. 1830) haben Cyanhydrine des Camphers u. Menthons beschrieben. Vff. weisen hingegen nach, daß wahres Menthoncyanhydrin, d. h. das Gemisch der Isomeren, welches durch Addition von HCN an gewöhnliches Menthon bei Ggw. von Tripropylamin als Katalysator entsteht, in alkal. Lsg. sich reversibel leicht sowohl bildet wie auch zersetzt, u. daß die genannten Autoren mit großer Wahrscheinlichkeit eine andere Verb. unter den Händen gehabt haben. Auch die Existenz des Camphercyanhydrins zweifeln Vff. an, da die Angaben von Houben u. Pfankuch sich mit dem Verh. der bekannten Ketoneyanhydrine nicht in Einklang bringen lassen. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2052—56. Manchester, Univ.)

Wilhelm Treibs und Harry Schmidt, Zur katalytischen Dehydrierung hydroaromatischer Verbindungen. Es werden einige Oxy- u. Oxoderivv. der Terpengruppe einer katalyt. Dehydrierung unter Verwendung von Cu- u. Ni-Katalysatoren bei 200 u. 280° unterworfen. Da diese Katalysatoren bei genannten Tempp. noch hydrierende Eigg. haben, entstehen auch hydrierte Körper u. zwar in einer Menge, die von der Konz. des gebildeten H abhängig ist. Bei ungesätt. Oxy- u. Oxoverbb. tritt die Dehydrierung leichter u. bei niedrigerer Temp. ein, als bei den entsprechenden gesätt. Verbb.; so kann Piperiton bereits bei 200° in Thymol + Menthon überführt werden, während sich Menthon oder Thujon bei dieser Temp. kaum verändern. Bei den ungesätt. hydroaromat. Alkoholen bildet sich als Hauptprod. meist das gesätt. Keton; aus Sabinol entsteht bei 280° fast quantitativ Thujon. Aus Menthol oder Neomenthol erhält man hauptsächlich Menthon + Thymol in einem Verhältnis, das von der Vers. Temp. abhängig ist u. bei deren Erhöhung zugunsten des Benzolderiv. verschoben wird. Aus Geraniol wird im Gegensatz zu BOUVEAULT (Bull. Soc. chim. France [4] 3. 119 [1908]) lediglich Citronellal erhalten; auch aus Citronellol entsteht unter H-Abspaltung Citronellal. Die Dehydrierung ungesätt. Terpen-KW-stoffe führt zu einem Gemisch von Benzol-KW-stoff u. vollkommen hydriertem KW-stoff.

Versuche. Die zu untersuchenden Verbb, werden in Dampfform durch ein auf 280° erhitztes, mit Cu- oder Ni-Katalysator gefulltes Rohr geleitet, oder in einem Autoklaven mit Ruhrvorr, auf 2000 erhitzt. - Piperiton liefert bei 2800 in Ggw. von Ni ein Öl (mit 45%) Phenolgehalt), das aus Thymol u. Menthon besteht. — Pulegon ergibt bei 280° mit Cu u. Ni sowie bei 200° mit Ni ein Gemenge von 40°/0 unverändertem Ausgangsmaterial neben je 30°/<sub>0</sub> Thymol u. Menthon. — Aus d-Isomenthon erhält man bei 280° mit Cu u. Ni ein Öl mit 18°/<sub>0</sub> Thymolgehalt, aus Tanaceton ein 15°/<sub>0</sub> Carvacrol u. etwas Carvolanaceton enthaltendes Öl. — Die Dehydrierung von Cyclohexanon mit Ni bei 280° führt zu 50°/0 Phenol. — Cyclohexanol gibt bei 280° mit Ni u. Cu ein Öl, das nach Entfernung von alkohol. u. phonol. Bestandteilen die Konstanten des Cyclohexanons zeigt. — Aus Isopulegol, l-Mentol u. d-Neomenthol entsteht bei der Dehydrierung mit Cu bei 280º Thymol, l-Menthon u. d-Isomenthon; aus Dihydrocarveol mit Ni bei 280°: 32°/<sub>0</sub> Carvacrol u. Tetrahydrocarvon, — mit Cu im CO<sub>2</sub>-Strom: 55°/<sub>0</sub> Carvacrol; aus Carveol nit Cu bei 280°: Tetrahydrocarvon; aus Sabinol mit Cu oder Ni bei 280°: Thujon (vermutlich ein Gemisch der α- u. β-Verb.) neben wenig Carvotanaceton; aus Pinocarreol mit Cu bei 280°: Pinocamphon; Citronellol u. Geraniol liefern mit Cu bei 280º Citronellal. — Bei der Dest. von Limonen oder von α-Phellandren über Ni bei 280° entsteht Cymol u. Menthan, wahrend aus α-Pinen ein Gemisch von Cymol u. Pinan erhalten wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2335-41. Zentrallab. der A.-G. Lignose.) W. WOLFF.

G. Bruni und E. Geiger, Neue Derivate des Kautschuks. (Vgl. C. 1927. II. 513.) Wie Nitrosobenzol reagieren auch einige seiner Homologen mit Kautschuk. Die bei ersterer Rk. entstehende Verb.  $C_{11}H_{11}ON$  vom Zers.-Punkt 135—140° ist ein Nitrom des Isokautschuks. Es kann auch erhalten werden, indem man auf den mit Pyridin verd. Milchsaft von Hevea brasiliensis eine Lsg. von Nitrosobenzol in Pyridin einwirken läßt. Mit freiem Phenylhydrazin entsteht aus diesem Kondensationsprod. unter Abscheidung von Phenylhydrazin entsteht aus diesem Kondensationsprod. unter Abscheidung von Phenylhydrazylamin ein Phenylhydrazon. Dieses ist das Deriv. eines Ketons, das das Carbonyl in der Kette des Kautschuks (Isokautschuk) enthält, u. für das Vff. den Namen "Cauccione = Kautschon" vorschlagen. — o-, m- u. p-Nitrotoluol liefern die entsprechenden Kondensationsprodd. [=  $C_5H_6$ :  $NO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ ]<sub>x</sub>. Die Nitrosophenole verhalten sich wie Chinonoxime u. reagieren nicht in der angegebenen Art. Nur das o-Nitrosoanisol, bei dem die tautomere Chinonoximform nicht möglich ist, ergibt die Verb. [=  $C_5H_6$ :  $NO \cdot C_6H_4 \cdot COH_3$ ]<sub>x</sub>. Aus dem Äthylester der o-Nitrosobenzoesaure (3 Moll.) (dargestellt nach CIAMICIAN u. SILBER) u. Kautschuk (1 Mol.) entsteht die Verb. [=  $C_5H_6$ :  $NO \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$ ]<sub>x</sub>. Die freie Säure ist wie alle diese Derivv. kolloidal u. löst sich in verd. Alkalien zu salzartigen Fill. — Nitron der Isogutapercha, aus Guttapercha u. Nitrosobenzol. Durch Bromierung entsteht das zugehörige Dibromid. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 5 [1927]. 823—28.) BENCK.

K. Ziegler und E. Boye, Zur Kenntnis des "dreiwertigen" Kohlensteffs. VI. Über p-Trinitro-triphenyl-methyl. (V. vgl. C. 1926. II. 1284.) Angeregt durch Beobachtungen Gombergs (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1639 [1904]) synthetisiert Vf. das 4,4',4"-Trinitro-triphenylmethyl u. findet, daß es ein Analogon des Pentaphenyl-cyclopentadienyls (I) (C. 1926. I. 917) ist. Die Herst. des Radikals gelang über die schon bekannte Na-Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2476 [1888]), welche nicht, wie Hantzsch u. Hein (C. 1919. I. 940) vermuteten, gegen einen Überschuß von Na-Athylat, sondern nur sehr luftempfindlich sind. Das Na-Salz ist seiner Reaktionsfägert nach dem Triphenylmethylnatrium ähnlich, doch ist die nitrierte Verb. reaktionsträger, u. es lassen sich nur mit agressiveren Reagentien, wie Luftsauerstoff, Halogenen, Triarylmethylbromiden, Umsetzungen verwirklichen. Überschüssiges Brom führt die Na-Verb. in Trinitrotriphenylbrommethan über. Dieses wiederum liefert mit der aquivalenten Menge der entsprechenden Na-Verb. das gesuchte Trinitrotriphenylmethyl:

[(NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>C]'Na' + Br·C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> = 2 [(NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>C—] + NaBr. Die Konst. wurde dadurch sichergestellt, daß die Bldg. eines, nach der von Hantzsch vorgeschlagenen konjugiert chinoiden Formulierung (II) des Na-Salzes möglichen, chinoiden Äthers (III) durch Rk. mit Triphenylbrommethan nicht erfolgte.

$$\begin{array}{c} C_0H_5 \\ C_0H_5 \\ C_0H_5 \end{array} \underbrace{\begin{array}{c} C_0H_5 \\ C_0H_5 \end{array}}_{C_0H_5} \\ \end{array} \underbrace{\begin{array}{c} (NO_2C_0H_4)_2C : \overbrace{11} >: N : \underset{O}{:}O_Na \\ \end{array}}_{NO_2 \cdot C_0H_4)_2C : \underbrace{\begin{array}{c} 111 \\ ONa \end{array}}_{O} : N \cdot O \cdot C(C_0H_5)_3 \end{array}$$

Versuche. 4,4',4"-Trinitro-triphenylmethyl-natrium, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>Na, auso ind Pyridin gel. Trinitrotriphenylmethan u. Na-Athylat in einer Stickstoffrohre. In der intentiv blauen Lsg. setzen sich prächtige, kupferglänzende Krystalle ab. Barch, Dekantieren u. Auffüllen mit absol. Ä. wird Pyridin u. überschüssiges Na-Athylat weggespült, dann das Na-Salz unter Stickstoff filtriert u. im Stickstoffstrom ge St. A trocknet. Zu Umsetzungen wird die äther. Suspension verwendet. - 4,4',4"-Trinitrotriphenylbromid, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>Br, aus der Na-Verb. u. Brom in CCl<sub>4</sub>. Schwach gelbliches Krystallpulver, Zers. bei 191°. Umkrystallisieren aus Xylol drückt den F. herunter, da die Substanz offenbar eine Dissoziation erleidet. Wenn man das Bromid in warmem Eg. löst u. etwas Zn-Staub zufügt, tritt sofort die Farbe des Parafuchsins auf. — 4,4',4''-Trinitro-triphenyl-methyl,  $C_{19}H_{12}O_6N_3$ . Die äther. Suspension des Trinitrotriphenylnatriums wird vom Äther befreit u. mit Pyridin versetzt; zu der schön blauen Lsg. gibt man Trinitrotriphenyl-brommethan in Pyridin u. schm. die Stickstoffröhre zu. Die Lsg. verfarbt sich, u. die grob krystallin. Na-Verb. geht über in die feineren, intensiv gefärbten Kryställchen des freien Radikals, die einen kupferroten Oberflächenschimmer zeigen, während das Pyridin durch Suspension der feinen Partikel des Radikals grün gefärbt ist. Das vorsichtig u. umständlich isolierte Radikal ist von sehr geringer Löslichkeit u. an der Luft einige Zeit haltbar. — In gleicher Weise, nur in benzol. Suspension, wird die Na-Verb. mit Triphenylmethylbromid umgesetzt. Aus dem ersten benzol. Filtrat bleibt ein Rückstand, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Chlf. u. Ä. als Triphenylmethylperoxyd (F. 186°) erwies. — Bei dem Vers., eine Ag-Verb. des Trinitro-triphenylmethyls herzustellen, trat Red. ein, u. es schied sich neben Ag das freie Radikal ab. (LIEBIGS Ann. 458 [1927]. 248—56. Frankfurt u. Heidelberg,

M. Gomberg und W. E. Bachmann, Die Reduktion von Benzophenon durch Magnesiumamalgam. (Vgl. C. 1927. I. 1451.) Entsprechend früheren Beobachtungen konnte Benzophenon auch bei neuerlichen Verss. mit Mg-Amalgam nicht reduziert werden. Hingegen trat Red. ein, wenn die Verb. bei Zimmertemp. mit einem einfachen Gemisch von Mg u. Hg in Berührung stand. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2666. Ann Arbor, Michigan, Univ.)

M. Gomberg und W. E. Bachmann, Die Reduktion des Benzils durch das bināre System, Magnesium + Magnesiumjodid (oder bromid). (Vgl. C. 1927. I. 1451.)

Benzil reagiert mit  $Mg + MgJ_2$  in der gleichen Weise wie die aromat. Ketone, doch verbleibt die neugebildete C—C-Bindung im ursprünglichen Mol., so daß ein ungesätt.

Glykolat (I) entsteht:

$$\begin{array}{c} C_{a}H_{b}C \equiv O \\ C_{a}H_{b}C \equiv O \end{array} + MgJ_{a} + Mg \ \longrightarrow \ \begin{vmatrix} C_{o}H_{g}C = OMgJ \\ C_{b}H_{b}C = OMgJ \end{vmatrix} \ \longrightarrow \ \begin{array}{c} C_{a}H_{b}C = OMgJ \\ C_{0}H_{b}C = OMgJ \end{vmatrix}$$

Die Rk. verläuft nach dieser Gleichung quantitativ. I konnte in fester, krystalliner Form isoliert werden u. lieferte bei der Hydrolyse II, das sich schnell in das beständige Tautomere III umlagert. Mit Benzoylchlorid reagiert I unter Bldg. von IV. Mit Acetylchlorid entsteht das entsprechende Diacetat. Mit Methyljodid u. Benzylchlorid trat keine Rk. ein, doch ergab die Einw. von Triphenylchlormethan Benzil u. Triphenylmethyl. Jod u. Brom liefert das hypothet. V, das bei der Hydrolyse Benzil ergibt. An der Luft wird von I Warme entwickelt. Eine Lsg. von I, die durchsiehtig u. schwach

gelb ist, wird durch Spuren Sauerstoff dunkelbraun u. undurchsichtig. Es wird pro Mol. I 1 Atom Sauerstoff aufgenommen. Das prim. Prod. ist wahrscheinlich VI; Zufügen von W. ergibt Benzil u. eine Verb., die Benzilsäure bei der Hydrolyse liefert u. die als Polymeres des Anhydrids der Säure (VII) aufgefaßt werden kann. Dieselbe Red. des Benzils kann auch durch andere Systeme als  ${\rm MgJ_2}+{\rm Mg}$  mit wechselnder Geschwindigkeit herbeigeführt werden, selbst wenn das Metall im Metallhalid nicht dasselbe ist.

Versuche. Red. von Benzil, mittels einer Lsg. von 0,04 Atom Jod u. einem Überschuß an Mg in 20 cem Ä. u. 40 cem Bzl. u. darauffolgendem Zusatz von Mg oder in analoger Weise mit MgBr<sub>2</sub> + Mg. Darst. des MgBr<sub>2</sub> aus HgBr<sub>2</sub> + Mg. — Brommagnesiumglykolat, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COMgBr=)<sub>2</sub>. Darst. in N<sub>2</sub>-Atmosphäre. Weiße Krystalle. Liefert bei der Zers. mit W. Benzoin. Analog verhält sich das Jodmagnesiumglykolat. Beide Verbb. liefern bei Einw. von O<sub>2</sub> u. Hydrolyse der Prodd. 43—739/<sub>0</sub> Benzil, 17 bis 32% Benzilsäure (in freiem Zustande oder als Polymeres) u. 5-16% Benzoesäure. Obgleich die Halogenmagnesiumglykolate in festem Zustande farblos sind u. nur leichtgelbe Lsgg. liefern, so entstehen beim Mischen mit Benzil tiefbraune Lsgg. Gleiche Färbungen treten bei der Red. des Benzils zum Glykolat auf. Unter gewissen Bedingungen erscheint aber hierbei eine grüne Färbung, deren Bldg. von A. begünstigt wird, wahrend Bzl. zu Rotfarbung führt. Ob es sich dabei um die Bldg. freier Radikale oder von Chinhydronverbb. handelt, bleibt unentschieden. - Stilbendioldiacetat (IV) aus dem Glykolat u. Acetylchlorid in A. u. Bzl., F. 117-118°. - Stilbendioldibenzoat (IV). Analog vorst. Verb. Krystalle, F. 157—158°. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2584-92. Ann Arbor [Mich.], Univ.) KINDSCHER.

G. H. Coleman und David Craig, Stickstofftrichlorid und ungesättigte Ketone. Die Rk. ungesätt. Ketone mit  $NCl_3$  findet in  $CCl_4$ -Lsg. unter Entw. großer Mengen  $N_2$  statt. Angewendet wurde Benzalacetophenon, das hierbei  $NH_4Cl$ , das Dichlorid des Benzalacetophenons u. I liefert. I gibt bei Einw. von konz. HCl II u. letztere Verb. bei der Red. mit Na-Amalgam III, dessen OH-Gruppe durch Acetylieren nachgewiesen werden konnte. Daß III kein Pinakon ist, wurde durch Best. des Mol.-Gew. festgestellt. III wurde auch durch Einw. von Na-Amalgam auf das Monoxim des Di-

benzoylmethans erhalten.

 $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot C_6H_5 + NCl_3 = C_6H_5 \cdot CH(NCl_2) \cdot CH(Cl) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (I) $\begin{array}{c} C_{\theta}H_{5}\cdot CH(NCl_{2})\cdot CH(Cl)\cdot CO\cdot C_{\theta}H_{5} + 2\,HCl = \\ 2\,Cl_{2} + C_{\theta}H_{5}\cdot CH(NH_{2})\cdot CH(Cl)\cdot CO\cdot C_{\theta}H_{5} \end{array}$ 

(II)

 $\begin{array}{c} C_{0}H_{5}\cdot CH(NH_{2})\cdot CH(Cl)\cdot CO\cdot C_{0}H_{5} + 4H \longrightarrow C_{8}H_{5}\cdot CH(NH_{2})\cdot CH_{2}\cdot CH(OH)\cdot C_{8}H_{5} \quad (III) \\ C_{8}H_{5}\cdot C(:NOH)\cdot CH_{2}\cdot CO\cdot C_{8}H_{5} + 6H \longrightarrow \end{array}$ 

Versuche. 1-Amino-2-chlor-1,3-diphenylpropanon-3-Hydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ONCl· HCl (II). Durch Zufügen einer Lsg. von NCl<sub>3</sub> in CCl<sub>4</sub> zu einer Lsg. Benzalacetophenon in CCl<sub>4</sub> bei 0°. Nach Stehen über Nacht wurde das Filtrat mit konz. HCl behandelt. F. 206—208° aus Methanol + Ä. — Benzoyl-1-amino-2-chlor-1,3-diphenylpropanon-3, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NCl. Durch Benzoylieren vorst. Verb.; F. 186—187° aus Bzl. — 1-Amino-1,3-diphenylpropanol-3 (III). Durch Red. von II oder Dibenzoylmethanoxim mit Na-Amalgam (+ HCl) in Methanol. F. 122—124° aus Bzl. Acetylierungswert 2,12; Mol.-Gew. 214. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2593-96. Jowa City, Jowa, Univ.) KINDSCHER.

Richard Kuhn und Otto Albrecht, Racemisierungsversuche an optisch aktiven Diphensauren. (Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen. V.) (IV. vgl. C. 1927. II. 937.) Vff. haben im Gegensatz zu Christie u. Kenner (C. 1922. III. 1083) an der o,p,o',p'-Tetranitrodiphensaure (I) in Übereinstimmung mit dem Verli. der o,o'-Dinitrodiphensaure (vgl. IV. Mitt.) auch unter scharfen Bedingungen keine Racemisierung der opt.-akt. Formen beobachten können. Dagegen trat diese in monomolekularer Rk. leicht bei der o,p,p'- $Trinitrodiphens\"{a}ure$  II ein, wohl infolge Anwesenheit nur einer stabilisierend wirkenden Nitrogruppe in o-Stellung. Temp.-Koeffizient u. Rk.-Geschwindigkeit waren bei II gegen die o,p'-Dinitrodiphensaure (III), vermutlich infolge

Techn. Hochsch.)

Erhöhung des Trägheitsmoments durch die 2. p-ständige NO2-Gruppe, wesentlich erniedrigt. (Samtliche Daten über die stets unter Zers. beobachteten FF. sind korr.) Versuche. o,p,o',p'-Tetranitrodiphensaure (I). Darst. nach CHRISTIE u. KENNER (l.e.); F. in auf 260° vorgewärmtem Bad 295—296°, bei langsamem Erhitzen 288-289°. Spaltung mit Brucin in sd. Aceton. Das sich durch Eiskühlung ausscheidende wl. sek. Brucinsalz hat F. 2550 u.  $[\alpha]_D^{20} = +90$  (in 10,4-n. Eg.) gegen  $+22,17^{\circ}$  bei Christie u. Kenner (1.c.). Aus den Mutterlaugen ergibt sich nach Einengen ein ll. Brucinsalz, F. 199 $-200^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\rm p}^{20} = -42,1^{\circ}$  (in 10,4-n. Eg.). Zerleg ung des wl. Brucinsalzes mit einem wss. Brei von KHSO<sub>4</sub> u. Extraktion nach Trocknung mit geglühtem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit  $\bar{\rm A}$ . Reinigung des  $\bar{\rm A}$ .-Rückstandes durch vorsichtige Fällung aus NH<sub>3</sub>-Lsg. mit  $^{1}/_{2}$ -n. HCl. d-Tetranitrodiphensaure, F. 258 bis 259°,  $[\alpha]_{\rm p}^{21} = +93,9^{\circ}$ ; eine 2. Partie hatte  $[\alpha]_{\rm p}^{22} = +100,7^{\circ}$  (in 2-n. Soda), gegen F. 226-227° u. [α]<sub>D</sub> = +115° bei Christie u. Kenner (l. c.) für die nicht krystallisierte Saure. Racemisierungsverss. Bei der d-Tetranitrodiphensaure konnte in sodaalkal. Lsg. bei 1000, im Xyloldampf bei 1250 (1 Stde.) u. auch mit AlCl3 bei 160-1700 (3,5 Stdn.) Racemisierung nicht beobachtet werden. - o,p,p'-Trinitrodiphensaure (II). Darst. nach CHRISTIE u. KENNER (C. 1923. III. 136) u. wiederholte Umfallung aus NH<sub>3</sub>-Lsg. mit HCl; F. 285—286°, gegen 289° bei Christie u. Kenner (l. c.). Spaltung mit Bruein wie bei I. Die einzelnen Fraktionen des wl. Brueinsalzes haben FF. u. [α]<sub>D</sub> 235-236° u. 221-222° bzw. -9,5° u. -16,4° (in 10,4-n. Eg.) gegen 239° (aus W.) bei Christie u. Kenner (l. c.). Aus der Mutterlauge der 2. Fraktion wurde nach Einengen u. Reinigung ein ll. d-Brucinsalz erhalten. — Zer-Leg u ng des wl. Brucinsalzes wie bei I. l-Trinitrodiphensaure, F. 281—282°,  $[\alpha]_D^{22} = -37,8°$  (in 2-n. Soda) gegen  $[\alpha]_D = -130,5°$  bei Christie u. Kenner (Zerlegung des Chinidinsalzes). Spaltung des l. Brucinsalzes (F. 239—240°). d-Trinitrodiphensaure, F. 279—280°,  $[\alpha]_D^{20} = +33,3°$  (2-n. Soda) gegen 281-282° u.  $[\alpha]_D = -130,5°$ +156,8° bei Christie u. Kenner (l.c.). Racemisierung. In sodaalkal. Lsg. 1. auf dem W.-Bad in zugeschmolzenem Rohr verlor die l-Trinitrodiphensäure  $([\mathbf{z}]_0^{22} = -37,3^\circ)$  ihr Drehungsvermögen vollends; die verbleibende d,l-Säure hatte F. 284—285°. 2. In strömendem CCl<sub>4</sub>-Dampf (bei 74,6°). Halbwertszeit 407 Min. 3. I m sd. W.-Bad (98,6°). Halbwertszeit 50 Min., Temp.-Koeffizient der Rk.-Geschwindigkeit  $k_{t+10}/k_t = 3,38$ , Aktivierungswärme der Racemisierung = 22,400 cal. gegen 18 Min. u. 22,600 cal. bei III. (LIEBIGS Ann. 458 [1927]. 221—29. Zürich,

Fritz Mayer und Philipp Müller, Über eine Synthese von α-Indanonen. (Vgl. WIELAND, C. 1922. III. 1126.) Die Beobachtung, daß 1-Methyl-4-β-chlorpropionylnaphthalin beim Erwarmen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Methyl-8-[benzo-4,5-indanon-3] übergeht, veranlaßte Vff., nachzuprüfen, ob die Rk. eine allgemein anwendbare ist u. welchen Verlauf sie nimmt. Die Verss. ergaben, daß α-Methylnaphthalin durch Naphthalin, a-Chlor- oder a-Bromnaphthalin u. durch 1,6-Dimethylnaphthalin ersetzt werden, u. daß an Stelle von β-Chlorpropionylchlorid β-Chlor-n-butyrylchlorid treten kann. Die leicht zersetzlichen Ketone wurden fast alle in festem Zustande erhalten. Einw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führte mit wenigen Ausnahmen zu den entsprechenden Indanonen. Bei den Ketonen aus 1-Methoxynaphthalin, Acenaphthen, Tetralin u. dem 1-Methyl-4-chloracetylnaphthalin blieben die Ringschlußverss. ohne Erfolg. — In der Benzolreihe gelingt der Ringschluß nur, wenn 2 Substituenten im Benzolkern vorhanden sind. Dargestellt wurden die Ketone aus o-, m-, p-Chlortoluol u. aus p-Xylol mit β-Chlorpropionylchlorid; durch Erwarmen mit konz. H2SO, wurden sie in die Indanone überführt. Aus den mit  $\beta$ -Chlor-n-butyrylchlorid erhaltenen Ketonen gelang in dieser Reihe der Ringschluß nicht, es entstanden nur ungesätt. Verbb., z. B. aus 1-Methyl-2-[\$\beta\$-chlor-n-butyryl]-5-chlorbenzol das 1-Methyl-2-crotonyl-5-chlorbenzol u. aus 1,4-Dimethyl-6-[β-chlor-n-butyryl]-benzol das 1,4-Dimethyl-6-crotonylbenzol. Auch mit Hilfe von AlCl3 war die Bldg. der Indanone nicht zu erzielen. Die Ketone vertragen weder Wasserdampfdest, noch die Dest, unter vermindertem Druck. Aus den mit  $\beta$ -Chlor-n-butyrylchlorid dargestellten Ketonen entstehen durch HCl-Abspaltung Propenylketone. Die aliphat. Doppelbindung konnte durch Anlagerung von Brom u. durch katalyt. Hydrierung nachgewiesen werden. Auch in der Reihe der  $\beta$ -Chlorpropionsaure wurden die Bromadditionsprodd, erhalten. Die Farbe der ungesatt. Ketone in konz. H2SO4 ist tiefrot, nach gelindem Erwarmen gelbbraun; die Fl. enthalt dann die Indanone. Bei den ungesatt. Ketonen konnte die Umlagerung auch durch Lösen in CS2 u. gelindes Erwarmen mit der 3-frechen Menge AlCl2 bewirkt werden;

die Ausbeute ist aber sehlechter. Der Rk.-Verlauf spielt sich damit folgendermaßen ab: Primär wird in der aliphat. Kette HCl abgespalten, u. durch Umlagerung des ungesatt. Ketons erfolgt die Bldg. des Indanons:

Im Einklang damit steht die Tatsache, daß auch aus Grotonylchlorid u. einem KWstoff unmittelbar die Bldg. des Indanons erfolgt. Die Annahme KOHLERS (Journ.
Amer. chem. Soc. 42. 376 [1910]), daß der bei der Einw. des Saurechlorids auf den
KW-stoff entstehende HCl sich an das ungesätt. Keton unter Bldg. eines in β-Stellung
geehlorten Ketons anlagere u. daß dieses den Ringschluß eingehe, erscheint nach
Ansicht der Vff. nicht zutreffend. Dagegen können α-Ketone aus Chloracetylchlorid
u. Nachthalinderivv. nicht in Acenaphthenonderivv. übergehen, weil die Möglich-

keit der HCl-Abspaltung in der aliphat. Kette nicht gegeben ist.

Versuche. Ein Gemisch von  $\beta$ -Chlorpropionylchlorid bzw.  $\beta$ -Chlor-n-butyrylchlorid u. dem KW-stoff oder dem entsprechenden Deriv. wurde unter Rühren bei Zimmertemp. zu einer Aufschlämmung von AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> eintropfen gelassen. Das Keton hinterbleibt nach Abdunsten des Lösungsm. als Öl, erstarrt nach kurzer Zeit u. wurde durch Umkrystallisieren gereinigt. Dest. im Vakuum bewirkt unter Aufschaumen Abspaltung von HCl. Wahrend wiederholte Dest. in der Buttersaurereihe schaffien Aospatoling von Hol. Wahrend wiederholde Dest. In der Buttersaufereine zu reinen Prodd. führt, sind die ungesätt. Ketone der Propionsäurereihe nur als Bromadditionsprodd. rein darstellbar. Die Überführung in die Indanone wurde durch ½-std. Erwärmen auf dem Wasserbade bewirkt. Vff. haben folgende Verbb. dargestellt: 1-β-Chlorpropionylnaphthalin, Öl; mit Phenylhydrazin wurde 1-Phenyl-3-α-naphthylpyrazolin-4,5 erhalten, gelbe Nadeln aus A., F. 167—168°; Benzo-4,5-indanon-3, aus Methylalkohol, F. 103°. — 1-β-Chlorbutyrylnaphthalin, Öl; 1-Crotonylnaphthalin, Kp<sub>14</sub> 194—196°; I-[α,β-Dibrom-n-butyryl]-naphthalin, farblose Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 99°; Methyl-1-[benzol-4,5-indanon-3], aus CCl<sub>4</sub>, F. 99°. — 1-Methyl-1-[benzol-4,5-indanon-3], laus CCl<sub>4</sub>, F. 4-β-chlorpropionylnaphthalin (dargestellt von L. VAN ZUTPHEN, Dissert. Frankfurt a. M. 1923) aus Methylalkohol farblose Nadeln, F. 60°; 1-Methyl-4-acrylnaphthalin, Kp.<sub>11</sub> 180—190°; I-Methyl-4-α,β-dibrompropionylnaphthalin, gelbe Prismen aus Lg., F. 89°; Methyl-8-[benzo-4,5-indanon-3], aus Methylalkohol, F. 133°; 6-std. Erhitzen mit roter rauchender HNO<sub>3</sub> auf 160—170° ergab Benzolpentacarbonsäure (Rizocholsäure). — I-Methyl-4-[β-chlor-n-butyryl]-naphthalin, aus Methylalkohol farblose Nadeln, F. 48-49°; 1-Methyl-4-crotonylnaphthalin, Kp. 14 205-206°; 1-Methyl-4-[α,β-dibromn-butyryl]-naphthalin, farblose Prismen aus Bzl. + Lg., F. 1090; Dimethyl-1,8-[benzo-4,5-indanon-3], aus Isopropylalkohol, F. 70°; Verb. wurde auch aus a-Methylnaphthalin mit Crotonylchlorid in CS2 + AlCl3 erhalten; läßt sich ebenfalls mit roter rauchender HNO<sub>3</sub> zu Rizicholsaure abbauen. —  $1-\beta$ -Chlorpropionyl-4-chlornaphthalin, aus Methylalkohol farblose Nadeln, F. 47°; 1-Acrylyl-4-chlornaphthalin, Kp.<sub>12</sub> 180—192°; 1- $\alpha$ , $\beta$ -Dibrompropionyl-4-chlornaphthalin, Prismen aus Bzl. + Lg., F. 890; Chlor-8-[benzo-4,5-indanon-3] aus Isopropylalkohol, F. 143°. — 1-[β-Chlor-n-butyryl]-4-chlornaphthalin, Ol; 1-Crotonyl-4-chlornaphthalin, Kp.  $_{14}$  105—206°; 1- $[\alpha,\beta$ -Dibrom-n-butyryl]-4-chlornaphthalin, farblose Prismen aus Lg., F. 135°; Methyl-1-chlor-8-[benzo-4,5-indanon-3], aus Isopropylalkohol, F. 81°. — 1- $\beta$ -Chlorpropionyl-4-bromnaphthalin, aus PAe. Nadeln, F. 63°; 1-Acrylyl-4-bromnaphthalin, Kp. 210—215°; 1- $\alpha,\beta$ -Dibromaus IAe. Natell, F. 65°; I-Acryly-4-oromaphtalin, Rp. 210—213°; I-A, $\beta$ -Dibrom-propionyl-4-bromnaphtalin, Prismen, aus Lg. + Bzl., F. 106°; Brom-8-[benzo-4,5-indanon-3], aus Isopropylalkohol, F. 138°. —  $I-[\beta$ -Chlor-n-butyryl]-4-bromnaphthalin, Ol; I-Crotonyl-4-bromnaphthalin, Kp.<sub>14</sub> 210—212°; I-[ $\alpha$ , $\beta$ -Dibrom-n-butyryl]-4-bromnaphthalin, Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 137°; Methyl-I-brom-8-[benzo-4, $\delta$ -indanon-3], aus Isopropylalkohol, F. 94°. — 1,6-Dimethyl-4- $\beta$ -chlorpropionylnaphthalin, aus Methylalkohol Nadeln, F. 58°; Dimethyl-5,8-[benzo-4, $\delta$ -indanon-3] aus Isopropylalkohol, F. 91°. — 1-β-Chlorpropionyl-4-methoxynaphthalin, aus Eg. Nadeln, F. 77-78°. p-β-Chlorpropionyldiphenyl, aus Methylalkohol Nadeln, F. 120°. — 5-β-Chlorpropionylbiphenylenoxyd, aus Eg. gelbe Prismen, F. 158°. — 1-Methyl-4-chloracetylnaphthalin, Ol, Kp.  $_{15}$  182—184°. — 5- $\beta$ -Chlorpropionylacenaphthen, aus A. Nadeln, F. 81°. — p-Methyl- $\beta$ -brompropiophenon, aus Methylalkohol farblose Schuppen, F. 90°. — 1-Methyl-3- $\beta$ -chlorpropionyl-6-chlorbenzol, aus Bzl. farblose Prismen, F. 46°, wird mit HNO<sub>3</sub> (d = 1,4) zu 3-Methyl-4-chlorbenzoesāure, F. 208°, abgebaut; Methyl-5(7)-chlor-6-[indanon-3], F. 74—75°, Kp.<sub>14</sub> 188—190°. — 1-Methyl-2- $\beta$ -chlorpropionyl-5-chlorbenzol, Öl, gibt mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-[2'-methyl-4'-chlorphenyl]-pyrazolin-4,5, gelbe Nadeln aus A., F. 121°; Oxydation mit HNO<sub>3</sub> (d = 1,4) liefert 2-Methyl-4-chlorbenzoesaure, F. 169°; Methyl-4-chlor-6-[indanon-3], aus Methylakholo, F. 71°. — I-Methyl-2-[β-chlor-n-butyryl]-5-chlorbenzol, Öl; I-Methyl-2-crotonyl-5-chlorbenzol, Kp., 151-153°. - 1-Methyl-3-chlorpropionyl-4-chlorbenzol, Öl, mit Phenylhydrazin entsteht 1-Phenyl-3-[3'-methyl-6'-chlorphenyl]-pyrazolin-4,5, gelbe Nadeln aus A., F. 1230; Methyl-7-chlor-4-[indanon-3], aus Methylalkohol, F. 1280. - 1,4-Dimethyl-2-β-chlorpropionylbenzol, Öl, mit Phenylhydrazon entsteht 1-Phenyl-3-[2',5'dimethylphenyll-pyrazolin-4,5, gelbe Nadeln, F. 117°; durch Oxydation mit HNO<sub>3</sub> (d = 1,4) entsteht 2,5-Dimethylbenzoesäure, F. 132°; Dimethyl-4,7-[indanon-3], aus Methylalkohol, F. 78°. — 1,4-Dimethyl-2-[ $\beta$ -chlor-n-butyryl]-benzol, Ol, wird mit HNO<sub>3</sub> (d = 1,4) zu 3-Methyl-6-chlorbenzoesäure, F. 167°, abgebaut; 1,4-Dimethyl-2-crotonylbenzol, Kp. 152-153°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2278-83. Frankfurt a. M.) HILLGER.

Karol Dziewoński und Stefan Dziecielewski, Zur Kenntnis des  $\alpha$ -Benzylnaphthalins. I. I-Benzylnaphthalin-4-sulfonsäure und ihre Umwandlungen. Es ist Vff. gelungen, durch Sulfonierung des  $\alpha$ -Benzylnaphthalins eine einheitliche u. gut krystallisierende Sulfonsäure darzustellen, welche als I-Benzylnaphthalin-4-sulfonsäure (I) erkannt wurde. Denn das durch Ałkalischmelze aus ihr gewonnene Benzyloxynaphthalin (II) ist ident. mit der von Bakunin u. Barberio (Gazz. chim. Ital. 33. II. 467 [1903]) vom  $\alpha$ -Naphthol aus dargestellten Verb. Beide Substituenten nehmen folglich eine  $\alpha$ -Stellung ein. Daß sie sich außerdem in demselben Kern befinden müssen, geht aus den charakterist. Eigg. der Azofarbstoffe hervor, welche man aus II durch Kuppeln mit Diazoniumsalzen leicht erhält. Dieselben sind nämlich in Alkalien fast unl. u. lassen sich wie "Pararot" auf der Faser erzeugen, sind also typ. o-Oxyazofarbstoffe; auch in ihren roten Nuancen entsprechen sie durchaus den Azofarbstoffen des  $\beta$ - u. nicht denen des  $\alpha$ -Naphthols. Die p-Stellung zum OH muß demnach durch das Benzyl besetzt sein. — Das OH in II konnte gegen NH2 ausgetauscht werden. Das gebildete Amin besitzt einen ausgeprägt aromat. Charakter.

Versuche. α-Benzylnaphthalin. Gemisch von 150 g Naphthalin, 100 g Benzylchlorid u. 50 g ZnCl<sub>2</sub> anwarmen, nach beendigter HCl-Entw. einige Zeit bis 1250 (nicht höher!) erhitzen, erst mit gewöhnlichem, dann überhitztem Dampf dest. Täfelchen aus A., F. 59°. — I-Benzylnaphthalin-4-sulfonsäure (I). 1. In voriges bei 66° 2,5 Moll. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eintropfen, so lange auf derselben Temp. halten, bis Probe in W. l. ist (ca. 6 Stdn.), dann in W., Filtrat mit NaCl versetzen. 2. Mit ClSO<sub>3</sub>H in Nitrobzl. bei Raumtemp. (einige Stdn.). Das Na-Salz, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>SNa, bildet seidige Nadeln aus NaCl-haltigem W., dann verd. A. Pb-Salz, (C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>Pb, aus dem Sulfonierungsgemisch mit PbCO<sub>3</sub>, Nadeln aus W., dann verd. A. Ba-Salz, (C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>Pb, aus dem Sulfonierungsgemisch mit PbCO<sub>3</sub>, Nadeln. Freies I, aus dem Pb-Salz mit H<sub>2</sub>S, bildet Säulen aus Bzl., F. 70—80°, sehr hygroskop. — Sulfochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>SCl. Aus dem Na-Salz u. PCl<sub>5</sub>. Prismen aus Lg., F. 104—105°. — Sulfamid, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>SCl. Aus dem Na-Salz u. PCl<sub>5</sub>. Prismen aus Lg., F. 104—105°. — Sulfamid, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS. Aus vorigem mit NH<sub>3</sub>-Gas in Bzl. Blättchen aus A., F. 164—165°. — 4-Benzyl-1-oxynaphthalin, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O (II). 1. Na-Salz von I in KOH + wenig W. bei 240° eintragen, in W. lösen, Filtrat mit Säure fällen. 2. Aus α-Naphthol, Benzylchlorid u. ZnCl<sub>2</sub> in sd. Chlf. (ca. 6 Stdn.), nach Abgießen u. Entfernen des Chlf. erst mit gewöhnlichem, dann überhitztem Dampf (ca. 240°) dest., Destillat in Å. aufnehmen, im Vakuum dest. Blättchen oder Nadeln aus ca. 50°/<sub>0</sub> ig. Essigsäure, dann Lg., F. 125—126°. II. außer in W. Mit wss. FeCl<sub>3</sub> erst Grünfärbung, dann brauner Nd. Mit Chlft. u. KOH beim Erhitzen erst blau, dann grün. Mit Chlorkalk gelbbraun. — Acetylderiv., C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 85—87°. Nitroderiv., C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N, mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,43) in Eg. bei Raumtemp., hellgelbe Nadeln aus

Lg., F. 130—132°. — 4-Benzyl-2-nitroso-1-oxynaphthalin, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Sd. alkoh. Lsg. von II + ZnCl<sub>2</sub> mit konz. wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. versetzen, feuerrotes Zn-Salz mit 10°/<sub>0</sub>ig. NaOH kochen, Na-Salz, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NNa, carminrote Nadeln aus verd. A., mit h. verd. HCl zerlegen. Goldgelbe Nādelchen aus Toluol, F. 170° (Zers.). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. kirschrot, mit W. unverändert fällbar. — 4-Benzyl-2-benzolazo-1-oxynaphthalin, C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>. Lsg. von II in 30°/<sub>0</sub>ig. NaOH + 10°/<sub>0</sub>ig. Soda mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N:N·Cl-Lsg. versetzen. Scharlachrote Nadeln oder Säulen aus Lg., F. 191—193°, fast unl. in Alkalien. — 4'-Nitroderiv., C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Mit (p) NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N:N·Cl-Lsg. Dunkelrote, goldglänzende Nadeln aus Toluol, F. 252—253°, wl., fast unl. in Alkalien. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. kirschrot. — 4-Benzyl-1-oxy-2,1'-azonaphthalin, C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>. Mit α-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·N:N·Cl-Lsg. Bordeauxrote Sāulen aus Xylol, F. 201—203°, wl., unl. in Alkalien. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. blau. — 4-Benzyl-1-oxy-2,2'-azonaphthalin, C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>. Mit β-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·N:N·Cl-Lsg. Violettrote, metallglanzende Nadeln aus Xylol, F. 207—208°, wl., unl. in Alkalien. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. violett. — 4-Benzyl-1-aminonaphthalin, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N. II mit NH<sub>3</sub>-gesätt. wasserfreiem CaCl<sub>2</sub> im Rohr 3 Stdn. auf 240°, 6 Stdn. auf 270° erhitzen, mit W. u. verd. NaOH behandeln, Rückstand in h. verd. HCl lösen, auskrystallisiertes Hydrochlorid mit w. Soda zerlegen. Nadeln aus W., silberglānzende Blāttchen aus Lg., F. 114,5°, meist ll. Lāßt sich diazotieren u. kupplet mit Diazoniumsalzen. — Acetylderiv., C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ON. Mit Acetanhydrid in h. Eg. Sāulen aus Toluol, F. 208 bis 209°. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres, Serie A. 1927. 273—86. Krakau, Univ.)

Albert Theodore King, Die Bildung der Sulfite von Azoverbindungen. NaHSO<sub>3</sub>-Verbb. von Azokörpern sind in der Farbe von den Stammkörpern wesentlich verschieden; die Leichtigkeit ihrer Bldg. bedingt die Echtheit der Farbstoffe gegen SO<sub>2</sub> u. gegen die SO<sub>2</sub>-haltige Luft der Städte. Vf. untersucht jodometr. die Bindung von NaHSO $_3$  durch p-Sulfobenzolazo- $\beta$ -naphthol (Orange II), 4-Sulfo- $\alpha$ -naphthalinazo- $\beta$ -naphthol (Echtrot A), Benzolazo- $\beta$ -naphthol- $\beta$ ,8-disulfonsäure (Saureorange GG), u. α-Naphthalinazo-β-naphthol-6,8-disulfonsäure (Krystallscharlach) bei verschiedenen Konzz. an SO<sub>2</sub> u. NaOH bei 25°. Bei Anwesenheit von SO<sub>2</sub> allein ist die Einw. zu vernachlassigen; die der starksten SO<sub>2</sub>-Aufnahme entsprechende NaOH-Konz. ist von Fall zu Fall verschieden; vgl. Kurven u. Tabellen. — Orange II wurde durch Krystallisieren aus 90% ig. A., Saureorange GG, Krystallscharlach u. Echtrot Q durch Losen in Pyridin u. Fällen mit A. u. Krystallisieren aus Amylalkohol oder  $90^{\circ}/_{\circ}$ ig. A. gereinigt. — Bisulfitverb. des Echtrot A,  $C_{20}H_{12}O_{6}N_{2}S_{2}Na_{2}=NaO_{3}S\cdot C_{10}H_{6}\cdot N:N\cdot C_{10}H_{6}\cdot O\cdot SO_{2}Na$ . Man tragt den gepulverten Farbstoff in überschussige konz. NaHSO3-Lsg. ein, erwarmt gelinde u. laßt über Nacht stehen. Rotlichoranges, hygroskop. Krystallpulver aus wss. A. durch A. — Bisulfitverb. des Orange II, Handelsname Narcein, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Na. Ledergelbe Krystalle aus W. — Bisulfitverb. des Saureorange GG. Kanariengelbes, hygroskop. Pulver. Aus wss. A. durch A. — Bisulfitverb. des Krystallscharlach. Rötlichoranges, zerfließliches Pulver. — Die Bisulfitverbb. sind gegen angesäuerte Jodlsgg. sehr beständig. — Echtsäureblau RH (3,6-Disulfo-8-oxy-α-naphthalinazo-α-naphthylphenylamin-8-sulfonsaure) ist gegen das Schwefeln sehr unbeständig; im Gegensatz zu den oben aufgeführten Farbstoffen reagiert es bei geringen Alkalikonzz. sehr stark. in starker alkal. Lsgg. dagegen kaum mit SO2. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2639-47. Leeds.)

O. Magidson, Schließung des Fluorenringes in der Di-α-naphthylmethanreihe. Ist bereits nach Ber. Dtsch. chem. Ges. (C. 1925. I. 1497) referiert worden. Im Anhang werden Spektrogramme (Extinktionskoeffizient gegen Wellenlange) von Bidiphenylenāthen (I.) in Bzl., von Bidinaphthylenāthen (II.) in Bzl. u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. vom Dibromid des Bidinaphthylenāthens in Bzl. mitgeteilt; die Messungen rühren von I. CHMEL-

NITZKAJA her. Die Absorption von Bidiphenyläthen weist ein Maximum bei ca. 460  $\mu\mu$  auf; in derselben Gegend haben auch Bidinaphthylenäthen u. sein Dibromid ein Maximum, die aber noch ein zweites stärkeres Maximum bei 627 bzw. 648  $\mu\mu$  besitzen. Das erste Maximum sell für den Fluorenring, das zweite für die Äthylenbindung charakterist. sein. Das Spektrum von Bidinaphthylenäthen in  ${\rm H}_2{\rm SO}_4$  besitzt kein ausgesprochenes Maximum. (Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.] Lig. 16 [1926]. 32—48.)

O. Magidson und W. Damaskina, Über die Bestandigkeit der Doppelbindung im Dixanthylen. (Vorl. Mitt.) Analog dem Tetraphenyläthylen (vgl. vorst. Ref.) wird Dixanthylen durch  $PCl_5$  gespalten; das entstehende Dichlorderiv.  $O<(C_6H_4)_2>CCl_2$  konnte freilich nicht gefaßt werden; es wurde aber Xanthon isoliert. Man ließ 8 g  $PCl_5$  in 12 g  $PCCl_3$  auf 7 g Dixanthylen  $O<(C_6H_4)_2>C$ :  $C<(C_6H_4)_2>O$  bei  $110-130^\circ$  einwirken, destillierte die Phosphorverbb. unter vermindertem Druck ab u. kochte den Rückstand mit A. Aus der alkoh. Lsg. fiel Xanthon  $O<(C_6H_4)_2>C$ 0 aus. Der in A. unl. Anteil wurde aus Bzl. umkrystallisiert, wobei eine Verb.  $U_{c6}H_{17}O_2Cl$ , wohl  $O<(C_6H_4)_2>CH·CCl<(C_6H_4)_2>O$ , bläulichgrüne Krystalle, F. 189—190°, sich ausschied. Xanthon entsteht aus Dixanthylen auch beim Erhitzen (200°, Rohr) mit mit HCl gesätt. Eg. (Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.] Lfg. 16 [1926]. BIKERMAN.

John Campbell Earl und James Kenner, Die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Nitrosoverbindungen. (Vgl. C. 1927. II. 1564.) Die o,p-dirigierende Wrkg, der Nitrosogruppe in aromat. Substitution, welche im Widerspruch mit der Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten steht, veranlaßte die Unters. des Verh. dieser Gruppe gegen HJ. Die Nitrosochloride des Tetramethyläthylens u. Δ<sup>4 (8)</sup>-Menthen-1-ol (γ-Terpineol)-acetats geben mit HJ freies J, die Bromide mit HBr u. P Hydroxylaminderivv. Das farblose Hydrochlorid, welches aus Tetramethyläthylen entsteht, besitzt Konst. I, die durch die Kondensation mit Salicylaldehyd zu II bestätigt werden konnte. p-Chlornitrosobenzol liefert mit HJ ebenfalls zunächst das Hydroxylamin, welches sich jedoch sofort mit der Nitrosoventbon zu 4,4'-Dichlorazoxybenzol umsetzt. δ-Nitroso-δ-methylpentan-β-on, δ-Nitrosomenthon u. 4-Nitrosomenthon geben mit HJ freies J, doch wird die Rk. durch Polymerisation der Nitrosoverbb. verschleiert; Folgerungen auf die Direktionswrkg. der Nitrosogruppe bei Substitution wurden nicht gezogen.

Versuche. Tetramethylāthylennitrosochlorid gibt in Eg. mit HBr u. P behandelt, die resultierende Base mit NaOH in Freiheit gesetzt u. mit HCl behandelt  $\beta$ -Hydroxylamin- $\beta$ , $\gamma$ -dimethyl- $\alpha$ , $\gamma$ -butenhydroxhlorid, C<sub>0</sub>H<sub>13</sub>ON, HCl. Die Base reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Kälte; mit Salieylaldehyd u. Na-Acetat entsteht das Kondensationsprod., C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (II), aus A. F. 53°. Zu beachten ist, daß HJ schon bei Zimmertemp. mit Ä. unter Jodabscheidung reagiert u. für derartige Verss. als Lösungsm. nicht in Frage kommt. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2139—45. Sydney, Univ.) Taube.

W. O. Emery, Chlorierung des Antipyrins. I. Chlorantipyrin. Chlorierung des Antipyrins mittels einer alkal, wss. 20% ig. Na-Hypochloritlsg. Abfiltrieren des gelben Nd., Reinigen der Krystalle mit h. W., Umkrystallisieren aus verd. CH3OH nach Entfärbung mit Kohle. Die erhaltenen weißen Krystalle haben F. 129° u. stellen monokline Pyramiden dar. — Opt. Unters. der Krystalle. — Gegen nascierendem H ist Chlorantipyrin widerstandsfähiger als die Br- u. J-Antipyrinderivv. Mit H u. Pt nach Voorhees u. Adams (Journ. Amer. chem. Soc. 44. 1397; C. 1922. III. 1369) werden alle drei Derivv. zu Antipyrin reduziert. — Darst. des Perjodids, (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>ClO)<sub>2</sub>HJ·J<sub>2</sub>, in Form dunkelroter Krystalle, u. des Pikrats C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>ClO·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>1</sub> in gelben Krystallen vom F. 117—118° geschah nach den üblichen Methoden. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16 [1927]. 932—35. Washington.)

R. Stolle, Über die Curtiussche Umlagerung bei Carbaminsaureaziden: Bildung von Indazolonen und dimolekularen Carbonylhydrazinen. (Nach Verss. von H. Nieland u. M. Merkle.) (Fortsetzung von C. 1927. II. 1837.) Athyl-p-tolylcarbaminsaurechlorid. Aus Āthyl-p-toluidin u. Pyridin mit COCl<sub>2</sub>-Toluollsg. (Wasserbad, 1 Stde.). Öl, Kp.<sub>19-23</sub> 155—160°, E. —3°. Mit k. alkoh. AgNO<sub>3</sub> langsame, mit w. schnelle AgCl-Bldg. — Azid. In sd. A. (10 Stdn.). Gelbrotes Öl, bei schnellem Erhitzen verpuffend. Mit w. alkoh. AgNO<sub>3</sub> Trūbung u. Braunviolettfārbung. — 1-Äthyl-5-methylindazolon, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, Krystallpulver aus CH<sub>3</sub>OH, F. 156°, fein verteilt l. in NaOH, Soda, NH<sub>4</sub>OH. Lsg. in Bzl. wird, mit konz. HNO<sub>3</sub> unterschichtet, grün, rot, hellgelb, HNO<sub>3</sub>-Schicht rot. — Di-p-tolylcarbaminsaurechlorid. Aus Di-p-tolylamin u. Pyridin in Bzl. wie oben. Blättchen aus A., F. 102°. — Unsymm. Di-p-tolylharnstoff, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Aus vorigem u. konz. NH<sub>4</sub>OH in sd. CH<sub>3</sub>OH. Blättchen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 163°. — Di-p-tolylcarbaminsaureazid, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub>. In sd. CH<sub>3</sub>OH (20 Stdn.). Prismen aus Chlf., F. 78°, ab ca. 110° Gasentw., beständig gegen sd. alkoh. AgNO<sub>3</sub>. —

1-p-Tolyl-5-methylindazolon, C16H14ON2, Blattchen aus A., F. 2020, fein verteilt 1. in NaOH, sd. Soda. Mit konz.  $HNO_3$  in Bzl. rot. — Carbonylterb. des unsymm. Diptolylhydrazins,  $(C_{15}H_{14}ON_2)_2$ . Aus der Xylolmutterlauge des vorigen. Nädelchen aus Bzl. oder A., F. 202°, unl. in NaOH. Mit konz.  $HNO_3$  in Bzl. braunlichgelb. — Phenylbenzylcarbaminsäurechlorid, Krystallpulver aus CH<sub>3</sub>OH, F. 51°. — N,N'-Diphenyl-N-benzylharnstoff, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Aus vorigem u. Anlin in sd. Ä. Blattchen aus A., F. 85°. — Phenylbenzylcarbaminsäureazid, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>. In sd. CH<sub>3</sub>OH (9 Stdn.). Öl, beim Erhitzen verpuffend. — 1-Benzylindazolon, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, seidige Nadeln aus A. F. 167°, fein verteilt l. in NaOH u. h. Soda, daraus allmählich Blättchen des Na-Salzes, aus diesem mit alkoh. AgNO<sub>3</sub> gelatinöses Ag-Salz. Mit konz. HNO<sub>3</sub> in Bzl. grün, beim Schütteln entfärbt, HNO<sub>3</sub>-Schicht rot. — Alhyl-a-naphthylcarbaminsäure-chlorid, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ONCl. Mit COCl<sub>2</sub>-Gas in erst k., dann sd. Bzl. Prismen aus A., F. 73°. — Azid, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>, Prismen aus A., F. 100°, bei stärkerem Erhitzen verpuffend. — 1-Athyl-6,7-benzoindazolon, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Rohprod. mit etwas h. A. u. konz. Soda behandeln, Filtrat mit HCl fällen. Nädelchen aus A., F. 195°. — Symm. Diäthyldi- $\alpha$ -naphthylcarbohydrazid, CO[NH·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>. In Soda unl. Nebenprod. des vorigen. Krystallpulver aus A., F. 212°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. wird mit wenig FeCl<sub>3</sub> dunkelgrün, mit mehr schmutzig rot. Ähnlich wirkt schr verd. HNO<sub>3</sub>. — Phenyl-α-naphthylcarbaminsäurechlorid, Kp.<sub>18</sub> 245—250°, Blättchen u. Nädelchen aus A., F. 102°. Reagiert langsam mit w. alkoh. AgNO<sub>3</sub>. — Azid, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>. In sd. A. (10 Stdn.). Blättchen u. Nädelchen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 79°, ab ca. 140° Gasentw., bestāndig gegen h. alkoh. AgNO<sub>3</sub>. — 1-Phenyl-6,7-benzoindazolon, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, Nādelchen aus A., F. 267°. Mit konz. HNO<sub>3</sub> in Bzl. grün, dann schmutzig gelbbraun. — Phenyl-β-naphthylcarbaminsäurechlorid, Blättehen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 101°. — Azid. In sd. CH<sub>3</sub>OH (6 Stdn.). Schwach rötliches Öl. — 1-Phenyl-4,5- oder -5,6-benzoindazolon, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, Nādelchen aus A., F. 234°, fein verteilt l. in NaOH u. Soda, daraus wl. Na-Salz. Mit konz. HNO<sub>3</sub> in Bzl. violett, dann tiefrot. — Di-β-naphthylcarbaminsaurechlorid,  $C_{21}H_{14}ONCl$ . Mit  $COCl_2$ -Gas in Chlf. bis zur völligen Lsg. Krystallpulver aus Bzl., F. 173°. — Azid,  $C_{21}H_{14}ON_4$ . In sd. A. (24 Stdn.). Doppelbrechende Krystalle aus A., F. 124° unter Gasentw. — I- $\beta$ -Naphthyl-4,5- oder -5,6benzoindazolon, C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, Nädelchen aus Eg., F. 254°. — Die beschriebenen Indazolone verhalten sich — je nach den Substituenten — verschieden in NaOH-Lsg. gegen ammoniakal. Ag-Lsg., ferner gegen soda-alkal. KMnO4. Auch die Löslichkeit der Ag-Salzo in NH4OH ist verschieden.

Muß durch wiederholte Dest. im CO2-Strom Dimethylcarbaminsaurechlorid. u. mehrstd. Erhitzen im Vakuum völlig von COCl2 befreit werden, weil sonst bei der Darst. des Azids heftige Explosionen entstehen. — N,N-Dimethyl-N'-phenyl-harnstoff, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Aus vorigem mit Anilin in Ä. Doppelbrechende Nādelchen aus W., F. 134°. — Dimethylcarbaminsāureazid, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>4</sub>. In sd. Aceton (20 Stdn.). Kp.<sub>16</sub> 59°, beim Erhitzen heftig verpuffend. Verh. beim Verkochen vgl. theoret. Teil. Identifizierung des asymm. Dimethylhydrazinhydrochlorids [neben sehr viel NH<sub>4</sub>Cl u. viel NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] mittels  $C_8H_5$ ·NCO als N-Dimethylamino-N'-phenylharnstoff (F. 108°). — Dissobutylcarbaminsäurechlorid. Mit COCl<sub>2</sub>-Gas in sd. Bzl. bis zur völligen Lsg. Nach mehrfacher Dest. Kp.<sub>15</sub> 115°, ziemlich beständig gegen k., sofort zers. durch h. W. Mit alkoh. AgNO<sub>3</sub> sofort AgCl-Bldg. — Tetraisobutylharnstoff, C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>ON<sub>2</sub>. Mit Diisobutylamin in h. Bzl. Blättchen, F. 55°. — Diisobutylphenylharnstoff, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>. Aus Diisobutylamin u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> NCO. Prismen, F. 110°. Obiges Chlorid lieferte dagegen mit Anilin in Å. oder Bzl. Carbanilid. — Diisobutylcarbaminsaureazid, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>. In sd. Essigester (50 Stdn.). Kp.<sub>15</sub> 113 bis 115°, beim Erhitzen sehwach verpuffend. Verkochung in Tetralin ergab Blattchen von F. 81° noch unbekannter Natur. — Diisoamylcarbaminsaurechlorid, Kp.<sub>15</sub> 136 bis 140°, sehon von k. W. langsam zers. — Azid, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>4</sub>. Wie oben. Kp.<sub>15</sub> 146°. bis 149°. Verkochung in Tetralin ergab Nadelchen u. Stabchen von F. 138°, an-

nāhernd auf ein Biuretderiv, der Formel C<sub>22</sub>H<sub>47</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> stimmend.
α-Phenyl-β-benzylidenhydrazin-α-carbonsāureazid, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>5</sub> (I., X = H). Aus dem Chlorid (Busch u. Walter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1358 [1903]) in sd. Aceton (8 Stdn.). Nādelchen aus A., F. 133° unter Gasentw., bestāndig gegen sd. alkoh. AgNO3. — Beim Verkochen der Verb. in Xylol fallt ein unscharf bei ca. 3650 schm. Krystallpulver aus, welches reichlich Cyanursaure enthalt u. nur in h. Chinolin l. ist. Aus dem durch Verdampfen der Mutterlauge im Vakuum erhaltenen Rückstand wurden durch Behandlung mit NaOH 2 Verbb, gewonnen. Der alkalilosliche

Anteil ist Verb.  $C_{14}H_{17}ON_3$  (II. oder III., X=H), Nādelchen aus A. oder Bzl., F. 229°, wl. Lsg. in NaOH blāulich fluorescierend. Gibt mit alkoh. AgNO $_3$  auf Zusatz von NH $_4$ OH flockigen Nd. Der alkaliunl. Anteil bildet Nādelchen aus A., F. 182°, annāhernd auf  $C_{21}H_{16}ON_4$  stimmend, unl. in Alkalien u. Sāuren. —  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -o-chlorbenzylidenhydrazin- $\alpha$ -carbonsāurechlorid,  $C_0H_5$ -N(COCl)·N:CH· $C_6H_4$ Cl. Aus o-Chlorbenzylidenhydrazon u. COCl $_2$ -Toluollsg. in Ggw. von Pyridin. Blāttehen aus CH $_3$ OH, F. 86°. — Methylester,  $C_{15}H_{13}O_2N_2$ Cl. Aus der methylalkoh. Mutterlauge des vorigen. Nādelchen aus CH $_3$ OH, F. 159°. — N,N'-Diphenyl-N-[o-chlorbenzylidenamino]-harnstoff,  $C_{20}H_{10}ON_3$ Cl. Aus dem Chlorid u. Anilin in A. Nādelchen aus A., F. 209°, unl. in Alkalien. —  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -o-chlorbenzylidenhydrazin- $\alpha$ -carbonsāureazid,  $C_{14}H_{10}ON_5$ Cl (I., X=Cl). In sd. CH $_3$ OH (10 Stdn.). Blāttehen aus Bzl., F. 160° unter Gasentw. u. Orangegelbfārbung. — Verb.  $C_{14}H_{10}ON_3$ Cl (II. oder III., X=Cl). Aus vorigem in sd. Xylol, Nd. nach Waschen mit A. mit NaOH behandeln, Filtrat mit HCl fāllen. Nādelchen aus Bzl., F. 193°, fein verteilt l. in Alkalicarbonat u. NH $_4$ OH. Alkal. Lsgg. fluorescieren nicht. — Ein alkaliunl. Nebenprod. bildet Krystallpulver aus Xylol oder Eg., F. 240°. (Journ. prakt. Chem. [2] 117 [1927]. 185—210. Heidelberg, Univ.)

Karl Josephson, Monoacylderivate der Chinasaure. I. Vorl. Mitt. Vf. setzt seine früheren Unterss. (vgl. C. 1927. II. 925) mit Acetonchinid (I) fort, indem er dieses

 $\begin{array}{c|c} \text{CH}: \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \overset{\circ}{\text{CH}_2} - \overset{\circ}{\text{CH}} & \overset{\circ}{\text{CO}} \\ \text{CH} - \overset{\circ}{\text{CH}_2} & \overset{\circ}{\text{CO}} \\ & & & & & & \\ \text{III} & & & & & \\ \end{array}$ 

mit Zimtsāurechlorid (H) kuppelt u. auf diese Weise ein Aceton-Cinnamoyl-chinasāurelacton (III) synthetisiert. Bei der Abspaltung des Acetonrestes ergibt sich vermutlich das Cinnamoylchinasāurelacton, das als Ab-

kömmling der Cinnamoyl-chinasaure Interesse beansprucht; denn diese unterscheidet sich vielleicht von der Chlorogensaure (Depsid der Kaffeesaure mit der Chinasaure) nur durch das Fehlen der beiden Hydroxyle des Kaffeesaurerestes. — 4,3 g I (wieder dargestellt nach H. O. L. FISCHER) in 10 cem trockenem Pyridin gel. u. mit 3,36 g II in 15 cem Pyridin versetzt. Über Nacht bei Zimmertemp. stehen gelassen, abfiltriert u. III mit W. ausgefällt; aus A. umkrystallisiert, F. 189° (korr.).  $C_{19}H_{20}O_6$ , ll. in Chlf., Athylacetat, sl. in Ā. u. PAe. [ $\alpha$ ] = +10,6° (Chlf.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2270—72. Stockholm, Univ.)

Edmund Langley Hirst, Derivate des Orcins. I. Im Laufe von Unterss. über Flechtensäuren erwiesen sich die isomeren Orcylaldehydmonomethyläther als wichtige Zwischenprodd. von Synthesen. Zur naheren Aufklärung der Konst. wurden sie mit Acetophenon u. dessen Derivv. kondensiert. Durch Bldg. bzw. Nichtbldg. von Pyryliumsalzen bestätigten sich die den Monomethyläthern von GATTERMANN (C. 1908. I. 353) u. von Hoesch (C. 1913. I. 1680) bisher zugewiesenen Strukturformeln. — 7-Oxy-2-phenyl-5-methylbenzopyryliumsalze (I). Das Chlorid entsteht aus Orcylaldehyd u. Acetophenon in Methanol mit HCl.-Gas. Gelbe Nadeln. F. 206°. Perchlorat. Orange Prismen. F. unscharf unterhalb 245°. Jodid. Rote Prismen. F. 225° (Zers.). HgCli-Verb. Goldgelbe Nadeln. F. 229—230° (Zers.). FeCl<sub>3</sub>-Verb. C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Fe. Goldbraune Nadeln. F. 147-1480 (Zers.). Das Chlorid gibt mit H2SO4 apfelgrüne Fluorescenz. Anhydrobase, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Aus dem Chlorid mit CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na. Dunkelrote Nadeln aus Bzl. Sintert u. schm. bei 156—165° (Zers.). Swl. in W. In Methanol schwache Fluorescenz. Reagiert nicht mit CH<sub>3</sub>J in sd. Bzl. Dimethylsulfat liefert bei 120° ein Prod., woraus mit HCl u. FcCl3 7-Methoxy-2-phenyl-5-methylbenzopyryliumferrichlorid, C17H15O2Cl4Fe, erhalten wird, goldgelbe Tafeln oder Nadeln aus Eg., F. 1810 7-Oxy-4'-methoxy-2-phenyl-5-methylbenzopyryliumchlorid, C17H15O3Cl+ 11/<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O. Aus Orcylaldehyd u. Acetylanisol. Rote Nadeln aus Methanol + verd. HCl. F. 242—243° (Zers.). FeCl<sub>3</sub>-Verb. Gelbe Nadeln oder Tafeln. F. 149—150 (Zers.). L. in Essigsäure. Jodid. Mkr. rote Prismen. Unl. Das Chlorid fluoresciert in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Methanol stark, in W. u. Essigsäure schwach. — 7-Methoxy-2-phenyl-5-methylbenzopyryliumchlorid, C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl + 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O. Aus Orcylaldehyd-5-methylather (Everninaldehyd von Hoesch, I. c.) u. Acetophenon in Methanol mit HCl. Braune Nadeln aus verd. HCl. F. 173—1749 (Zers.). FeCl<sub>3</sub>-Verb. Nadeln oder Tafeln aus Essigsäure. F. 181—182° (Zers.). Jodid. Rote mkr. Nadeln. F. 191—192° (Zers.). Die Salze fluorescieren in W., Methanol oder  $\rm H_2SO_4$  apfelgrün. — 4',7-Dimethoxy-2-phenyl-5-methylbenzopyryliumchlorid,  $\rm C_{18}H_{17}O_3Cl+1^1/_2H_2O$ . Aus Everninaldehyd u.

Acetylanisol. Hellrote Nadeln aus verd. HCl. F. 214—215° (Zers.).  $FeCl_3$ -Verb. Gelbe Nadeln aus Essigsaure. F. 177° (Zers.). Fluoresciert in Lsg. apfelgrün. — p-Anisyl-4-oxy-2-methoxy-6-methylstyrylketon,  $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3O \cdot C_6H_1 \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot OH$ . Aus Orcylaldehyd-3-methylsther von GAT-

$$HO \cdot \underbrace{I}_{CH_a}^{OX} \cdot C_a H_s$$

(OCH<sub>3</sub>)·OH. Aus Orcylaldehyd-3-methylāther von GAT-TERMANN (l. c.) u. Acetylanisol mit KOH in Methanol. Gelbe Nadeln aus W.· F. 194—195°. HJ bewirkt Entmethylierung u. Bldg. eines in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> intensiv grün fluorescierenden Pyryliumsalzes. — 5-Methylcarbonatorcylaldehyd-3-methylāther, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Aus Orcylaldehyd-3-methyläther u. Chlorameisensäureester mit <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. NaOH in

äther u. Chlorameisensäureester mit ½,10°n. NaOH in Aceton. Nadeln aus verd. Aceton. F. 80—81°. Wird am Licht tief gelb, im Dunkeln wieder farblos. — Liefert mit KMnO4 in W. bei Ggw. von MgSO4 5-Methylcarbonatoorsellinsäure-3-methyläther, Nadeln aus Lg. + Essigester, F. 144°. Gibt mit Alkali Orsellinsäur-3-3-methyläther. — Die von Perkin u. Everrest (The Natural Organic Colouring Matters, 1918) aufgestellte Konst. der Ramalsäure ist zweifelhaft. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2490—95. Manchester u. Birmingham, Univ.) OSTERTAG.

Frank Mouatt Irvine und Robert Robinson, Eine Synthese von Pyryliumsalzen des Anthocyanidintypus. XIII. Einige Monoxyflavyliumsalze. (XII. vgl. C. 1927. II. 2197.) 3-Oxyflavyliumchlorid zeigt eine solche Neigung sich in die Pseudobase umzuwandeln, daß seine Reindarst. nicht gelingt; 6-Oxyflavyliumchlorid (I) wird weniger leicht verseift, liefert jedoch ebenfalls eine farblose Pseudobase. Im Falle der 2'- u. 4'-Oxyflavyliumsalze sind theoret. Anhydrobasen des Typus II u. III möglich. Tatsächlich sind die Anhydrobasen des 2'-Oxyflavyliumchlorids u. 2'-Oxy-8-methoxyflavyliumchlorids violette Substanzen, deren Isolicrung wegen Neigung zu Pseudobasenbldg. nicht gelingt. Die gefärbte Base des 4'-Oxyflavyliumchlorids ist ein Chinhydron, das als 4'-Oxyflavanhydron bezeichnet werden kann. Analog auch 4'-Oxy-8-methoxyflavanhydron. Zufällig wurde das 6-Methoxy-4-phenacylidenflaven (IV) unterseift wird.

$$\begin{array}{c|c} Cl & O \\ \hline O & O \\ \hline O & O \\ \hline CH_3O & CH_5 \\ \hline CH & CH_5 \\ \hline CH & CO \cdot C_0H_5 \\ \hline \end{array}$$

Versuch c. Durch direkte Kondensation von o-Vanillin mit Acetophenon durch HCl in Eg. 8-Methoxyflavyliumchlorid, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus verd. HCl mit 1 H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Verfärbung bei 170°, F. 190° (Zers.). Jodid, F. 134°. 2-Oxy-5-methoxybenzaldehyd u. Acetophenon geben in A. mit KOH kondensiert Phenyl-2-oxy-5-methoxystyrylketon, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus Bzl. oder 50°/<sub>0</sub>A., F. 104°. Als Nebenprod. entsteht 2-Oxy-5-methoxybenzylidendiacetophenon, C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, aus A. F. 125°. Das Styrylketon liefert in Eg. mit HCl 6-Methoxyflavyliumchlorid, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus 5°/<sub>0</sub> HCl mit 2 H<sub>2</sub>O, F. 97°, Ferrichlorid, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Fe, aus Eg. F. 203°, Jodid, aus A. F. 143°, Perjodid, F. 86 bis 87° u. Perchlorat, F. 200° (Zers.). Die vorsichtige Entmethylierung mit HJ in Phenol führt zu 6-Oxyflavyliumchlorid (I), aus A. gelbrote Nadeln, Ferrichlorid, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Fe, aus Eg. F. 198°. Chloroaurat, Verfärbung bei 180°, kein F. Aus p-Methoxyacetophenon u. Salicylaldehyd das Styrylketon u. hieraus über das Chlorid mit KJ 4'-Methoxyflavyliumjodid u. weiter mit HJ u. Phenol 4'-Oxyflavyliumperjodid, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus verd. HCl mit 2 H<sub>2</sub>O, F. 142° (Zers.). Verfärbung bei 135°, Chloroaurat, F. 177°. Aus dem Chlorid mit überschüssigem Na-Acetat 4'-Oxyflavanhydronaurat, F. 177°. Aus dem Chlorid mit überschüssigem Na-Acetat 4'-Oxyflavanhydronaurat, F. 177°. Aus dem Chlorid mit überschüssigem Na-Acetat 4'-Oxyflavanhydronaurat, F. 177°. Aus dem Chlorid mit überschüssigem Na-Acetat 4'-Oxyflavanhydronaurat, F. 177°. Aus dem Chlorid mit überschüssigem Na-Acetat 4'-Oxyflavanhydronaurat, F. 177°. Aus dem Chlorid mit überschüssigem Na-Acetat 4'-Oxyflavanhydronaurat, F. 177°. Aus dem Chlorid mit überschüssigem Na-Acetat 4'-Oxyflavanhydron-chlorid p-Oxyacetophenon, aus W. F. 110°, Acetylverb., F. 54°. Hieraus mit o-Vanillin u. HCl in HCOOH 4'-Oxy-8-methoxyflavyliumchlorid, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl, aus verd. HCl mit

1·H<sub>2</sub>O, F. 190° (Zers.), Verfarbung bei 170°, Ferrichlorid, F. 217°, Perjodid, F. 170 bis 173° (Zers.). Wie oben 4'-Oxy-8-methoxyflavanhydron, amorphe, dunkelrote M., Zers. bei 206°. Aus o-Acetoxyacetophenon u. Salicylaldehyd u. Isolieren als Ferrichlorid 2'-Oxyflavyliumferrichlorid, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Fe, aus Eg. F. 125°. o-Oxyacetophenon u. o-Vanillin kondensieren sich in HCOOH-HCl zu 2'-Oxy-8-methoxyflavyliumchlorid, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl, aus Methylalkohol rote Nadeln vom F. 188° (Zers.). Nach Feuerstein u. Kostanecki (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 710 [1898]) aus 2-Oxy-5-methoxybenzylidendiacetophenon Phenyl-β,2-oxy-5-methoxyphenylathylketon u. 6-Methoxyphenacylidenflaven, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (IV), aus A. oder Bzl. F. 146°. In Eg. mit HCl u. FeCl<sub>3</sub> behandelt 6-Methoxy-4-phenacylflavyliumferrichlorid, C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>Fe (V), F. 170° (Zers.). Das Phenyl-β,2-oxy-5-methoxyphenylathylketon (s. o.) konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden, wohl aber das Semicarbazon, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus A. F. 184° u. das p-Nitrophenylhydrazon, aus A. F. 163—165°. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2086—94. Manchester, Univ.)

Yojiro Tsuzuki, Die Bildung von Oxyderivaten des Diphenylenoxyds aus Resorcin. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 6 [1927]. 301—05. — C. 1927. I. 2651.) LB.

J. B. Conant und B. S. Garvey jr., Die Differentialspaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung durch Alkalimetalle. (Vgl. C. 1927. II. 54. 1841.) Obgleich Dibenzyldixanthyl bei 250 Sauerstoff so schnell wie ein dissoziiertes Athan absorbiert, reagiert es doch nicht mit 1% ig. Na-Amalgam in trockenem A. oder Bzl. selbst bei 24-std. Schütteln bei Zimmertemp. Unter den gleichen Bedingungen gibt Hexaphenylathan in 5 Min. eine rote Farbung unter Bldg. des Metallderiv. Bei 80° gibt das Dixanthyl eine Farbung, die aber beim Abkühlen verblaßt. Diese Tatsache, zusammen mit der großen Reaktivität gegen O<sub>2</sub>, zeigt, daß es bei Zimmertemp. in Leg. entweder etwas dissoziiert oder daß sieh eine Anzahl Moll. in reaktionsfähigem Zustande befinden. In der Hoffnung, andere Reagentien zu finden, die zwischen C-Bindungen versehiedener Reaktivität differenzieren, studierten Vff. das bei 25° fl. 40% ig. Na-Amalgam, das mit Hexaphenyläthan u. substituierten Dixanthylen bei Zimmertemp. in A. u. Bzl. reagiert. Mit Dixanthyl reagiert es nur merklich in A., hingegen nicht mit Tetraphenyläthan. Ebenso wie mit diesen Amalgamen kann man nach den Verss. der Vff. auch Na-K-Legierung in Ä. u. Bzl. zur Unterscheidung zwischen bestimmten Verbb. gebrauchen, die ein reaktives C-Atom an der C-Bindung enthalten. In letzterem Falle kann man die Geschwindigkeit der Spaltung auf 2 Wegen verfolgen. Entweder zersetzt man das K-Deriv. mit CO2 u. isoliert u. wagt die gebildete Saure, oder man titriert die Mischung mit feuchtem Bzl., bis die Farbe des Metallderiv. verschwindet. So wurden die Geschwindigkeiten der Spaltung von Dixanthyl, Dimethyldixanthyl, Diathyldixanthyl u. Dibutyldixanthyl mit K-Na-Legierung verglichen. Außer der Dimethylverb. reagieren diese Verbb. in Ä. mit annahernd gleicher Geschwindigkeit. In den ersten 5 Min. reagiert auch das Dimethyldixanthyl mit etwa derselben Geschwindigkeit als die anderen Verbb., dann aber fallt die Geschwindigkeit schnell ab, so daß nach 250 Min. nur 25% reagiert haben. Es scheint, daß hier irreversible Umlagerung oder Zers. eintritt. Mit 40% ig. Na-Amalgam verlief die Rk. bei diesen Verbb. so langsam, daß keine zuverlässigen Zahlen erhalten werden konnten. 40% ig. Na-Amalgam differenziert in Bzl.-Lsg. klar zwischen Dixanthyl u. den prim. Alkylderivv. Daß dies bei der K-Na-Legierung nicht der Fall ist, glauben die Vff. darauf zurückführen zu müssen, daß bei diesem kraftigen Reagenz ein physikal. Prozoß u. kein chem. die Geschwindigkeit der heterogenen Rk. kontrolliert.

Versuche. 1 g des substituierten Dixanthyls in 100 ccm absol. Ä. wurde 16 Stdn. mit 10 ccm K-Na-Legierung in N<sub>2</sub>-Atmosphäre geschüttelt u. die rote Leg. mit CO<sub>2</sub> behandelt. — Methylzanthansäure. Aus Dimethyldixanthyl, F. 205—206°. Methylester, F. 96—97°. — Athylxanthansäure. Aus Diāthyldixanthyl, F. 173—174°. — n-Butylxanthansäure. Aus Di-n-butyldixanthyl, F. 144—145°. Methylester, F. 73 bis 74°. — Benzylxanthansäure. Aus Dibenzyldixanthyl, F. 232°. Methylester, F. 103 bis 104°. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2599—2603. Cambridge [Mass.], Univ.)

O. Magidson und G. Menschikow, Über quaternüre Pyridinbasen. (Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.] Lfg. 16. 7—20. 1926. — C. 1926. II. 859.) BKM. O. Magidson und G. Menschikow, Iodierung von α-Aminopyridin. (Vgl. vorst. Ref.) L. c. wurde die Bldg. vom Perjodid des jodierten N'-Methyl-α-pyridonimids beschrieben. Das ihm zugrundeliegende β'-Jod-α-aminopyridin (I) läßt sich bereiten durch Einw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf α-Aminopyridin in wss. HJ oder bei Einw. von KJ u. KJO<sub>3</sub>

auf α-Aminopyridin in saurer Lsg. oder aus α-Aminopyridin u. J in wss. KJ. In allen Fallen entsteht erst das Perjodid von I, woraus I durch h. Lauge isoliert wird. Die  $\mathrm{NH}_2$ -Gruppe in I hat alle Eigg. der  $\mathrm{NH}_2$ -Gruppe in α-Aminopyridin. Das J wird weder durch ,,Naturkupfer C" noch durch AgNO<sub>2</sub> abgespalten. Die β'-Stellung des J wurde durch folgende Doppelsynthese bewiesen, die dasselbe β'-Jod-α-methoxypyridin (III) ergab; die Konst. von β'-Nuro-α-pyridon (IV) ist bekannt (vgl. TSCHITSCHIBABIN, Unterss. auf dem Gebiete von Pyridonbasen, Moskau 1918). Im Gegensatz zu α-Aminopyridin läßt sich α-Pyridon nur schwer jodieren.

Versuche. Bldg. des Perjodids von I,  $C_5H_5N_2J_2$ . 1. Man löst 6 g  $\alpha$ -Aminopyridin in 175 g 15%, ig. HJ auf u. setzt allmählich 3,5 g  $H_2O_2$  in 60 ccm W. hinzu. 2. Man löst 5 g α-Aminopyridin in 20 ccm W. u. fügt eine Lsg. von 14 g J u. 14 g KJ in 80 g W. hinzu. Das Perjodid wurde durch kurzes Kochen mit verd. KOH zerlegt. I,  $C_5H_5N_2J$ , flache Nadeln (aus W.), F. 129°, swl. in k. W., sonst ll. Hydrojodid von I: weiße Nadeln (aus A.), werden beim Liegen an der Luft dunkel. *Pikrat* von I: gelbe Nadeln (aus A. oder Aceton), F. 240° (Zers.). — Ein Dijod-α-aminopyridin konnte selbst beim Erhitzen von α-Aminopyridin mit viel Jod nicht erhalten werden. —  $\beta'$ -Jod- $\alpha$ -pyridylnitramin,  $C_5H_4O_2N_3J=J\cdot C_5H_3N(NH\cdot NO_2),$  aus 2~g I in 15~ccm  $H_2SO_4+4~ccm$  W. mit 1~g HNO $_3$  (D. 1,4) unter Kühlung, gelbliche Nadeln (aus Āthylacetat), F. 189° (Zers.), ll. in verd. Alkalilauge, swl. in k. A., W. Läßt sich durch  $H_2SO_4$  nicht zum Jodaminonitropyridin isomerisieren. — β'-Jod-α-pyridon.  $C_bH_4ONJ$ . aus 2,2 g β'-Jod-α-aminopyridin in 13 g  $20^{\circ}/_{0}$ ig.  $H_2SO_4$  mit 1 g NaNO<sub>2</sub> in 4 ccm W. beim Kühlen, gelbliche Prismen (aus W.), F. 183—189° (durch weitere Umkrystallisationen ließ sich der Schmelzbereich nicht verengern); sublimiert oberhalb 1400, l. in A., konz. Sauren, verd. Alkalilauge, wl. in konz. Alkalilauge. — β'-Jod-α-chlorpyridin (II) entsteht als Jodidchlorid C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NClJ+ClJ aus I u. NaNO<sub>2</sub> in HCl (D. 1,19); perlmutterartige Schuppen (aus verd. A.), F. 99°, riecht ähnlich wie Benzaldehyd, II. in A., I. in A., swl. in W. u. konz. HCl. Neben II bildet sich in geringerer Menge  $\beta'$ -Jod- $\alpha$ -pyridon. —  $\beta'$ -Jod- $\alpha$ -pyridon wurde einmal auch aus  $\alpha$ -Pyridon dargestellt: man erwarmte auf dem Wasserbad 2 g α-Pyridon mit 2,5 g J, 0,8 ccm 30%,ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. einem Körnehen Fe im Rohr während 10 Stdn. u. behandelte danach den Inhalt mit w. konz. NH<sub>3</sub>; Ausbeute:  $0.3g. - \beta'$ -Jod- $\alpha$ -methoxypyridin (III), Bldg. beim Kochen von II mit Na-Methylat in CH<sub>3</sub>OH, Reinigung über das Pikrat; Ol, Kp. 231°, riecht ahnlich wie Nerolin. Pikrat, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>J, rhomb. Krystalle (aus A.), F. 147°. — β'-Nitroa-methoxypyridin (V), aus dem Ag-Salz von IV u. CH3J in A. beim Schütteln im Dunkeln, Nadeln (aus W.), F. 110°, besitzt einen Irisgeruch, flüchtig mit Wasserdampf, ll. in A., l. in A. —  $\beta'$ -Amino-a-methoxypyridin (VI) wurde aus V mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl, als ein sehr leicht oxydierbares Öl erhalten, das sofort diazotiert wurde. Beim Umsetzen der Diazoverb. mit KJ entstand III, Kp. 22 85°, ident. mit dem aus II erhaltenen Praparat.

(Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau Lfg. 16 [1926]. 23—30.) BIKERMAN. William Hobson Mills, John Davies Parkin und William Joseph Victor Ward, Die Konfiguration des Ammoniumions. II. Geometrisch isomere quaternäre Ammoniumsalze, die sich vom 4-Phenyl- und 4-Oxypiperidin ableiten. (I. vgl. MILLS u. WARREN, C. 1926. I. 1571.) 4-Phenyl- u. 4-Oxypiperidin liefern quaternäre Ammoniumsalze (I), die sich in 2 isomere Formen zerlegen lassen, wenn R' u. R'' verschieden sind, aber nur in einer Form vorliegen, wenn die beiden Radikale ident. sind. Dieser Befund stimmt mit der Annahme überein, daß das Ammonium eine tetra edrisch cu. nicht eine pyramidaler Konfiguration müßten auch Salze mit ident. Radikalen in 2 Formen existieren, während die dargestellten Salze dieses Typs scharfen F. aufwissen u. bei frakt. Krystallisation keine Anzeichen für die Existenz einer zweiten Modifikation zeigten. — Die Isomerie der Salze mit verschiedenen Radikalen entspricht im Sinne der Formeln II u. IIa der cis-trans Isomerie bei den substituierten Cyclohexanen. Die Stereoisomeren sind recht beständig; Umwandlungen bei gewöhnlicher Temp. be-

wirken keine Konfigurationsänderungen, dagegen erfolgt beim Erhitzen leicht Umlagerung. Bei der Einw. von Benzylchlorid auf Phenyläthylpiperidin u. von Bromessigester auf Oxymethylpiperidin entstehen die beiden Isomeren etwa im Verhältnis 2:3. — Bei der Isomerie quaternärer Salze aus Coniin handelt es sich nicht, wie SCHOLTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3627. 38. 595 [1904/05]) annahm, um verschiedene Konfiguration in den beiden Asymmetriezentren C u. N, sondern um eis-trans-Isomerie nach III u. IIIa.

4-Phenyl-1-methylpiperidin, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N. Aus 4-Phenylpiperidin u. CH<sub>3</sub>J mit ·10°/<sub>o</sub>ig, NaOH; man entfernt unverändertes Phenylpiperidin mit Benzoylehlorid. Bldg. auch aus Phenylpiperidin-HCl u. Formaldehyd. Fl., F. 9°; Kp<sub>·11</sub> 122—123°, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N·HCl. Tafelchen aus A. + A., F. 196-198°. Perchlorat. Nadeln, F. 106-107°. Ll. in A., wl. in W., schm. unter W. bei ca. 25°. Pikrat, F. 244° (Zers.). — 4-Phenyl-1-äthylpiperidin, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N. F. 11°, Kp.<sub>11</sub> 137°. C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N·HCl, F. 203—205°. Perchlorat, F. 112° (aus A.). — 4-Phenyl-1-n-propylpiperidin, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N, F. 13°. Kp.<sub>11</sub> 150°. C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N·HCl, F. 250° (Zers.). Zwl. in k. W. Perchlorat, F. 160—162,5° (aus A.-A.). — α-4-Phenyl-1-methyl-1-athylpiperidiniumsalze. Jodid, C14H22NJ. Aus 4-Phenyl-1-methylpiperidin u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J; bildet den leichter l. Anteil des entstehenden Prod., weitere Trennung über die Perchlorate, die sich in der Löslichkeit umgekehrt verhalten. Tafeln aus Chlf. durch A., F. 180-1810. Schm. unter W., zwl. in W., Il. in A., sll. in Chlf. Perchlorat, Nadeln, F. 135°. —  $\beta$ -4-Phenyl-1-methyl-1-äthylpiperidiniumsalze. Jodid,  $C_{14}H_{22}NJ$ . Bldg. u. Reindarst. wie beim  $\alpha$ -Salz. Ist dimorph, Tafeln aus W., F. 140°, wird nach dem Schmelzen fest u. sehm. wieder bei 146°. Zerfließt bei Berührung mit k. W. Perchlorat, Tafeln, F. 159°. Wl. in k. A., sll. in k. W. — 4-Phenyl-1-benzyl-1-āthylpiperidinumsalze. Aus Phenylāthylpiperidin u. Benzylchlorid. α-Jodid, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>NJ. Tafeln aus verd. A., F. 240° (Zers.). α-Perchlorat, F. 208° (aus A.). β-Jodid, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>NJ. Nadeln aus verd. A., F. 210—215°. Geht oberhalb des F. in das α-Jodid über. β-Perchlorat, F. 208° (aus A.). β-Jodid über. β-Perchlorat, F. 208°. F. 189°. Gemische von α-Perchlorat mit 20, 35, 50, 63, 75, 85°/ $_0$  β-Form schm. bei 195, 184, 172, 170, 176, 182°. — 4-Phenyl-1,1-diathylpiperidiniumjodid,  $C_{15}H_{24}NJ$ . Aus Phenylathylpiperidin u. Athyljodid. Krystalle aus A. F. 177°. — 4-Phenyl-1,1-dipropyl-piperidiniumjodid, C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>NJ. Aus Phenylpropylpiperidin u. Propyljodid, F. 190°.

4-Oxy-1-methylpiperidin, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ON. Aus 1-Methyl-4-pyridon mit Na in sd. absol.
A. Kp.<sub>18</sub> 105°. Krystallisiert beim Aufbewehren, F. 28°. C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>ON·HCl. Prismen aus absol. A., F. 157—158°. Sll. in W. C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON·HBr. Nadeln aus A., F. 139—140°. α-Brommethylat des 4-Oxy-1-piperidylessigsäureathylesters,  $C_{10}H_{20}O_3NBr$ . Aus 4-Oxy-1-methylpiperidin u. Bromessigester in Bzl. bei gewöhnlicher Temp., das entstehende Gemisch von α- u.  $\beta$ -Salz wird mit absol. A. ausgekocht u. der Rückstand aus A. umkrystallisiert. Prismen, F. 221° (Zers.). Sll. in W. Pikrat, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Gelbe Nadeln, F. 152—153°. Māßig l. in A. u. W. — α-Methylbetain der 4-Oxypiperidylessigsäure, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Aus dem α-Brommethylat mit Silberoxyd. Blattchen aus A., F. 271-272°. Ll. in W. — α-Brommethylat der 4-Oxypiperidylessigsäure, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NBr. Aus dem α-Betain mit HBr. Prismen aus A., F. 170—172°. Bei Anwendung von zu wenig HBr entsteht ein bas. Salz,  $C_{18}H_{31}O_{5}N_{2}Br$ , wahrscheinlich  $HO \cdot C_{8}H_{9} \cdot NBr(CH_{2} \cdot CH_{2} \cdot CG_{2} \cdot \cdot \cdot \cdot N(CH_{3})(CH_{2} \cdot CO_{2}H)C_{5}H_{9} \cdot OH;$  Nadeln aus A., F. 215—218° (Zers.). —  $\beta$ -Methylbetain der 4-Oxypiperidylessigsaure,  $C_{8}H_{15}O_{3}N$ . Der alkoh. Auszug aus dem rohen Bromnethylat (s. o.) wird mit  $Ag_{2}O$  behandelt. Prismen mit  $1H_{2}O$  aus A., F. 266—267°. Ll. in W. — Gibt mit HBr das β-Brommethylat, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NBr, Prismen aus A., F. 210<sup>o</sup> (Zers.); mit zu wenig HBr das bas. Salz,  $C_{16}H_{31}O_8N_2Br$ , Nadeln aus A., F. 220—221° (Zers.), mit alkoh. HCl in absol. A. das  $\beta$ -Chlormethylat des 4-Oxypiperidylessigsaureathylesters,  $C_{10}H_{10}O_3NCl$ , Blattchen aus A., F. 206° (Zers.); Pikrat,  $C_{16}H_{22}O_{10}N_4$ , Nadeln, aus W., F. 126°; mit alkoh. HBr das entsprechende  $\beta$ -Brommethylat, F. 206° (aus A.). Die α- u. β-Brommethylate der Athylester geben eine fortlaufende Reihe fester Lsgg., vgl. Original. — Verss., aus dem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Brommethylat der Oxypiperidylessigsaure ein Lacton herzustellen, mißlangen; ebenso Verss. über Lactonbldg. aus 4-Bromacet-X. 1.

oxy-1-methylpiperidin (Darst. dieser Verb. C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub> aus 4-Oxy-1-methylpiperidin u. Bromacetylbromid in Bzl.; Nadeln aus A., F. 172°, sll. in W.). (Journ. chem. Soc., London 1927. 2613—26. Cambridge, Univ.)

OSTERTAG.

Hanns John, Chinolinderivate. IV. Synthese substituierter 2-Styrylchinolin-4-carbonsauren. (III. vgl. C. 1926. II. 1754.) Das Darst.-Verf. dieser Säuren bildet eine weitere Verallgemeinerung der FRIEDLÄNDERschen Chinolinsynthese, z. B.: CO,H

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> CO CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> C CH

Versuche. (Mit Fritz Kahl.)

Settin in 19.5 g 232/ ig KOH leep 2.0 g Population of the Charles CH Char

4 g Isatin in 19,5 g 33% ig. KOH losen, 3,9 g Benzalaceton zugeben, 8 Stdn. auf Wasserbad erhitzen, mit W. aufnehmen, 10 Min. kochen, h. filtrieren, Rückstand mit W. u. wenig Lauge auskochen, bis Probe mit Essigsäure keinen Nd. mehr gibt, Lsg. nach Einengen u. Behandeln mit Tierkohle mit 2-n. Essigsäure ansäuern, in Eisschrank stellen. Nach Umfällen aus Soda + Essigsaure gelbe Nadeln aus Eg., F. 294—295° (Zers.). — Äthylester, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Nadeln aus Bzn., F. 76°. — 2-[Phenyläthyl]-chinolin-4-carbonsäure, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Aus obiger Saure mit HJ (D. 2,0) u. P
in Eg. Platten aus A., F. 219—220°. — 2-Styryl-6-methylchinolin-4-carbonsäure,
C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N. Aus 5-Methylisatin. Hellgelbe Nadeln aus Eg. 5 Chloricatin. Hellgelbe 2-Styryl-6-chlorchinolin-4-carbonsāure, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl. Aus 5-Chlorisatin. Hellgelbe Stäbehen aus absol. A., F. 242—243°. — 2-Styryl-6-bromchinolin-4-carbonsāure, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NBr. Aus 5-Bromisatin. Gelbe Blattchen aus Bzl., Nadeln aus Eg., F. 287°. — 2-Styryl-6-jodchinolin-4-carbonsäure, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NJ. Aus 5-Jodisatin (dieses vgl. Borsche u. Mitarbeiter, C. **1924**. II. 2480). Würfel aus Eg., F. 295—296° (Zers.). — 2-Styryl-6,8-dibromchinolin-4-carbonsäure, C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>. Aus 5,7-Dibromisatin. Gelbe Krystalle aus Bzl., dann absol. A., F. 238—240°. — 2-Styryl-5-chlor-6-bromchinolin-4-carbonsäure, C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NClBr. Aus 4-Chlor-5-bromisatin. Gelbbraune Krystallehen aus Eg., F. 279°. — 2-[4'-Methylstyryl]-chinolin-4-carbonsäure, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Aus Isatin u. p-Toluylidenaceton. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 271—272°. —  $^{15}$  2-[4'-Chlorstyryl]-chinolin-4-carbonsäure,  $C_{18}H_{12}O_2NCl$ . Mit p-Chlorbenzalaceton. Gelbliche Nadeln aus Eg., F. über 300°. —  $^{2}$ -[4'-Dimethylaminostyryl]-chinolin-4-carbonsäure,  $C_{20}H_{18}O_2N_2$ . Mit p-Dimethylaminobenzalaceton. Rotviolette Nadeln aus Eg., F. 260—261°. — 2-[2'-Oxystyryl]-chinolin-4-carbonsāure,  $C_{18}H_{13}O_3N$ . Mit o-Oxybenzalaceton. Krystāllchen aus Nitrobzl., F. über 300°. Mit FeCl $_3$  in W. rot. — 2-[4'-Methoxystyryl]-chinolin-4-carbonsāure,  $C_{19}H_{15}O_3N$ . Mit Anisalaceton. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 285°. — 2-[3',4'-Dioxystyryl]-chinolin-4-carbonsāure, C18H13O4N. Mit 3,4-Dioxybenzalaceton (dieses vgl. Pearson, C. 1919. III. 936). Kohlenartig, fast unl. — 2-[3'-Methoxy-4'-oxystyryl]-chinolin-4-carbonsāure, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Mit Vanillylidenaceton. Braunrote Nadeldrusen aus Nitrobzl., F. 282—283°. Mit FeCl<sub>3</sub> in W. kirschrot. — 2-[3',4'-Dimethoxystyryl]-chinolin-4-carbonsāure, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N. Mit 3,4-Dimethoxybenzalaceton. Gelbe Nadeln aus Eg. oder absol. A., F. 253—254°. — 2-[3',4'-Methylendioxystyryl]-chinolin-4-carbonsäure,  $C_{10}H_{13}O_4N$ . Mit Piperonylidenaceton. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 270—271°. — 2-[4'-Dimethylaminostyryl]-6-bromchinolin-4-carbonsäure,  $C_{20}H_{17}O_2N_2$ Br. Aus 5-Bromisatin u. p-Dimethylaminobenzalaceton. Rotbraune Krystalle aus Nitrobzl., F. 264-2650. - 2-[3',4'-Methylendioxystyryl]-6-bromchinolin-4-carbonsāure, C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>NBr. Wie vorst. mit Piperonylidenaceton. Gelbe Nadeln aus Eg., F. über 305°. — Die Säuren sind meist wl. oder unl. in W., Ä., k. A., Bzl., leichter l. in h. A., Bzl., Eg., ll. in Nitrobzl. Von jeder Säure sind zahlreiche Salze kurz angegeben; dieselben sind teils undeutlich krystallin., teils gut krystallisiert. (Journ. prakt. Chem. [2] 117 [1927]. 214-24. Prag, Dtsch. Hyg. Inst.) LINDENBAUM.

Munio Kotake, Über die Kondensationsprodukte des Isatins. I. 2,3-Dioxy-3,4-dihydrochinolin-4-carbonsāure. Das schon von HILL u. HENZE (C. 1925. I. 1078) als amorphe Substanz beschriebene Kondensationsprod. des Isatins mit Hydantoin, Oxindolidenhydantoin (I.), erhielt Vf. in krystallisierter Form, zunachst als Diacetylderiv. Durch Red. des letzteren entsteht Oxindolylhydantoin (II.). Dieses hoffte Vf. zur Oxindolylamnnoessigsäure aufspalten zu können, erhielt aber an deren Stelle 2,3-Dioxy-3,4-dihydrochinolin-4-carbonsäure (IV.). Als Zwischenprod. ist III. anzunehmen, in welchem das seitenständige NH2 gegen OH ausgetauscht wird. IV.

laßt sich leicht zu 2-Oxychinolin abbauen.

Versuche. Diacetyloxindolidenhydantoin, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>. Aus Isatin, Hydantoin, Na-Acetat u. Acetanhydrid (Wasserbad, 10 Min.). Gelbe Nadeln aus Acetanhydrid, bei 245° verkohlend, swl. — Oxindolidenhydantoin, C<sub>11</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (I.). Voriges in k. verd. NH<sub>4</sub>OH lösen, mit HCl fāllen. Orangerote Prismen aus Eg., bei 310° noch unvorandert. — Oxindolylhydantoin, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (II.). 1. Aus dem Diacetylderiv. mit 3°/<sub>o</sub>ig. Na-Amalgam in k. verd. KOH, Filtrat mit HCl fāllen. 2. Diacetylderiv. mit Zinkstaub in Eg. bis zur Entfarbung erhitzen, über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vakuum verdampfen, mit W. waschen, dieses Zwischenprod. von unbekannter Natur (Prismen aus Eg., Zers. bei ca. 243°) in verd. Lauge lösen, mit HCl fāllen. Prismen, F. 283—284°. — Diacetylderiv., C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, Prismen aus Eg., F. 220—224°. — 2.3-Dioxy-3,4-dihydrochinolin4-carbonsāure, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N (IV.). II. mit konz. Ba(OH)<sub>2</sub> bis zur Beendigung der NH<sub>3</sub>-Entw. erhitzen, nach Zusatz von W. filtrieren, einengen, mit HCl fāllen. Prismen aus W., F. über 310°. Cu-Salz, schwach blaue, in W. swl. Krystalle. Ag-Salz, weiß, wl. — 2-Oxychinolin, C<sub>9</sub>H<sub>1</sub>ON. Voriges Ag-Salz im Schiffchen langsam erhitzen. Sublimat liefert nach Umfāllen aus Lauge + CO<sub>2</sub> Nadeln aus W., F. 194—196°. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 6 [1927]. 61—65. Tokio.) LINDENBAUM. Jacques Malan und Robert Robinson, Leichter Ringschluβ zu einem Derivat des

Jacques Malan und Robert Robinson, Leichter Ringschluß zu einem Derivat des Dihydroisochinolins, im Gegensatz zu der Schwierigkeit der analogen Bildung eines Isoindolderivats. Beispiele für die Darst. von Isoindolderivv. nach Art der Dihydroisochinolinsynthese von BISCHLER u. NAPIERALSKI sind nicht bekannt; eigene Verss. der Vff., Acet- u. Benzpiperonylmethylamide CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·COR durch Wasserabspaltung in I zu verwandeln, waren erfolglos. Es gelang nun, festzustellen, daß dieses Versagen nicht auf Zufälligkeiten zurückzuführen ist. Das Formamid CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·N(CHO)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>: O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (II) könnte bei der Einw. von POCl<sub>3</sub> einen fünf- oder sechsgliedrigen Heteroring liefern; das Rk.-Prod. enthält aber ausschließlich den Sechsringkörper; dessen Bromid mit der Verb. aus Piperonylmethylbromid u. Methylendioxydihydroisochinolin ident. ist. — Zur Erklärung wird angenommen, daß die positive Ladung des N-Atoms dem Ringschluß zum Isoindolderiv, hinderlich ist.

Piperonylmethylamin. Aus Piperonaloxim mit Zinkstaub in 50% ig. Essigsaure. Kp.50 172°. (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Orange Nadeln aus W. Pikrat, Nadeln aus W., F. 198°. — Piperonyltrimethylammoniumjodid, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NJ = CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J. Bldg. mit CH<sub>3</sub>J. Gelbe Prismen aus A., F. 219° (Zers.). — Benzalpiperonylmethylamin, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·N: CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Nadeln aus A., F. 51—52°. Pikrat, Hellgelbe Nadeln aus A., F. 206°. — 2-Carbomethoxyveratrylidenpiperonylmethylamin, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N = CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·N: CH·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Aus Opiansauremethylester u. Piperonylmethylamin bei 150°. Mkr. Nadeln aus A., F. 181°. Liefert mit CH<sub>3</sub>ONa in Methanol Verb. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N, Prismen aus Methanol, F. 159° (die Annahme, daß hier 4-Oxy-5,6-dimethoxy-3-piperonylisochinolin vorliegt, ist unwahrscheinlich), welche mit CH<sub>3</sub>J in Methylpiperonylmethylaminhydrojodid übergeht. — Dipiperonylmethylamin. Nebenprod. der Darst. von Piperonylmethylamin. Nadeln aus A., F. 114°. Kp.<sub>50</sub> 230°. — Acetpiperonylmethylamid, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Nadeln aus Bzl., F. 103°. Wird ebenso wie Benzpiperonylmethylamid (F. 117°) durch POCl<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> oder SnCl<sub>4</sub> entweder nicht verändert oder in dunkelviolette Prodd. umgewandelt. — Veratrumsaurephenacylester, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> = (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Aus ω-Bromacetophenon u. veratrumsaurem Ag. in sd. A. Prismen aus A., F. 122°. Verss. zur Überführung in ein Isocumarinderiv. waren erfolglos. — Piperonylmethyl-β-piperonylāthylamin u. Na in absol. A. bei 140°. Nadeln aus PAe., F. 53°. Ll. in A., Bzl. HCl-Salz. Nadeln aus W., swl. in verd. HCl. Nitrosoverb. Nadeln aus A., F. 127—128°. — Dinitroverb., Tafeln aus A., F. 134—135°. — N-Formylderiv., C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N (II). Bldg. durch Kochen mit wasserfreier Ameisensaure. Prismen aus PAe., F. 89—90°, meist ll. — 6,7-Methylen

dioxy-2-piperonylmethyl-3,4-dihydroisochinoliniumsalze (III). Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> aus II durch Einw. von POCl<sub>3</sub> u. Behandlung des Prod. mit Pikrinsäure. Gelbe mkr. Rhomben aus Aceton, F. 184—185°. Bromid, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>NBr. Aus 6,7-Methylendioxy-3,4-dihydroisochinolin u. Piperonylmethylbromid in Bzl. Gelbe Nadeln aus A., F. 230°. Wl. in W., leichter in A. mit schwach gelber u. blauer Fluorescenz. Pikrinsäure liefert das obige Pikrat. — 6,7-Methylendioxy-1-nitromethyl-2-piperonylmethyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Das Bromid oder Pikrat (III) wird in das Carbinol übergeführt, dieses in A. mit Nitromethan erhitzt. Prismen aus A., F. 124 bis 125°. — 6,7-Methylendioxy-1-cyan-2-piperonylmethyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Aus dem Bromid (III) u. KCN in W. Tafeln aus A., F. 151°. Unl. in k., C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Aus dem Bromid (III) u. KCN in W. Tafeln aus A., F. 151°. Unl. in k. konz. HCl unverändert l. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2653—57.) OSTERTAG. F. J. Moore und E. H. Huntress, Unsymmetrische Phenanthridone. II. Eine neue präparative Methode: 7-Nitrophenanthridon durch Beckmannsche Umlagerung

F. J. Moore und E. H. Huntress, Unsymmetrische Phenanthridone. II. Eine neue präparative Methode: 7-Nitrophenanthridon durch Beckmannsche Umlagerung des 2-Nitrofluorenonoxims. (I. vgl. C. 1927. II. 437.) BECKMANN u. WEGERHOFF (LIEBIGS Ann. 252. 35 [1889]) erhielten bei der Einw. von HCl + Essigsäureanhydrid auf Fluorenonoxim nur Acetylierung, bei Einw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Gemisch von Sulfonsäuren. Beim Kochen der Verb. mit PCl<sub>5</sub> in POCl<sub>3</sub> konnte ein viscoser Öl isoliert werden, das beim Behandeln mit W. eine nahezu farblose Verb. vom F. 287° lieferte, die aber nicht identifiziert werden konnte. Bei Wiederholung der Verss. fanden die Vff., daß die Verb. Phenanthridon ist. Obgleich Fluorenonoxim nur in

$$\begin{array}{c|c}
\hline
I \\
\hline
C \\
NOH
\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}
\hline
C \\
OH
\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}
\hline
II \\
\hline
C \\
OH
\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}
\hline
C \\
OH
\end{array}$$

einer Form existieren kann, müssen nach der Theorie die unsymm. Monosubstitutionsprodd. in 2 stereoisom. Formen bestehen, die bei der Beckmannschen Umlagerung 2 verschiedene, aber isom. substituierte Phenanthridone liefern müßten. Vff. fanden aber, daß bei Behandlung von 2-Nitrofluorenon mit Hydroxylaminhydrochlorid 75—85°/<sub>0</sub> des einen der beiden möglichen Stereoisomeren entstehen, das bei der Umlagerung mit PCl<sub>5</sub> in POCl<sub>3</sub> fast quantitativ 7-Nitrophenanthridon gibt. Bei Einw. der Phosphorhalide ersetzt Cl das Hydroxyl, wobei ein Gemisch zweier Verbb. entsteht, die durch Krystallisation nicht leicht getrennt werden können. Da die Rk. des Gemisches mit W. 87°/<sub>0</sub> 7-Nitrophenanthridon liefert, ohne Anzeichen für die Ggw. des 2-Nitroisomeren, nehmen die Vff. an, daß es sich um ein Gemisch des Oximehlorids u. seines Umlagerungsprod. handelt.

Infolge der guten Ausbeuten ist das Verf. gut zur Darst. von VI geeignet.

Versuche. Fluorenon. Darst. durch Oxydation von Fluoren mit Na-Dichromat in Eg. Ausbeute 92°/0. — Fluorenonoxim (I). Darst. nach Spiegler (Monatsh. Chem. 5. 195 [1884]). Ausbeute 82°/0, F. 195—196° (korr.). — Phenanthridon. Aus vorst. Verb. (1 Mol.) mit 1,4 Mol. PCl<sub>5</sub> in 21 Mol. POCl<sub>3</sub> durch Kochen. F. 293—294° (korr.). — 2-Nitrofluoren. Darst. durch Nitrieren von Fluoren nach Diels (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1758 [1901]). Ausbeute 66°/0, F. 154—154,5° (korr.). — 2-Nitrofluorenon. Aus vorst. Verb. durch Oxydation mit Na-Dichromat in Eg. Ausbeute 91°/0, F. 219—221° (korr.). — 2-Nitrofluorenonoxim, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (III). Durch Erhitzen vorst. Verb. mit Hydroxylaminhydrochlorid in A. Ausbeute 75°/0, F. 269 bis 270° (korr.) unter Zers. Je mehr das Prod. umkrystallisiert wird, desto schlechter wird infolge auftretender Umlagerung der F. Hydrolyse liefert 2-Nitrofluorenon. Einw. von PCl<sub>5</sub> in POCl<sub>3</sub> liefert das 2-Nitrofluorenon-9-imidchlorid (IV), wahrscheinlich im Gemisch mit 7-Nitro-9-mesochlorphenanthridin (V). — 7-Nitrophenanthridon, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N (VI). Durch Kochen des Chloridgemisches mit Chlorbenzol, Eg., 50°/0 ig.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder aus III beim Kochen mit PCl<sub>5</sub> in POCl<sub>3</sub> u. Erhitzen des Prod. mit 50% ig,
 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. F. 290—292% (korr.). (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2618—24. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.)

H. Jensen, Bemerkung zur Mitteilung von Kurt Lehmstedt: Über Nitro- und Aminoacridine. (Vgl. Lehmstedt, C. 1927. II. 577.) Vf. hat mit M. Friedrich eine Synthese der Acridinderivv. ausgearbeitet, mit deren Hilfe er die Mononitroverbb. direkt, nicht wie Lehmstedt über die bekannten Nitroacridone, darstellt; er gelangt aber dabei zu den gleichen Resultaten. Das 4-Aminoacridin von Lehmstedt ist bereits in der Literatur beschrieben, jedoch mit andern Eigg. als Lehmstedt angibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2033. Louisville, U. S. A., Univ.) MICHEEL.

K. Lehmstedt, Zu der Bemerkung von H. Jensen. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. stellt den F. des 4-Amino-acridins richtig, der nicht, wie früher angegeben 125°, sondern 105° beträgt. Daraus ergibt sich die Identität dieser Verb. mit dem von andern Autoren als 9-Aminoacridin bezeichneten Körper (F. 105—106°). Auch in den übrigen Eigg. stimmen die beschriebenen Verbb. überein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2413.)

Louis F. Fieser und Marion A. Ames, Ein Vergleich heterocyclischer Systeme mit Benzol. II. Reduktionspotentiale von Chinonen, die den Pyridin-, Imidazol-, Tri-azol- und Thiophenring enthalten. (I. vgl. C. 1926. I. 3476.) Der Vergleich der Red.-Potentiale von Chinonen der Naphthalin- u. Phenanthrenreihe mit solchen, die den 2-Phenyltriazolring an Stelle eines Benzolrings enthalten, ergab eine überraschende Ähnlichkeit zwischen den heterocycl. Kernen u. Bzl. 1-Phenylbenztriazol-4,5-chinon (I) erleidet zu sehnelle Zers., als daß die EK. in alkoh. Lsgg. zufriedenstellend gemessen werden konnte. Die Zers. dieser Chinone ist unzweifelhaft durch 1,4-Addition von Losungsm., Saure oder eines 2. Chinonmol. an das konjugierte System verursacht u. kann häufig durch Einführen der Sulfonsauregruppe vermieden werden. So eignen sich II u. Indazolchinonsulfonsaure für den vorliegenden Zweck. Hingegen gelang es nicht, das entsprechende 1-Phenyltriazolderiv. zu erhalten. I reagiert nicht mit Na-Bisulfit. Auch wurde gefunden, daß 1-Phenyl-5-oxybenztriazol mit Diazoniumsalzen reagiert, aber mit salpetriger Saure kein Nitrosoderiv. gibt. Da VI, das isomere 3-Phenyltriazolderiv. u. das 1-Phenyltriazolisomere durch Oxydation der tricycl. Analogen des Phenanthrens gewonnen werden können u. III durch Oxydation von α-Naphthochinolin entsteht, so wurde angenommen, daß eine Reihe anderer Chinone auf ahnliche Weise zu erhalten waren. Das Verf. scheint aber nicht allgemein anwendbar zu sein. Während VIII leicht durch Oxydation von α,β-Naphthotriazol entsteht, wurden durch Oxydation von 2-Methyl-α,β-naphthimidazol oder IV Prodd. ohne Chinoncharakter erhalten. V wurde leicht durch Kondensation von 1,2-Dioxy-3,4-diaminonaphthalin mit Ameisensäure u. Oxydation des Prod. gewonnen. Die Messung der Red.-Potentiale wurden durch elektrometr. Titration mit Ti-Chlorür vorgenommen. Wenn möglich wurden die Bestimmungen in wss. Lsgg. vorgenommen, in den meisten Fällen mußte aber 50% ig. A. verwendet werden, der 0,1 Mol. HCl u. 0,2 Mol. LiCl pro I enthielt. Es zeigte sich, daß das Potential einiger N-haltiger Chinone mit Erhöhung der Acidität anwächst, was wahrscheinlich mit der Änderung der bas. Dissoziation zusammenhängt. Hingegen ist das Potential von II unabhängig von der Acidität der Lsg. Die Werte für die n. Red. in  $50^{\circ}/_{\circ}$ ig. alkoh. Lsg. von VI u. *Phenanthren*chinon sind nahezu dieselben. Das Red.-Potential von II in wss. Lsg. ist 0,643 V, dasjenige von IX 0,630. Während nun das Potential von VI dem des Phenanthrenchinons sehr ahnlich ist, ist der Wert für VII um 0,047 V höher. Die Ergebnisse für

als die isomere Gruppierung | N. Wenn auch die mit X u. XI erhaltenen Er-

gebnisse nicht sehr genau sind, so lassen sie doch erkennen, daß das Red.-Potential von X. höher liegt, als das des Anthrachinons. Da das Potential von V 0,070 V oberhalb dessen von Phenanthrenchinon liegt, so wäre zu erwarten, daß der Wert für das lineare Isomere in der Nachbarschaft von 0,225 V liegen müßte. Das Potential von XII ist aber 0,320 V, u. es ist also klar, daß die Beziehungen zum Bzl.-Ring in den lineraren heterocycl. Verbb. u. den angularen nicht dieselben sind. Das Potential des Anthra-

chinons ist viel geringer, als unter der Annahme zu erwarten ist, daß die Wrkg. zweier Phenylgruppen, die mit Benzochinon verbunden sind, genau die doppelte Wrkg. von einer ist. Dies ist mit der Struktur des Anthrachinons schwer in Einklang zu bringen. Es muß aber berücksichtigt werden, daß das Red.-Potential ein Maß für die freie Energie der Umwandlung des Chinons in sein Hydrochinon ist, u. daß die Struktur des Red.-Prod. in Betracht gezogen werden muß. Es erscheint nicht unerlaubt, anzunehmen, daß diese Eig. einer orthochinoiden Struktur des Hydrochinons XIII zuzuschreiben ist, in der Ring a, wie der entsprechende Ring des o-Benzochinons, eine Neigung zum Übergang in den wahren benzenoiden Zustand besitzt u. so zur Reaktivität des Mol. als ganzen beiträgt. Wenn die ARMSTRONGsche Formulierung des Anthracens für heterocycl. Analoge angenommen wird, so erhebt sich die Frage, ob Ring a oder a' in XIII durch den heterocycl. Ring ersetzt wird, d. h. ob der Bzl.-Ring oder der heterocycl, die chinoide Struktur hat. Wenn z. B. der Ring XIV a reaktionsfähiger als XIV b ist, so wird die Verb. hauptsächlich in Form XV bestehen u. im Gleichgewichtsgemisch vorherrschen. Jeder Ring o-chinoider Struktur besitzt eine bestimmte Neigung zur Umlagerung in eine stabilere Struktur, aber der Umlagerung von XIV in XV setzt sich die umgekehrte Umlagerung entgegen, die durch die Neigung von XV b zum Übergang in einen Zustand größerer Stabilität verursacht wird. Der Gleichgewichtspunkt beider Verbb. hängt von der relativen Reaktivität der chinoiden Ringe XIV a u. XV b ab. FRIES (LIEBIGS Ann. 454. 127; C. 1927. II. 689) stellte fest, daß XVII eine stabile Verb. ist, die keine Neigung zum Übergang in dehydrogenierte Derivv. zeigt, die XVI charakterisiert. Da diese beiden Verbb. eine Struktur ähnlich XIVa u. XV b haben, so kann man annehmen, daß XV b das wenigst aktive von beiden ist u. daß die in Frage stehende Substanz XV entspricht. So differiert diese Verb. von Anthrahydrochinon oder einem anderen heterocycl. Analogen in wesentlicher Hinsicht u. eine einfache Beziehung zu den verschiedenen Verbb. ist daher nicht zu erwarten. Das Red.-Potential von XVIII ist im Vergleich zu XIX sehr gering, d. h. der Thiophenring des Red.-Prod. von XVIII ist zum Übergang in den chinoiden oder Dihydridzustand geneigter als das Bzl. Es ist ein weniger beständiges System. Das relativ hohe Potential von XX (0,250 V gegen 0,155 V des Anthrachinons) kann ebenfalls zu dieser Tatsache in Beziehung gebracht werden.

Versuche. 2-Phenylbenztriazol-4,5-chinon-7-sulfonsäure (II). Aus 2-Phenyl-4-nitroso-5-oxybenztriazol u. Na-Bisulfit entsteht 2-Phenyl-4-amino-5-oxybenztriazol-7-sulfonsäure (XXI) in Krystallen mit 1½ H<sub>2</sub>O, welche bei der Oxydation mit Salpeter-

säure II liefern. K-Salz, orangegelbe Krystalle. — 2-Phenyl-7-(p-toluidino)-benztriazol-4,5-chinon (XXII). Aus dem NH<sub>4</sub>-Salz von II u. p-Toluidin in W. Dunkelrote Nadeln aus Methanol, F. 215°. — 1-Phenylbenztriazol-4,5-chinon (I). Darst. nach Fries u. EMPSON (Liebigs Ann. 389. 345 [1912]). Unl. in Na-Bisulfit. — 1-Phenyl-1-benzol-azo-5-oxybenztriazol (XXIII). Aus 1-Phenyl-5-oxybenztriazol u. Benzoldiazoniumchlorid (+ NaOH). Rote Krystalle aus A. Läßt sich nicht mit Na-Hyposulfit zum Amin red. —  $\alpha,\beta$ -Naphthriazol-4,5-chinon. Darst. durch Nitrieren von  $\beta$ -Naphthochinon u. Überführen des Prod. über das Hydrochinon in 3-Amino-1,2-naphthohydrochinon, das dann nach Zinke u. Noack (Liebigs Ann. 295. 1 [1897]) das Naphthriazol-chinon liefert. Kann auch durch Oxydation von  $\alpha,\beta$ -Naphthriazol mit Chromsaure + Eg. erhalten werden. —  $\alpha,\beta$ -Naphthrimidazol-4,5-chinon (V). Aus 1,2-Diamino-3,4-dioxynaphthalindihydrochlorid u. Ameisensaure (+ Na-Acetat) u. Oxydation des gebildeten Hydrochinons mit HNO<sub>3</sub>. Orange Nadeln aus A., F. oberhalb 250°. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2604—17. Bryn Mawr, [Penn.], Coll.) Kindscher.

bildeten Hydrochinons mit HNO3. Orange Nadeln aus A., F. oberhalb 250°. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2604—17. Bryn Mawr, [Penn.], Coll.) KINDSCHER.

J. Tröger und J. Bohnekamp, Über Synthesen von Chinolin- und Chinazolinderivaten und Versuche, die den Aufbau von stickstoffhaltigen Achtringen bezweckten. Die von Tröger u. Mitarbeitern (C. 1926. I. 939. II. 2059. 1927. II. 415) begonnenen Kondensationsverss. mit 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd (I) wurden fortgesetzt. -Mit Benzoylessigester reagiert I wie mit Acetessigester (l. c.) unter Bldg. verschiedener Chinolinderivv., je nachdem die Gruppe CO·CH<sub>2</sub> oder CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> des Esters die Kondensation vermittelt. Als bei einem Vers. die Komponenten in A. mit etwas zu viel Alkali erhitzt wurden, entstand als Hauptprod. — nach den Analysen des Pt-Salzes zu urteilen — eine Aminomethoxybenzoesäure, d. h. es wäre ohne Beteiligung des Esters Cannizzarosche Rk. eingetreten. Auch als die Komponenten ohne Zusatz in A. einige Zeit erwarmt wurden, trat der Ester nicht in Rk., sondern es bildete sich der l. c. beschriebene Anhydrobis-2-amino-3-methoxybenzaldehyd (II). - w-Cyanacetophenon kondensiert sich mit I zu einem Chinolinderiv., indem die Gruppe CO CH<sub>2</sub> in Rk. tritt. Es gelang unter keinen Umständen, die Gruppe CH<sub>2</sub> CN zur Rk. zu bringen, während dieselbe Gruppe im Malonitril leicht reagiert. — Vers., von I aus zu weiteren Chinazolinderivv. zu gelangen, hatten nur teilweise Erfolg. Das aus I u. Äthoxalylchlorid dargestellte Öxaminsaureesterderiv. liefert mit alkoh. NH<sub>4</sub>OH das *Imid* III. Analog wurde vom o-Aminobenzaldehyd aus das OCH<sub>3</sub>-freie Imid erhalten. Diese Imide verbinden sich mit AgNO<sub>3</sub> zu Additionsprodd., werden von W. unter Druck, auch bei Zusatz von etwas Säure, nicht angegriffen u. von sd. NaOH direkt in die entsprechenden Chinazoline, nicht aber in deren Carbonsauren übergeführt. — Die Kondensation von I mit Harnstoff verlauft sehwierig u. ungleichmäßig. In einem Falle entstand das gewünschte Chinazolonderiv. IV., in einem anderen Falle anscheinend ein Biuretderiv. — Mit ClCO2C2H5 in Bzl. setzt sich I in der Kalte nicht um. Bei mehrtagigem Kochen entstand außer reichlich II ein grünliches Öl, in dem wohl der gesuchte Ester vorliegt. Umsetzung desselben mit alkoh. NH<sub>4</sub>OH ergab jedoch außer wenig amorphen Prod. von F. 238—240° nichts brauchbares. Erfolglos waren ferner Verss., I mit Carbaminsauremethylester zu kondensieren, denn bei 150° in Ggw. von etwas HCl oder ohne HCl im Rohr (mit u. ohne A.) bildete sich nur II. — Schließlich wurde noch versucht, I mit Isatinsäure, Anthranilsäure u.  $\alpha$ -Amino-o-methoxychinolin- $\beta$ -carbonsäure zu kondensieren, um vielleicht zu Verbb. mit N-haltigem Achtring zu gelangen. Aber keine dieser Umsetzungen ließ sich verwirklichen.

[CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><CH:N III.] NH IV. CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><CH:N NH·CO

1928. I.

Versuche. α-Phenyl-o-methoxychinolin-β-carbonsaureathylester, C19H17O3N. Aus I u. Benzoylessigester in A. + etwas NaOH (Wasserbad). Stabchen, F. 1290. — Freie Saure. Mit konz. HCl (Rohr, 1500). Nadeln, F. 2100. Chloroplatinat, (C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>PtCl<sub>8</sub>, orangegelbe Säulen. — Aminomethoxybenzoesaurechloroplatinat (?), (C8H10O3N)2PtCle, Stabehen aus alkoh. HCl. - 2-Amino-3-methoxybenzaldehydchloroplatinat, (C8H10O2N)2 PtCl<sub>6</sub>. Aus II mit h. konz. HCl. — Z-Amino-3-methoxyvenzaldehydchloroplatinat, (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> PtCl<sub>6</sub>. Aus II mit h. konz. HCl. Rotgelbe Prismen. — β-Benzoyl-o-methoxyvarbostyril, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Aus I u. Benzoylessigester ohne Lösungsm. (Rohr, 160°, 3 Stdn.). Rhomb Krystalle aus Eg., F. 206°. — Phenylhydrazon, C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln aus A., F. 159°. — α-Phenyl-β-cyan-o-methoxychinolin, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Aus I u. ω-Cyanacetophenon in A. u. Alkali oder Pyridin (Wasserbad) oder ohne jeden Zusatz im Rohr. Seidige Nadeln, F. 192°, unl. in W., ll. in A. Hydrochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Cl, Nadeln. Chloroplatinat, (C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Würfel. Mit sd. NaOH gibt die Verb. obige α-Phenyl-o-methoxychinolin, β-cyabonstare — g-Amino-a-methoxy-β-cyabonstare — G-Amino-a-methox chinolin-β-carbonsaure. — α-Amino-o-methoxy-β-cyanchinolin, C11H2ON3. Aus I u. Malonitril in A. + NaOH oder Pyridin (Wasserbad, ca. 6 Stdn.). Dunkelrotbraune, gekrummte Krystalle aus viel A., F. 225°, wl. oder unl., l. in HCl (rotbraun). Wird beim Erbitzen auf 150° goldgelb. — α-Amino-o-methoxychinolin-β-carbonsaure, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Aus vorigem mit h. NaOH. Nadeln aus Eg., F. 268° (Zers.). Chloroplatinat, (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>8</sub>, gelbe Nadeln. — *Athoxalylchlorid*. Oxalsaurediathylester mit PCl<sub>5</sub> 10—12 Stdn. auf 130—135° erhitzen, Zwischenprod. (Kp.<sub>10</sub> 83—85°) 1 Stde. im Ölbad erhitzen. Kp.<sub>780</sub> 133—135°, Kp.<sub>11</sub> 30—32°, schr unbeständig. — 2-[Äthoxalylamino]-3-methoxybenzaldehyd, CH<sub>3</sub>O·C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(NH·CO·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CHO. Aus 2 Moll. I u. 1 Mol. des vorigen in k. Bzl., wobei sich ein klebriges Prod. abscheidet. Diesem entzieht man mit h. W. einen Teil des Oxaminsaureesters; der unl. Rest ist ein Kondensationsprod. von I. Der Rest des Esters wird durch Einengen der Bzl.-Lsg. gewonnen. sationsprod. von I. Der Rest des Esters wird durch Einengen der Bzl.-Isg. gewonnen. Gelbliche, seidige Nadeln, F. 138°. — Freie Säure,  $C_{10}H_9O_5N$ . Mit h. alkoh. KOH. Würfel, F. 161°, ll. in W., A. Salze:  $C_{10}H_8O_5NK$ , wollige Nadeln, in k. W. neutral l.  $C_{10}H_8O_5NAg$ , Nadeln, ll. in W., A.  $(C_{10}H_8O_5N)_2Ba + 3 H_9O$ , atlasglänzende Nadeln. — 8-Melhoxychinazolin-2-carbonsäureimid,  $C_{20}H_{15}O_4N_5$  (III.). Aus obigem Oxaminsäureester mit alkoh. NH<sub>4</sub>OH (Rohr, Wasserbad, 4 Stdn.). Nadeln aus W., F. 230°. Spaltet mit h. NaOH genau 1 NH<sub>3</sub> ab. Pikrat,  $C_{28}H_{18}O_{11}N_3$ , gelbe Nadeln aus alkoh. Isg. Perchlorat,  $C_{20}H_{16}O_4N_5$ , Gelbliche Nadeln aus wss. Isg. — Verb.  $C_{20}H_{16}O_4N_5$ ,  $AgNO_3$ . Aus III. u. 1 Mol. AgNO<sub>3</sub> in W. nach längerem Stehen. Nadelbüschel. Wss. Isg. gibt mit Bruein rote, mit NH( $C_8H_5$ )<sub>2</sub> blaue Färbung, während der Nachweis der HNO<sub>2</sub> mit FeSO, u. H.SO, versagte. Jedoch gelingt die quantitative Best, der HNO<sub>2</sub> HNO<sub>3</sub> mit FeSO<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versagte. Jedoch gelingt die quantitative Best. der HNO<sub>3</sub> als NO mittels FeCl<sub>2</sub>. — 8-Methoxychinazolin. Aus III. mit sd. NaOH. Chloroplatinat, as No interest Fect<sub>2</sub>. — 8-Methoxychinazolin. Aus 111. Interest. Ruch. Chioroplatinat, (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>8</sub>, Nadeln. — 8-Methoxychinazolon-(2), C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (IV.). Aus I u. Harnstoff (Rohr, 120—125°, 3—4 Stdn.). Nach Auskochen mit W. u. A. amorph, F. 205°, II. in Eg. Chloroplatinat, (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>8</sub>, gelbliche Würfel. — Verb. C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, vielleicht NH<sub>2</sub>·CO·CH·CO·NH·CH(OH)·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)·NH<sub>2</sub>. Wie vorst., aber bei ca. 150°. Nach Auskochen mit W. Nadeln aus A., F. 196°. — 2-[Athoxalylamino]-benzaldehyd. Nach BISCHLER u. LANG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 279 [1895]). F. 196°. (nicht 106°). Der o-Aminobenzaldehyd wurde nach D. R. P. 418 497 (C. 1926. I. 230) dargestellt. — Chinazolin-2-carbonsäureimid,  $C_{18}H_{11}O_2N_5$ . Aus vorigem wie III. Prismen aus A., F. 198°. Pikrat,  $C_{24}H_{14}O_9N_8$ , gelbliche Nadeln aus alkoh. Lsg. Perchlorat,  $C_{18}H_{12}O_6N_5Cl$ , Prismen. — Verb.  $C_{18}H_{11}O_2N_5$ ,  $AgNO_3$ , Nadeln. (Journ. prakt. Chem. [2] 117 [1927]. 161—84. Braunschweig, Techn. Hochsch.) Lindenbaum. Marston Taylor Bogert und Eugene Miller McColm, Untersuchungen über

Marston Taylor Bogert und Eugene Miller Mc Colm, Untersuchungen über Chinazoline. XXXVIII. Die Synthese einiger neuer Analoger des Cinchophens und von Zwischenprodukten. (XXXVI. vgl. C. 1924. II. 1198.) Vff. stellten Chinazolinderivv. vom Cinchophen- (Atophan-) Typus aus substituiertem o-Aminoacetophenon her, indem sie dasselbe zur entsprechenden Isatinsäure oxydierten u. diese durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak unter Druck in das Chinazolinderiv. überführten:

 $H_{2}NC_{6}H_{4}COCH_{3} \longrightarrow RCONHC_{6}H_{4}COCH_{3} \longrightarrow$ 

### RCONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCOOH -> RC:NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(COOH):N

Versuche. Chinazolin. Darst. aus o-Nitrobenzaldiformamid (F. 178°, korr.) durch Red. mit Zn + Eg. nach RIEDEL (D. R. P. 174 941 [1905]). Ausbeute  $93^{\circ}/_{0}$ . F. 48° aus PAe. — Salicylchlorid. Darst. aus Na-Salicylat u. Thionylchlorid nach KOPATSCHNI u. KARCZAG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 47. 235 [1914]). — o-(o-Nitrobenzoylamino)-acetophenon,  $C_{15}H_{12}O_{4}N_{2}$ . Darst. aus o-Aminoacetophenon u. o-Nitrobenzoylchlorid (+ NaOH). Nadeln aus A. F. 156° (korr.). Ausbeute  $78^{\circ}/_{0}$ . —

o-(m-Nitrobenzoylamino)-acetophenon, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Darst. analog vorst. Verb. Nadeln, F. 170° (korr.). — o-Salicylaminoacetophenon, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Aus o-Aminoacetophenon u. Salicylchlorid in Bzl. Nadeln aus A., F. 135° (korr.). Ausbeute 59°/o. Die Kondensation gelang nicht in Ggw. von Alkali. — o-(p-Acetoxybenzoylamino)-acetophenon, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N. Aus o-Aminoacetophenon u. p-Acetoxybenzoylchorid (+ NaOH). Blattchen aus A., F. 97,5° (korr.). Ausbeute ca. 75°/o. Bei der Hydrolyse in h. saurer oder alkal. Lsg. entsteht p-Oxybenzoesäure. — o-(p-Oxybenzoylamino)-acetophenon, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Durch Schütteln vorst. Verb., mit k. 5°/o ig. NaOH oder durch Erwarmen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in A. (50°). Nadeln aus A., F. 219° (korr.). — o-Nitrobenzoylisatinsäure, O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCOOH. Aus dem entsprechenden Acetophenon durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> (+ KOH). Ausbeute ca. 60°/o. Hydrolyse liefert Isatin u. o-Nitrobenzoesäure. Liefert beim Erhitzen mit NH<sub>3</sub> in absol. Methanol (140°) 2-(o-Nitrophenylchinazolin-4-carbonsäure, F. 235° korr., (nicht ganz rein) aus 50°/o ig. A. — Salicylisatinsäure, HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOOH. Aus o-Salicylaminoacetophenon u. KMnO<sub>4</sub> (+ NaOH). F. 209—210° unter Zers. Liefert beim Erhitzen mit NH<sub>3</sub> in Methanol 2-(o-Oxyphenyl)-chinazolin-4-carbonsäure, HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·COOH, in gelben Nadeln vom F. 171° (korr.) aus verd. A.; Āthylester, gelbe Blättchen aus A., F. 115° (korr.). — p-Oxybenzoylisatinsäure. Darst. analog dem o-Isomeren. Liefert mit NH<sub>3</sub> 2-(p-Oxyphenyl)-chinazolin-4-carbonsäure in gelben Nadeln vom F. 251° (korr.); Āthylester, gelbe Blättchen aus A., F. 115° (korr.). — 2-Phenylchinazolin-4-(R) H<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·COOH. Darst. nach BOGERT u. NABEN-HAUER. Gibt mit Na-Āthylat ein Di-Na-Salz in farblosen Nadeln. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2650—54. New York, Univ.)

Emil Abderhalden und Hans Sickel, Studien über das Verhalten von Polypeptiden und von Derivaten von solchen gegenüber verdunntem Alkali bzw. verdunnter Saure. Polypeptide, die Glykokoll als Baustein enthalten, erleiden durch verd. Alkali bei 38-40° eine Aufspaltung. l-Leucylglycyl-d-alanin u. Glycyl-l-leucylglycyl-d-alanin werden schon bei pH = 7,8 allmählich angegriffen. Glykokollfreie Polypeptide widerstehen dagegen der Hydrolyse in beträchtlichem Maße. Bei steigendem pH wird die Hydrolyse rasch beschleunigt. Von den glycinhaltigen Peptiden erwiesen sich die Dipeptide bedeutend resistenter als längere Ketten. Beispiele: Glycyl-l-leucin, d,l-Leucylglycin, Glycyl-d,l-a-aminocaprylsāure, d,l-Leucylglycyl-d-alanin, l-Leucylglycylglycin u. l-Tryptophylglycylglycin. Die Labilität erscheint besonders groß, wenn die Glycingruppen gehäuft auftreten u. wenn ein Glycinrest die endständige freie Aminogruppe tragt. Beipiele: l-Leucyldiglycylglycin, d,l-Leucylglycin, Glycyl-d-alanyll-leucyl-d-valin u. Glycyl-l-leucin. Glycyl-d,l-α-aminocaprylsaure wird rascher gespalten als Glycyl-l-leucin u. d,l-Leucylglycin. Gegenüber Saure erwiesen sich die Peptide viel widerstandsfähiger als gegenüber Alkali. 1-Tryptophylglycylglycin wird unter dem Einfluß von Erepsin bei  $p_H = 7.8$  ungefähr gleich rasch gespalten wie durch n. Alkali. Dagegen tritt beim Vergleich der Hydrolyse durch n. HCl u. durch Pepsin-HCl bei p<sub>H</sub> = 1,6 ein katalyt. Einfluß des Fermentes nicht in Erscheinung. Durch Eintritt der Benzoylgruppe — Benzoyl-d,l-leucylglycin u. Benzoyl-d,l-leucyl-d-alanin — wird die Hydrolysierbarkeit durch verd. Alkali gesteigert. Freio Benzoesaure wird jedoch nicht abgespalten. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 134-45.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und Hans Brockmann, Studien über das Verhalten von Polypeptiden und von Derivaten von solchen gegenüber verdünntem Alkali bzw. verdünnter Saure. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Die in der vorst. Mitt. ermittelten Gesetzmäßigkeiten bei der Alkali- u. Saurehydrolyse von Di- u. Polypeptiden ließen sich durch Spalitverss. an Glycyl-l-leucin, d,l-Leucylglycin, Glycyl-d-alanin, d,l-a-Aminobutyryl-d,l-aminobuttersaure, l-Leucylglycyl-d-alanin, d-Alanyll-leucylglycyl-d-alanin, l-Leucyldlycylglycin, Glycyl-l-leucylglycyl-d-alanin, l-Alanylleucylglycyl-d-alanin, Chloracetyl-d,l-leucin, Diglycylglycin, d,l-a-Bromisocapronyldiglycylglycin bestatigen. d,l-a-Aminobutyryl-d,l-a-aminobuttersaure wurde von n. Alkali innerhalb von 123 Stdn. nicht, oder nur unwesentlich verändert. n. HCl bewirkt bei 37° gleichfalls eine Hydrolyse von glycylhaltigen Polypeptiden. Diese verläuft jedoch viel langsamer als unter der Einw. von n. Alkali. Chloracetyl-d,l-leucin wird durch n. NaOH bei 37° weitgehend gespalten. Gesätt. NH<sub>3</sub> zerlegt bei 37° Diglycylglycin in merklichem Maße, ein Umstand, der die mäßige Ausbeute bei der Amidierung von Halogenacylaminosauren erklärt. d,l-a-Bromisocapronyldiglycylglycin liefert mit n. NaOH in gleichen Zeiten größere NH<sub>2</sub>-Mengen als Diglycylglycin. Eine vergleichende Spaltung mit <sup>1</sup>/<sub>2</sub>-n. KOH, <sup>1</sup>/<sub>2</sub>-n. NaOH u. <sup>1</sup>/<sub>2</sub>-n. LiOH bei 20° ließ keinen Einfluß des Kations erkennen. Diglycylglycin

wird in wss. Lag. durch 5-std. Erhitzen auf 150° aufgespalten. Frisch gefälltes Fe(OH), beeinflußt die Hydrolyse von Diglycylglycin durch n. NaOH nicht. Unter den Prodd. der Alkalihydrolyse von Leucylglycyl-d-alanin ließ sich Leucin, Glycyl-d-alanin, l-Leucylglycin u. d-Alanin isolieren; unter den Abbauprodd. von Glycyl-leucylglycyl-d-alanin; Glycyl-d-alanin, Leucin u. Glycin. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 146 bis 157.)

Emil Abderhalden und Shigeo Suzuki, Studien über das Verhalten von Polypeptiden und von Derivaten von solchen gegenüber verdünntem Allali bzw. verdünnter Saure. III. Mitt. Versuche mit aus Glycin aufgebauten Polypeptiden. (II. vgl. vorst. Ref.) Glyeylglycin, Diglycylglycin u. Triglycylglycin wurden bei 17° u. bei 37° det Einw. von n. u. 2-n. NaOH u. von n. HCl unterworfen. Die HCl zeigte nur eine geringfügige Einw. 2-n. u. n. NaOH legten bis zu 100°/0 des zu erwartenden NH<sub>2</sub>-N frei. Die Hydrolyse erfolgte am raschesten beim Tetrapeptid, am langsamsten beim Dipeptid. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 158—60. Halle, Univ.)

Guggenheim.

William Henry Perkin jr., Jnanendra Nath Ray und Robert Robinson, Versuche zur Synthese des Brasilins und Hamatoxylins und ihrer Derivate. II. Eine Synthese des Desoxytrimethylbrasilons und Isobrasilinferrichloridtrimethylathers. (I. vgl. C. 1926. II. 586.) In der vorangehenden Mitt. (l. c.) wurde die Red. des Veratryliden-7-methoxychromanons mit H. u. Pd zum 3-Homoveratryl-3-methoxychroman beschrieben, wahrend Pyeifffer u. Emmer (Ber. Disch. chem. Ges. 53. 945; C. 1920. III. 196) mit Pt als Katalysator das Keton I erhielten. Die seitens der Vift. damals angezweiselten Resultate von Pyeiffer u. Emmer erwiesen sich als zu Recht bestehend. So gelang es nunmehr auch aus 3,4-Dioxybenzyliden-7-methoxychromanon (III) das gesätt. Keton IV zu erhalten, was der obigen Red. entsprechen würde. III wurde durch Kondensation von Protocatechualdehyd mit 7-Methoxychromanon in Eg.-HCl erhalten. Durch Methylierung ist I aus IV zugänglich. I wurde in Bzl. mit P.O. zu II dehydriert u. dieses ließ sich durch Oxydation in Isobrasileinferrichloridtrimethylather (V) überführen. Aus der Konst. II für Desoxytrimethylbrasilon folgt, daß die früher (Journ. chem. Soc., London 93. 948 [1908]) angenommene Formel

VI des Trimethylbrasilons nicht mehr den neuen Tatsachen entspricht. Unter Berücksichtigung der von THORPE aufgeklarten Ringketten- u. Intraannulartautomerien u. der Befunde WILLSTATTERS an o-Chinonen laßt sich ein Tautomerieschema VI = VIII = VIII entwerfen in dem VIII nach Ansicht der Vff. den Eigg. des Tri-

methylbrasilons am besten entspricht.

Versuche. Aus β-m-Methoxyphenoxypropionsaure u. 80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Hitze 7-Methoxychromanon. Neu: β,m-Methoxyphenoxypropionsaureathylester, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, aus A. F. 45°; Veratryliden-7-methoxychromanondibromid, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>, F. 137—138°; aus Veratrylidenmethoxychromanon mit Hydroxylamin ein Oxaminooxim, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus A. prismat. Nadeln, F. ?. Durch Kondensation von 7-Methoxychromanon u. Protocatechualdehyd in k. Eg. mit HCl 3-(3',4'-Dioxybenzyliden)-7-methoxychromanon, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (III), aus verd. A. F. 212°, in alkoh. Lsg. mit FeCl<sub>2</sub> grüre Farbung. Hieraus in A. mit Pd u. H<sub>2</sub> 3-(3',4'-Dioxybenzyl)-7-methoxychromanon, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (IV), aus 20% A. F. 138°, alkoh. FeCl<sub>2</sub> grüne, beim Stehen rot werdende Farbung, HCl in Eg. liefert eine Verb. vom F. 139°. IV gibt mit Dimethylsulfat methyliert 3-Homoveratryl-7-methoxychromanon, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (I), aus Aceton F. 92°. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2094—2100. Manchester u. Oxford, Univv.)

Shoji Osada, Über die Bestandteile von Corydalis decumbens Pers. I. Die Knollen dieser japan. Pflanze enthalten nach Asahina u. Motigase (Journ, pharmac. Soc. Japan 1920. Nr. 463): 1. Protopin; 2. eine nicht phenol. Base von F. 142°; 3. Bulbocapnin; 4. eine Phenolbase von F. 175°. Bei erneuter Unters. fand Vf., daß die 2. Base gegen 114° sintert u. dann bei 142° schm. Verwittert an der Luft, enthalt 7,72°/6 Krystallwasser u. besitzt dann die Zus. C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N. [2]p<sup>20</sup> = +290°. Liefert mit alkoh. J-Lsg. im Rohr Palmatiniumjodid, gelbe Nadeln, F. 239—240°, ist also ident. mit d-Tetrahydropalmatin (vgl. Späth u. Mitarbeiter, C. 1923. I. 1457). — Vf. fand ferner noch eine nicht phenol. Base von F. 228—230° u. eine Phenolbase von F. 205°. — Zur besseren Darst. des Dihydroprotopins wurden 3 g Protopin mit 250 g 4°/6 Na-Amalgam in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 50° reduziert (stets sauer halten), mit NaOH alkalisiert, ausgeäthert. Äth. Lsg. scheidet unverandertes Protopin aus. Dann Alkaloidgemisch in die Oxalate überfuhren, ofters umkrystallisieren, wobei das Salz der Dihydrobase in der Mutterlauge bleibt. Die Base bildet rhomb. Krystalle aus CH<sub>2</sub>OH, F. 153°. (Journ. pharmae. Soc. Japan 1927. 99—100.)

Shoji Osada, Über die Bestandteile von Corydalis decumbens Pers. II. Überführung von Protopin in Palmatin. (I. vgl. vorst. Ref.) Dihydroprotopin (I.) wird durch POCl. in Isodihydroprotopiniumchlorid, C. H. O. NCl (II.), übergeführt, licht-

$$CH_{\mathfrak{s}} < \begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix} L \\ HO \cdot CH \end{matrix} N \cdot CH_{\mathfrak{s}} \qquad CH_{\mathfrak{s}} < \begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix} L \\ L \\ N < \begin{matrix} 0 \\ CH_{\mathfrak{s}} \end{matrix}$$

empfindliche Nadeln, F. 215°, l. in CH<sub>2</sub>OH, A., wl. in A., Bzl., PAe. — Sodann werden aus II. durch 4-std. Kochen mit Phlorzlucin-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die CH<sub>2</sub>-Gruppen entfernt. Stumpft man mit NaOH ab, versetzt mit KJ u. sättigt mit NaCl, so erhält man N. Methylietrahydroberberoliniumjodid, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>NJ (III.), gelbe Aggregate, F. 278—280°. Tetraacetylderic., C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>NJ, mit sd. Acetanhydrid, Pulver, F. 257—258° (Zers.). — Tetrahydropalmatinjod-

methylat, C., H., O. N.J. Durch Methylierung von III. mit Nitrosomethylurethan u. methylalkoh. KOH bei Raumtemp. Hellgelbe Nadeln, F. 245°. Daraus durch Erhitzen im Rohr unter teilweiser Verkohlung Tetrahydropalmatin, F. 147—148°. — Mit Isoprotopiniumchlorid selbst ließ sich eine ähnliche Umwandlung nicht durchführen. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 100—02.)

LINDENBAUM.

Shoji Osada, Über die Bestandteile von Corydalis decumbens Pers. III. Hofmannscher Abbau des Protopins. (II. vgl. vorst. Ref.) Durch 4-std. Erhitzen von Isodihydroprotopiniumchlorid mit 25% ig. methylalkoh. KOH entstehen 2 Anhydro-

dihydroprotopine, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N. Verb. A (I.): Tafeln, F. 180°; Jodnethylat, Nadeln, F. 232°; Methosulfat, hellgelbe Nadeln, F. 176—177°. Verb. B (II.): Blättchen, F. 145°; Jodnethylat, F. 236°. — Durch Einw. von methylalkoh. KOH oder Na-Amalgam in schwefelsaurer Lsg. auf die beiden Jodnethylate oder das Methosulfat entsteht eine Verb. der Zus. C.-H.-O.N. welche Vf. als Methyliseanhydros

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, welche Vf. als Methylisoanhydrodihydroprotopin (III.) auffaßt. Nadeln, F. 105°. Liefert mit KMnO<sub>4</sub> ein neutrales Prod. von F. 79°, wahrscheinlich Hydrastal. — Führt man das nach GADAMER u. v. Bruchhausen (C. 1923. III. 68) dargestellte Anhydrotetrahydromethylprotopin (IV.) in das Methosulfat, C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>O<sub>8</sub>NS, Nadeln, über u. kocht dieses 4 Stdn. mit alkoh. KOH, so bildet sich unter N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Abspaltung Protopiden, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (V.), Nadeln, F. 106°. V. wird durch KMnO<sub>4</sub> in k. Aceton oxydiert zu Hydrastsuure (F. 174—175°), 2-Methylpiperonal (F. 135°; Oxim, F. 248°) u. 2-Methylpiperonylsuure (F. 214—215°). — Nach Perkin (Journ. chem. Soc., London 109. 1024 [1916]) dargestelltes Anhydroprotopin bildet ein Jodmethylat, welches sich nicht glatt abbauen ließ. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 102—04.)

Shoji Osada, Über die Bestandteile von Corydalis decumbens Pers. IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Bulbocapninmethyläther (I.) wird durch Phloroglucin- $H_2SO_4$  in Epicorytuberin,  $C_{19}H_{21}O_4N$  (II.), übergeführt, lichtempfindliche Nadeln, F. 129—130°, ll. in A., Chlf., wl. in  $CH_3OH$ , Ā., fast unl. in Bzn.  $[\alpha]_D^{20} = +137,5^\circ$ . Hydrobromid, Nadeln, F. 199°. Pikrat, gelbe Kryställchen, F. 215° (Zers.). Chloroplatinat, braune

Blättchen, F. 235°. Chloromercurat, Säulen, Zers. bei 163°. — Von Diazomethan in A. wird II. nur zum Monomethyläther,  $C_{20}H_{23}O_4N$ , methyliert, in welchem die Stellung des neuen  $CH_3$  noch ungewiß ist. Nadeln, F. 139—140°, ll. in A.,  $CH_3OH$ , Chlf., wl. in Ä. Hydrobromid,  $C_{20}H_{24}O_4NBr$ , Krystalle, F. 240°. — Behandelt man aber II. oder den Monomethyläther mit Nitrosomethylurethan u. methylalkoh. NaOH in  $CH_3OH$ , so entsteht Corydinmethyläther. Hydrobromid,  $C_{21}H_{26}O_4NBr$ , krystallin., F. 233—235°. l-Tartrat, Nadeln, F. 216—218°,  $[\alpha]_D^{20}=+145°$  (vgl. Gadamer, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 249. 661 [1911]). (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 104—06.)

William Küster und G. Fr. Koppenhöfer, Über den Blutfarbstoff. Erhitzt man Blutkörper mit etwa der 6-fachen Menge CH<sub>3</sub>OH bei 180°, so erhält man neben W.-l. Eiweißabbauprodd. einen unl. Rückstand, der etwa 4°/<sub>0</sub> Fe enthält, wahrscheinlich eine Verb. der prosthet. Gruppe, welche zur Hälfte aus einem Globinanteil besteht. Eine Trennung der beiden Bestandteile durch Lösungsmm. ließ sich nicht durchführen.

Die Verb. ist unl. in W., Soda, Ä., Aceton u. Essigester, l. in Eg. u. Chlf. Die braunroten Lsgg. zeigten 2 Absorptionsstreifen bei  $\lambda$  530—545 u. 615—630. Nach Behandlung mit Eg. + HBr ließ sich mit Ä. ein *Porphyrin* extrahieren, während in der wss. Lsg. *Prolin* nachweisbar war. Diese Feststellung spricht für die Annahme, daß im Hämoglobin die prosthet. Gruppe mit einem prolinhaltigen Teil des Globins chem. verknüpft ist. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 106—09. Stuttgart, Techn. Hochsch.) Gu.

- O. Schumm, I. Über das Eisenporphyratin aus Hafer und Hefe. (IV. Mitt.) II. Über die Umwandlung des Hamatoporphyrins in Hamaterinsaure und die "umkehrbare" Seitenkettenreaktion des Hamatins. (II. Mitt.) Nach gemeinsam mit E. Mertens ausgeführten Untersuchungen. (III. vgl. C. 1926. II. 3052.) Die Übereinstimmung des Fe-freien Haferporphyratins mit dem Fe-freien tier. Hamatin ergab sieh durch den Vergleich der Löslichkeitsverhaltnisse, Farbe der Lagg., Absorptionsspektrum, Löslichkeit der HCl-Verbb. in Chlf., Krystallform. Die Athyl- u. Methylester haben dieselbe Krystallform, denselben Fe-, N- u. Methoxylgehalt, die gleiche WILLSTÄTTER-HCl-Zahl u. Chlf.-HCl-Zahl. Die Methylester erleiden beim Verseifen mit 5% ig. sd. KOH dieselbe Umwandlung, sie geben dieselben Fe- u. Cu-Verbb. Die Fe-Verbb. des Eisenporphyratins u. des Hamatins weisen dieselbe umkehrbare Seitenkettenrk. (vgl. Ztschr. physiol. Chem. 168. 1; C. 1927. II. 1966) auf. Das in den höheren Pflanzen gebildete Porphyratin besitzt also alle Eigg. des tier. Hamatins u. des Hefeporphyratins. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 1—12.)
- O. Schumm, Zur Kenntnis der Seitenkettenreaktionen des Hāmatins. Über die Umwandlung von α-Hāmatin in den Hāmatoporphyrinmethyläther und Mörners Methode der Hāmatingewinnung. Kurze Mitt. Vf. bestreitet, daß den von H. FISCHER (C. 1927. II. 1966) erwähnten Befunden über die Umwandlung von Hāmatin in Hāmatoporphyrin eine Beweiskraft zukommt u. beansprucht demgemäß auf Grund einer früheren Arbeit (C. 1927. II. 440) die Priorität für diese Feststellung. Entgegen der Vermutung von H. FISCHER erfolgt durch Erhitzen mit alkoh. 1% jog. H₂SO₂ keine oder nur sehr geringe Absättigung der Seitenketten des Blutfarbstoffes u. somit keine Bldg. von Hāmatoporphyrin NENCKI. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 161—66. Hamburg, Univ., Allg. Krankenh. Eppendorf.)

Reuben G. Gustavson und John B. Goodman, Die Löslichkeit nichtbestrahlten Cholesterins in flüssigem Ammoniak. Vff. bestimmten die Loslichkeit des Cholesterins in fl. Ammoniak im Temp.-Bereich —38 bis +49°. Sie liegt bei —38° unterhalb der Empfindlichkeit der Liebermann-Burchardt-Rk. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2526—28. Denver, Colorado, Univ.)

Chemistry Research Ctte. Special reports. I, The Production of formaldehyde by oxidation of hydrocarbons. London: H. M. S. O. 1927. 1 s. 9 d. net.

[russ.] L. Jaitschnikow, Die Hydrolyse der Proteine. (Aus der Chemie der Proteine.) Moskau:

Erste Moskauer Staatsuniversität 1927. (54 S.) Ludwig Koller, Die Saponine. Wien: J. Springer 1927. (X, 278 S.) gr. 8°. M. 18.80;

geb. M. 20.—.

### E. Biochemie.

Richard Labes, Ein Membranmodell für eine Reihe bioelektrischer Vorgänge. I. Mitt. Das allgemeine Bild des Modells. Im Anschluß an die Erörterung über die verschiedenen Entstehungsmöglichkeiten bioelektr. Ströme an der Hand eines Modellschemas wird die wichtige Rolle der K-Ionen für eine Reihe bioelektr. Phänomene diskutiert. Es wird abgeleitet, daß es auf Grund der MICHAELISschen Vorstellungen der Membranpermeabilität möglich ist, eine Reihe bioelektr. Erscheinungen durch ein Kollodiummembranmodell zu illustrieren (Verletzungsstrom, KCl-Ruhestrom u. einen Teil der Vorgänge des physikal. Elektrotonus). (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 125 [1927]. 29—52. Bonn, Pharmakol. Inst.)

P. WOLFF.

Marian Irwin, Der Einfluß von Salzen auf das Eindringen von Brillantkresylblau in Nitella bei verschiedenen p<sub>H</sub>-Werten. Na-Salze haben die Tendenz, die Permeabilität für Brillantkresylblau zu erhöhen, Mg- u. Ca-Salze erniedrigen dieselbe Bei verschiedener Acidität wird dieses Verh. variiert, u. daraus erklären sich die Widersprüche der verschiedenen Autoren. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 24 [1927]. 382-84; Ber. ges. Physiol. 41. 333. New York, ROCKEFELLER Inst. Ref. METZNER.)

Paul Reznikoff, Mikrurgische Studien über die Wirkung von Seifen, Glycerin, Dextrose und Athylglykol auf Amoeba proteus. Na-Verbb. der verschiedenen Fettsäuren, Glycerin-, Dextrose- u. Athylglykollsgg. lösen das Plasmalema, gleichgültig, ob die Amöben in die Lsgg. hineingesetzt oder damit injiziert wurden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 24 [1927]. 380—81; Ber. ges. Physiol. 41. 322. Ref. v. Brand.)

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Hrsg. von Emil Abderhalden. Abt. 1, Tl. 2. Halfte 2, H. 1. Abt. 2, Tl. 2. H. 6 = Lfg. 244—245. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1927. 4°.

1. Chemische Methoden. Tl. 2. Allg. chem. Methoden. Hälfte 2, H. 1. Hans Sickel: Aminieren u. Amidieren. (S. 1139—1338) = Lfg. 244. M. 10.—.
2. Physikalische Methoden. Tl. 2, H 6. August Köhler: Mikrophotographie. (S. 1691 bis 1978) = Lfg. 245. M. 15.—.

#### E, Enzymchemie.

Karl Josephson, Amygdalase, Gentiobiase, Gentianase. Nach Leibowitz (C. 1926. I. 1661) sind Gentiobiase u. Amygdalase nach ihren Angriffspunkten an Amygdalase bzw. der mit dieser ident. Gentiobiase zu unterscheiden. Über die Verschiedenheit von Amygdalase u. Gentiobiase sagt daher Leibowitz: "Erstere greift am β-Glucosidoteil I an, während die zweite keine spezif. Affinität zu dem mit dem Mandelnitrilrest behafteten Teil IIa besitzt". Vf. betont, daß die notwendige Folgerung dieser Auffassung sein muß, daß die Amygdalase auch die dem Amygdalin entsprechenden Derivv. der Gentiobiase wie α-Methylgentiobiosid u. Gentianose (Gentiobiose-Fructose) spalten müsse. Wenn sich die Nichtspaltbarkeit der Gentiobiose durch Amygdalase bestätigt, so muß aber nach Ansicht des Vfs. die Angriffsstelle des spezif. auf Amygdalin eingestellten Enzyms in dem mit dem Mandelnitril verbundenen Teil der Gentiobiose verlegt werden; u. wenn sich die Nichtspaltbarkeit des Amygdalins durch Gentiobiose bestätigt, wäre die Affinitätsgruppe der freien Gentiobiose für dieses Enzym in den reduzierenden Glucoseteil zu verlegen. Es ist auch dann nicht ausgeschlossen, daß Amygdalase auch die Gentianose spaltet, jedoch kann über Identität der Gentianase mit der Amygdalase noch nicht entschieden werden. (Ztschr. physiol. Chem. 169 [1927]. 301—04. Stockholm, Univ.)

[1927]. 301—04. Stockholm, Univ.)

HESSE.

H. W. Bansi und H. Ucko, Über Peroxydase. V. Mitt. Die mathematische Betrachtung des Fermentablaufes. (IV. vgl. C. 1927. I. 3087.) Die Pyrogalloloxydation durch Peroxydase verläuft nach der Gleichung  $u=k\cdot t^{1/a}$ , wobei u= Umsatz, t= Zeit, k= Konstante, 1/a= Exponentialfaktor bedeutet. 1/a bewegt sich entsprechend der Größenordnung der Freundlichschen Adsorptionsisotherme zwischen 0,3 u. 1,0. 1/a=1 als idealer Grenzfall stellt den linearen Verlauf des Umsatzes, 1/a=0,5 den Fall der Regel von Schütz dar. 1/a ist abhängig von der Rk. des Milieus u. der  $H_2O_2$ -Konz. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit im Laufe der Rk. ist hervorgerufen durch Adsorption des Fermentes an das entstehende Purpurogallin. Das Schema von Willstätter u. Weber läßt sich in folgender Weise variieren:

an Purpurogalin
adsorbierte Peroxydase

Vermehrung des Substrates

O-Abgabe
Akt. Produkt A.

Produkt A.

H₂O₂

Inakt. Produkt B

(Ztschr. physiol. Chem. 169 [1927]. 177—95.) HESSE.

F. Gottwalt Fischer, Zur Kenntnis der Succino-Dehydrase. Es konnte gezeigt werden, daß entsprechend früheren Vermutungen die Entfarbung von Methylenblau mit einer Dehydrierung der Bernsteinsaure parallel geht, die zu den gleichen Prodd. führt wie beim Wasserstoffentzug durch Sauerstoff. Damit ist die Dehydrasenatur des Ferments endgültig bewiesen. Bei Einwirkenlassen von phosphatgepufferter Muskulatur unter Sauerstoffabschluß auf Natriumsuccinatlsg. u. die äquivalente Menge Methylenblau ließen sich die erwarteten Fumarsaure u. Apfelsaure isolieren. Da diese Reaktionsprodd, von dem auf der Faser haftenden Leukomethylenblau hartnackig zurückgehalten werden, muß man zu ihrer Gewinnung den Leukofarbstoff nach Zerstörung des Ferments sich an der Luft zu Blau oxydieren lassen u. die Muskelfaser wiederholt auskochen. Es wurde Fumarsaure in einer Menge erhalten, die 30% der zugesetzten Bernsteinsaure entspricht. Bei Dehydrierung der Bernsteinsaure mit 0g wurden 25% als Fumarsaure u. 75% als Apfelsaure festgestellt. Die Umwandlung der Bernsteins-

säure zu Fumarsäure sowohl mit O als mit Methylenblau erfolgt durch das gleiche Ferment, die Succinodehydrase. Diese Befunde stehen im Gegensatz zu denen von BACH u. MICHLIN (C. 1927. I. 2556), deren Arbeit ausführlich besprochen wird. — Aconitsäure (welche Citronensäure liefern müßte), sowie Oleinsäure u. Elaidinsäure (welche Oxystearinsäure liefern sollte) blieben bei Verss. über die wasseranlagernde Fähigkeit der Muskelfaser unverändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2257—63. München, Lab. Akad. d. Wiss.)

Alfred Maubert, Einfluß von Thorium X auf die Wirksamkeit von Emulsin. Die Spaltung von Amygdalin (Amygdalosid) durch Emulsin wird von kleinen Konzz. des Thorium X (bis etwa  $^{1}/_{20}$  Mikrogramm/cem) anscheinend gefördert. Bis zu einer Konz. von 12 g/cem wird das Enzym mit der Konz. steigend gehemmt. Die Wrkg. scheint durch die  $\alpha$ -Strahlung bedingt zu sein, da bei Einwirkenlassen von  $\beta$ - u- $\gamma$ -Strahlen allein nur recht geringe Wrkgg. beobachtet werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 669—71.)

- H. C. Sherman, M. L. Caldwell und Jane E. Dale, Eine quantitative Untersuchung des Einflusses von Natriumacetat, -borat, -citrat und -phosphat auf die Aktivität der Pankreasamylase. (Vgl. C. 1922. III. 929.) Dasselbe Pankreatin wurde durchgehend benutzt u. seine Aktivität in der früher beschriebenen Weise unter konstanten Bedingungen durch <sup>1</sup>/<sub>2</sub>-Stundenhydrolyse von 2°/<sub>0</sub> Stärke bei 40° gemessen. Die [H'] jeder Stärkelsg. wurde bei Zimmertemp. elektrometr. gemessen. Na-Acetat, tert. Na-Citrat u. Mono- u. Di-Na-Phosphat wurden als solche verwendet. Na-Borat wurde in den Stärkelsgg. hergestellt durch Zufügen von krystallisierter Borsäure u. Neutralisation mit 0,01 Mol. NaOH. Der Einfluß der Salze wurde in Ggw. von 0,05 Mol. NaCl gemessen. Es ergab sich, daß die Aktivität der Pankreasamylase in Ggw. von 0,05 Mol. NaCl u. unter optimalen Bedingungen der [H'] prakt. dieselbe in Ggw. aquimol. Konzz. des Citrats u. Phosphats ist. Sie ist etwas geringer in Ggw. des Borats u. Acetats, aber dieses Sinken der Aktivität scheint wahrscheinlich auf einer weniger vollständigen Kontrolle der [H'] in den weniger vollständig gepufferten Lsgg. als auf einer spezif. Wrkg. des Acetat- oder Borations zu beruhen. Bei der Wrkg. in Ggw. von 0,05 Mol. NaCl u. 0,004-mol. Konzz. der Na-Salze von Borsaure, Citronensaure u. Phosphorsaure für 1/2-Stdn.-Perioden bei 40° übt Pankreasamylase ihre optimale Aktivitāt in Lsgg. von  $p_H = 7.0-7.2$  aus. In Ggw. von 0.05 Mol. NaCl erscheint die Aktivität des Enzyms unabhängig von den Konzz. des Phosphats von 0,005—0,05 Mol., des Borats von 0,001—0,01 Mol., vorausgesetzt, daß die optimalen Bedingungen der [H] innegehalten werden. Die optimale [H] vorausgesetzt, scheint die Enzymaktivität prakt. dieselbe zu sein, in Stärkelsgg., die 0,05 Mol. NaCl u. kein Phosphat enthalten, wie in solchen, in denen es zugegen ist. In Hinsicht auf die Tatsache, daß die Enzymaktivität in Abwesenheit irgendeines Salzes, außer NaCl, so groß wie in Ggw. von Phosphat ist, u. daß die Aktivität in Ggw. von Acetat, Citrat oder Phosphat prakt. dieselbe ist, erscheint es unwahrscheinlich, daß diese Salze irgendeine spezif. Wrkg. auf das Enzym ausüben. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2596—98. New York City, Univ.)

  KINDSCHER.
- S. Edlbacher, F. Krause und K. W. Merz, Beitrage zur Kenntnis der Arginase. V. Mitt. Das Vorkommen der Arginase im Blut und die Beeinflussung ihrer Wirkung durch Serum. (IV. vgl. C. 1927. II. 1478.) Arginase konnte jetzt auch im Blut einiger Saugetiere, namlich Mensch, Rind, Hammel u. Schwein, nachgewiesen werden. Defibriniertes Blut spaltet Arginin bei 38° u. p<sub>H</sub> = 9,5 bis zu 30°/<sub>0</sub>; die vom Serum befreiten Blutkörperchen spalten bis zu 70-80%. Im Serum liegt ein Hemmungskorper vor, der sehr stark bei p<sub>H</sub> = 9,25 hemmt, bei neutraler u. saurer Rk. aber aktiviert. Die Hemmung ist nicht artspezif. Es gibt auch Arginasen, die durch Serum nicht beeinflußt werden (Hund, Kaninchen); zwischen diesen u. der beeinflußbaren Arginase des Rindes nehmen Blut- u. Leberarginase des Schweines eine Mittelstellung ein. Die Hemmbarkeit steht in Zusammenhang mit dem Vorkommen der Arginase im Blut; je stärker die Argininwrkg. des betreffenden Blutes ist, desto größer ist die Hemmbarkeit. Der Hemmungskörper ist hitzebeständig. Das System Hemmungskörper-Coadsorbens-Ferment, welches die Bindung des Hemmungskorpers bewirkt, hat eine auffallende Ahnlichkeit mit Begriffen wie Komplement u. Amboceptor. Die Beeinflußbarkeit der Hemmungsrk. bildet einen Regulationsmechanismus des Stoffwechsels. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 68-78. Heidelberg, Univ.)

Die Methodik der Fermente. Hrsg. von Carl Oppenheimer u. Ludwig Pincussen. Lfg. 1. (X, 320 S.) Leipzig: G. Thieme 1927. 4°. = Oppenheimer: Die Fermente u. ihre Wirkgn. Bd. 3. M. 28.—.

#### E. Pflanzenchemie.

Gabriel Bertrand und D. J. Peritzeanu, Über die relativen Verhaltnisse des Kaliums und des Natriums bei den Pflanzen. (Vgl. C. 1927. II. 1156.) Angabe der Untersuchungsergebnisse in einer Tabelle. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1378 bis 1380.)

G. André und E. Demoussy, Die Verteilung von Kalium und Natrium in den Pflanzen. (Bull. Soc. Chim. biol. 9. 861—66. — C. 1927. II. 1357.) E. JOSEPHY. H. H. Janssonius, Die Schleim- und Ölzellen im Holze der Lauraceen in Verbindung mit der Anschauung von Tschirch. Ähnlich wie GOESTER (C. 1927. II. 2320) fand Vf. im Holze vieler Lauraceen neben Ölzellen auch Schleimzellen von gleicher Form u. nur durch den Inhalt verschieden. Außerdem wurde festgestellt, daß die Summe beider Zellarten ziemlich konstant war, während das Verhaltnis der Menge beider zueinander bei verschiedenen Individuen einer Spezies wechselte u. anscheinend durch verschiedene Umstände beeinflußbar war. (Pharmac. Weekbl. 64 [1927]. 1053 bis 1055. Amsterdam, Kolonialinst.) GROSZFELD.

Carl G. Vinson, Einige stickstoffhaltige Bestandteile der Roggenpollen. Vf. gibt eine Literaturübersicht u. eine sehr ausführliche Beschreibung seiner Unters. der Roggenpollen. Er verwendet 2500 g Roggenpollen, die er den verschiedensten Fällungen u. Extraktionen unterwirft. Der Hauptanteil des Stickstoffs findet sich in einer leimartigen Substanz. Mit Hilfe von NEUBERGS Reagens wird eine weitgehende Trennung

der Stickstoffkörper erzielt. (Journ. agricult. Res. 35 [1927]. 261-78.) HAASE. Minoru Mashino und Shiyunsuke Nishimura, Die Verteilung des Stickstoffs in den Proteinen der Sojabohne. Vff. geben die nach der VAN SLYKEschen Methode ermittelte prozentuelle Verteilung des N auf die verschiedenen N-haltigen Bestandteile in 4 Proben von Sojabohnenproteinen an (Tabelle). (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 156.) HERZOG.

Minoru Mashino, Über die Reinigung der Sojabohnenproteine. Zur Entfernung der Begleitstoffe der Proteine der Sojabohne, besonders der Kohlehydrate, hat sich nach Extraktion mit Petroleumbenzin besonders CH<sub>3</sub>OH bewährt. Es werden so nicht hygroskop., geruchlose u. nur schwach gefärbte Prodd. gewonnen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 157.) HERZOG.

P. E. Simola, Über insulinahnliche Körper in hoheren Pflanzen und Mikroorganismen. Vf. hat aus Pflanzenzellen (Kartoffeln, Haferschalen, Rhabarberblättern) u. Bakterienzellen nach etwas modifizierten Methoden, wie sie zur Darst. von Insulin angewandt werden, Stoffe isoliert, die bei Kaninchen den Blutzucker senkten. Die relativ besten Resultate wurden bei Extrahierung des Ausgangsmaterials mit saurem A. oder durch Extraktion des mit Pikrinsaure verriebenen Ausgangsmaterials mit Aceton erhalten. Neben der blutzuckersenkenden Wrkg, zeigten die nicht genügend gereinigten Extrakte auch haufig tox. Wrkg., die an den hypoglykam. Zustand er-innerten, aber bei relativ hohem Blutzuckergeh. auftraten. Durch Reinigung durch Adsorption an Tierkohle wurden bessere Resultate erzielt. In einigen Verss. betrug die Blutzuckersenkung etwa 40%, sie war im allgemeinen etwa nach 2 Stdn. am größten. Über die chem. Natur dieser Stoffe kann vorläufig wenig gesagt werden, es ist nicht ausgeschlossen, daß diese insulinahnlichen Stoffe Guanidinderivv. sind. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A. [Komppa-Festschrift.] 29 [1927]. Nr. 15. 23 Seiten. Sep.) E. JOSEPHY.

Kôhei Inuki, Über die Bestandteile der Folia pruni persicae. I. Chemische Untersuchung. Aus im Schatten getrockneten Pfirsichblättern (Folia pruni persica) wurde oxalsaures Salz u. eine Art Glykosid, welches zum Glucotannoid oder kondensierten Gerbstoff gehört, isoliert. Dieses Glykosid wird durch  $\mathrm{H_2SO_4}$  in einen pflanzlichen Farbstoff, Prupersin genannt, u. in eine Hexose hydrolysiert. Das gefundene Oxalat ist wahrscheinlich ein Doppelsalz von oxalsaurem Mg u. K. (Folia pharmacol. japon. 4 [1927]. 446-57 [Japan]; Ber. gcs. Physiol. 41. 335. Kyoto, med. Acad. Autoref.) HAMBURGER.

E<sub>s</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

J. C. van der Meer Mohr, Über die Wirkung von Eosin-, Erythrosin- und Methylenblaulösungen auf Keimung und Wachstum einiger Pflanzen. Unter verschiedenen Bedingungen (besonders bei der Wurzelbldg.) macht sich ein hemmender Einfluß bei der Behandlung mit fluorescierenden Farbstofflsgg. auf die Entw. von Reis, Mais, Weizen, Sojabohnen, Arachis, Cassava u. Zuckerrohr bemerkbar, der im Lichte viel stärker war als bei Dunkelkultur. (Recueil des travaux botan. neerland 23 [1926]. 245—62; Ber. ges. Physiol. 41. [1927] 341. Ref. BAUCH.) HAMBURGER.

Sam F. Trelease und Helen M. Trelease, Die Beziehungen der Temperatur zur physiologischen Wertigkeit von Salzlösungen, angezeigt durch das Wachstum von Weizenwurzeln. Weizenkeimlinge werden in Lsgg., die verschiedene Mengen von KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. MgSO<sub>4</sub> enthalten, bei verschiedenen Tempp. kultiviert. Die gewonnenen Resultate sind zu unsicher, um daraus Schlüsse zu ziehen. (Bull. of the Torrey botan. club. 53. [1926] 605—09; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 340. New York, Columbia Univ. Ref. Walter.)

J. Roubal, Die Einwirkung der Kationen auf die Stärke in den Wurzeln. Durch Behandlung von intakten oder abgeschnittenen Wurzeln mit schwachen Lsgg. von Chloriden der ein- oder zweiwertigen Metalle verschwindet die Stärke in kurzer Zeit aus den Wurzelhaubenzellen. Zweiwertige Kationen wirken im allgemeinen stärker als einwertige. Jedoch üben die Kationen keine Wrkg. auf die Stärke mehr aus, wenn die Wurzeln vorher einer Temp. von 50°, Ä.- oder CHCl<sub>3</sub>-Dämpfen oder einer schwachen Lsg. von HCl, KOH oder Asparaginsäure ausgesetzt waren. Wahrscheinlich ist in diesen Fällen die Diastase inaktiviert. (Studies from the plant physiol. laborat. of Charles univ., Prague 3 [1926], 106—14; Ber. ges. Physiol. 41. [1927] 339. Ref. WALTER.)

K. Schaefer, Zur Frage der Kohlensäureassimilation. Zusammenfassende Darst. der Bayerschen Hypothese der Assimilierung der CO<sub>2</sub> u. des Nachweises von H<sub>2</sub>CO in Pflanzen u. autotrophen Bakterien durch Klein mit Dimedon nach Neuberg. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 65 [1927]. 537—42. Basel.)

Ferd. Herčik, Die Einwirkung von Licht auf die Oberflächenspannung von Pflanzensaft. Vf. untersucht den Zusammenhang zwischen der Flächenausdehnung einer Pflanze u. der Oberflächenspannung ihres Saftes. Die im Tageslicht aufwachsenden Pflanzen haben die größte Oberflächenspannung, die mit elektr. Licht belichteten geringere. Die Oberflächenspannung nimmt mit zunehmendem Alter der Pflanze ab. Bringt man die jungen Pflanzen vom Licht ins Dunkle, so nimmt die Oberflächenspannung ab, die Rückkehr ins Licht ergab keine Erhöhung der Oberflächenspannung. Mit wachsender Oberflächenspannung wurde eine geringere Flächenausdehnung beobachtet u. umgekehrt. (Publ. Fac. Sciences Univ. Masaryk 1926. Nr. 74. 3—18.) BE2.

H. v. Euler, Karl Myrbäck und Ragnar Nilsson, Über die ersten Stufen des biologischen Zuckerabbaues. Verss. über die Acetaldehyddismutation mit Trockenhefe, Baeterium Casei e u. Leberextrakt haben ergeben, daß sowohl die Aldehydmutasen von Hefen u. Bakterien, als auch diejenigen aus tier. Material eines Co-Enzyms, der Co-Zymase, zur Aktivierung bedürfen. Die Verss. mit Leberextrakt haben ferner noch gezeigt, daß die sog. Reduktase der Leber teilweise eine Mutase ist. Die Verss. über die Dismutation des Acetaldehyds führen im Zusammenhang mit den Ergebnissen anderer Arbeiten der Vff. zu der Auffassung, daß in den Organismen (Zellen usw.), welche Co-Zymase enthalten, eine der ersten Stufen des enzymat. Kohlenhydratabbaues eine an den gärfähigen Hexosemoll. (möglicherweise zwei sehon veränderten Hexosemoll.) eintretende, mit innerer Umlagerung verbundene Rk. ist, wobei die Co-Zymase eine Wrkg. ausübt, ähnlich der bei der einfacheren Cannizzaro-Rk. von Vff. nachgewiesenen. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A. [Komppa-Festschrift.] 29 [1927]. Nr. 3. 13 Sciten. Sep.)

Felix Ehrlich und Ida Bender, Über die angebliche Bildung von Fumarsaure aus Brenztraubensäure durch Rhizopus nigricans. Im Gegensatz zu GOTTSCHALK (C. 1926. I. 2930) ließ sich bei der Kultur von Rhizopus nigricans auf Legg. von Brenztraubensäure keine Bldg. von Fumarsäure feststellen. Auf den Brenztraubensäure-Mineralsalzlegg., wie sie GOTTSCHALK angegeben hat, wächst der Schimmelpilz überhaupt nicht. Auf Fructose gewachsenes u. an Brenztraubensäure gewöhntes Pilzmycel von Rhizopus nigricans bringt selbst im großen Überschuß u. nach monatelanger Einw. Brenztraubensäure nicht zum Verschwinden. Fumarsäure konnte auch nicht spurenweise isoliert werden. In einzelnen Verss. fanden sich geringe Mengen eines bei 270° schm. Nebenprod., möglicherweise Uvitinsäure oder Methyldihydrotrimesinsäure, welche sich bei der langdauernden Einw. von Kalk u. Alkali auf Brenztraubensäure

gebildet hatten. Das Prod. war in W., A. u. A.-A. unl., l. in NH<sub>3</sub> u. daraus mit HCl wieder fallbar. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 118—33. Breslau, Univ.) Gu.

- P. W. Wilson, W. H. Peterson und E. B. Fred, Die Bildung von Acetylmethylcarbinol durch Clostridium acetobutylicum. CH<sub>3</sub>-CO-CH(OH)-CH<sub>3</sub> entsteht als n. Endprod. bei der Butylalkoholgārung in Mengen von 0,3—0,4 g pro 1 zugleich mit Essigsaure u. Buttersäure. Es ist gegenüber Änderungen im Gärverf. empfindlicher als Aceton u. Butylalkohol. Die Bldg. von Acetylmethylcarbinol nimmt zu bei Zusatz von Phosphaten, ab bei Zusatz von Eiweißkörpern. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 495—507. Dept. of Agric. Chem. and Bact. Madison, Univ. of Wisconsin.) F. Mü.
- A. J. Kluyver und A. P. Struyk, Die Existenz der zellfreien Gärung. Die von Kostytschew u. Mitarbeitern (C. 1927. II. 2073) angeführten Überlegungen u. Verss., welche die Nichtexistenz einer zellfreien Gärung im Hefemacerationssaft dartun sollen, werden als ungenügend betrachtet. Vff. erbringen außerdem einen direkten Beweis gegen die Auffassung von Kostytschew, indem sie nachweisen, daß ein durch ein Laboratoriumsfilter "Seitz-Eck" Nr. 6 keimfrei filtrierter Macerationssaft ungeschwächtes Gärvermögen besitzt, welches sich an einer sterilen Glucoselsg. schon nach ½ Stde. bestätigte. Vff. teilen jedoch mit Kostytschew die Ansicht, daß außerhalb der Zelle eine glatte Koordinierung der einzelnen Fermentwikgg, nicht besteht u. daß nur 2 Vorgänge: Phosphorylierung u. Oxydored. sich abspielen. Tritt die Phosphatese (Phosphatase) gegenüber dem oxydoreduzierenden Agens zurück, so häuft sich Hexosebiphosphorsäureester an, im gegenteiligen Falle Hexosemonophosphorsäureester. Diese früher (C. 1927. II. 1854) ausführlich dargelegte Tatsache macht auch die Annahme eines besonderen Co-Enzyms überflüssig. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 110—17. Delft, Techn. Hochsch.)
- R. Greig-Smith, Der Einfluß gewisser Kolloide auf die Gürung. III. Fullererde und Lüftung in der alkoholischen Gürung. Unter den gegebenen Bedingungen erhöhte die Lüftung selbst die Gärgeschwindigkeit, doch wurde klar gezeigt, daß das zugesetzte Kolloid (Fullererde als Repräsentant der Mineralkolloide) eine Eigenwrkg. hat, abgesehen davon, daß es die Entfernung des gel. CO<sub>2</sub> unterstützt. (Proc. of the Linnean soc. of New south Wales 51 [1926]. 134—36; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 407. Ref. LINHARDT.)

Remo de Fazi, Alkoholische Garung von Glucoselosungen mit Wasser, das den Strahlen der Quecksilberdampflampe ausgesetzt war. (Vgl. C. 1927. II. 100.) Die Fähigkeit, den Gärungsvorgang zu beschleunigen, teilt sich auch dest. W. mit, das mit der Quecksilberdampflampe im luftdicht abgeschlossenen Quarzgefäß bestrahlt wird. In drei Versuchsreihen (Zusatz von 10 Stdn. u. 1 Stde. lang bestrahltem W.) zeigt Vf., daß die Wrkg. auf die mit Hefe versetzte wss. Glucoselsg. um so größer ist, je länger das W. der Strahlung ausgesetzt war. Ein ebenso hoher CO<sub>2</sub>-Wert wie bei direkter Bestrahlung wird jedoch nicht erreicht. Eine schwach akt. oder schr unreine Hefe kann gärungshemmend wirken, so daß in diesem Falle die Kontrolllsg. eine stärkere CO<sub>2</sub>-Entw. aufweist als die mit bestrahltem W. versetzte Lsg., u. daß in letzterer eine größere Anzahl von Bakterien u. eine höhere Acidität festgestellt werden kann. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 5 [1927]. 901—05.)

Alfred Gottschalk, Gārungs- und Phosphorylierungsversuche an Zuckeranhydriden. Das krystallisierte  $\alpha$ -Glucosan, F. 108—109°,  $[\alpha]_D = +69,4°$  (Cramer u. Cox, C. 1923. III. 120) wird durch frische u. obergärige Hefe, sowie durch Macerationssaft aus Trockenunterhefe glatt vergoren. Die Anfangsgeschwindigkeit der Vergärung ist beim  $\alpha$ -Glucosan größer als bei Gleichgewichtsglucose. Wie die übrigen gärfähigen Zucker wird  $\alpha$ -Glucosan in Ggw. von Phosphat durch Trockenhefe in einen Zuckerphosphorsäureester übergeführt. Die Phosphorylierung ist an die Anwesenheit von Co-Zymase geknüpft. Ausgewaschene Trockenhefe vermag weder  $\alpha$ -Glucosan zu verestern, noch zu vergären. Lävoglucosan = 1,6-Anhydroglucose wird dagegen weder durch frische Hefe, noch durch Macerationssaft angegriffen u. durch Trockenhefe bei Ggw. von Phosphaten nicht verestert. Tetra- $\alpha$ -glucosan, ( $C_6H_{10}O_6)_4+2H_2O$ , wird weder durch frische Hefe, noch durch Macerationssaft aus Trockenhefe vergoren. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 23—30. Stettin, Städt. Krankenh.)

#### E<sub>5</sub>. Tierphysiologie,

L. Haberlandt, New Herzhormonbefunde. (Vgl. C. 1927. II. 587.) Vf. konnte feststellen, daß das Herzhormon im Gegensatz zur Acceleranssubstanz u. zum Adrenalin selbst durch sehr starke Einww. von Fluorescenzlicht nicht zerstört wird. (Klin. Wehsehr. 6 [1927]. 2099. Innsbruck.)

Karl Ehrhardt und Hans Wiesbader, Intradurale Hypophysininjektionen während der Schwangerschaft. (Ein Beitrag zur Ätiologie der Geburt). Vff. prüften tierexperimentell u. klin. die Frage, ob es möglich ist, durch künstliche Anreicherung des Liquors mit Hypophysen-Hinterlappeninkret in Form von intraduralen Hypophysininjektionen die Gravidität zu unterbrechen. Sämtliche Verss. fielen negativ aus. (Münch. med. Wehsehr. 74 [1927]. 1827—29. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

L. W. Rowe, Vergleichende pharmakologische Wirkung von Ephedrin und Adrenalin. Die Wrkg. von Ephedrin u. Adrenalin wurde zunächst auf den Blutdruck von Hunden durch intravenöse Injektion festgestellt, wobei sich ergab, daß die Wrkg. des Ephedrins zwar langer anhielt als die des Adrenalins, daß aber 100—1000-mal soviel Mengen von Ephedrin nötig waren, um die gleiche Wrkg. wie das Adrenalin zu erzielen. — Bei oraler Verabreichung zeigte sich, daß Ephedrin nicht so sehnell vom Magen absorbiert wird wie Adrenalin, u. daß die Wrkg. infolgedessen viel geringer ist als bei intravenöser Injektion. — Bei der Wrkg. auf das Herz zeigte sich in beiden Fallen Vergrößerung der Amplitude, jedoch selbst große Ephedrindosen beschleunigen das Herz nicht in dem Maße wie kleine Adrenalingaben. — Als Lokalanasthetikum ist Ephedrin infolge geringer vasokonstriktor. Wrkg. nicht geeignet. Adrenalin erwies sich als 50-mal so tox. wie Ephedrin u. 100-mal so wirksam. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16 [1927]. 912—18. Detroit, Parke, Davis u. Co.)

G. Deusch und E. Drost, Über Beziehungen zwischen der inneren und äußeren Sekretion des Pankreas. Verss. an gesunden u. diabet. Personen. Klin. manifeste Störungen der äußeren Pankreassekretion sind beim Diabetes mellitus sehr selten. Die Funktionsprüfung des Pankreas durch Best. der Fermente im Duodenalsaft ergab bei Diabetes keine Abweichung von der Norm. Nach Insulininjektion erfolgt eine Steigerung der Bauchspeichelsekretion, die auf die vaguserregende Wrkg. des Insulins zurückzuführen ist. (Klin. Wehsehr. 6 [1927]. 2180—82. Rostock, Univ.) Frank.

J. R. Macleod und J. Markowitz, Weitere Untersuchungen an pankreaslosen Tieren, die mit Insulin behandelt werden. Mit der Feststellung der Inkonstanz des Quotienten D: N (Harnzucker: Harn-N) bei einem volldiabet. Tier wird die wichtigste Stütze für die Annahme, daß Zucker nicht aus Fettsäuren entstehe, ins Wanken gebracht. Aus den anfänglich besonders hohen D: N-Werten, die auftreten, wenn die Leber fast kein Glykogen mehr enthält u. der Muskel sein Glykogen festhält, wird geschlossen, daß außer Eiweiß u. Glykogen noch andere Zuckerquellen vorhanden sein müssen, deren Natur noch unbekannt ist. Andererseits haben fette Tiere besonders hohe D: N-Quotienten. (Transact. of the assoc. of Americ. physic. 41. [1926] 147—61; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 346—47. Toronto, Univ. Ref. TAUSK.) HAMBURGER.

O. Loewi, Glykämin und Insulin. Im Modellvers. an Blutkörperchen konnte Vf.

O. Loewi, Glykāmin und Insulin. Im Modellvers. an Blutkörperchen konnte Vf. feststellen, daß das Insulin hier ausschließlich dadurch wirkt, daß es die Glucosefixation an die Körperchen fördert. Die mehrfixierte Glucose wird angegriffen u. zu Milchsaure abgebaut. Es konnte ferner festgestellt werden, daß im diabet. Plasma ein besonderer Stoff vorhanden ist, vom Vf. Glykāmin genannt, der entgegengesetzt wirkt wie Insulin, also die Glucosefixation hemmt, so daß weniger Glucose chem. angegriffen wird. Zwischen den beiden Stoffen besteht der gleiche gegenseitige Wirkungsantagonismus im Blutkörperchenvers. in vitro wie in vivo zwischen Insulin u. Diabetes. Das Glykāmin ist dialysierbar u. dadurch vom Insulin zu trennen, es wird durch Trocknen des Dialysates nicht zerstört u. geht aus dem Trockenrückstand in absol. A. über. Aus den Ergebnissen seiner Verss. schließt Vf., daß die diabet. Hyperglykāmie zustande kommt durch gesteigerte Glykāminsekretion bei gleichzeitig zur Neutralisation derselben unzureichender Insulinsekretion. (Klin. Wehschr. 6 [1927]. 2169—76. Graz Univ.)

Ladislaus Takacs, Versuche mit Sekretin. L Mitt. Blutzuckervermindernde Wirkung des Sekretins bei Tierexperimenten. H. Mitt. Blutzuckervermindernde Wirkung des Sekretins bei gesunden Menschen und Diabetikern. I. Aus Dünndarmschleimhaut hergestelltes Sekretinpräparat senkte den Blutzucker um 50—60% (Kaninchen- u. Hundeverss.), u. zwar mit einem Maximum nach 4—5 Stdn., also wesentlich später

als das Insulin. Eine die Insulinproduktion anregende Wrkg, wird vermutet. — II. Entsprechende Resultate beim n. Menschen u. Diabetiker. Die Blutzuckersenkung tritt auch bei rectaler oder peroraler Sckretinzufuhr auf. (Ztschr. ges. exp. Medizin 57 [1927]. 527—31. 532—36. Budapest, II. med. Klinik d. Univ.) Oppenheimer. W. F. Wenner und Edward Muntwyler, Wasserstoffionenkonzentration und

W. F. Wenner und Edward Muntwyler, Wasserstoffionenkonzentration und Kohlensäuregehalt des Blutes von nebenschilddrüsenlosen Hunden. Nach der Entfernung der Nebenschilddrüsen zeigte sich weder bei manifester, noch bei latenter Tetanie eine Alkalosis, auch nicht wenn der CO<sub>2</sub>-Geh. vermindert ist. Nur in einem Fall sank pH von 7,29 auf 7,09, wahrscheinlich infolge enormer Milchsäureproduktion. (Proc. of the soc. f. oxp. biol. a. med. 24. 480—82; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 369. Ref. SCHOEN.)

S.-A. Holböll, Untersuchungen über den Verlauf der Glykolyse im Blute bei Normalen und bei Diabetikern. Die insgesamt im Organismus gespaltene Blutzuckermenge entsprieht nur 5% der aufgenommenen Kohlehydrate. Bezogen auf Blutzucker, ist der Endwert der Glykolyse 0,012%, kann sich also aus der Restreduktion durch Harnsäure u. Kreatinin nicht allein zusammensetzen. Die anfängliche Verlangsamung der Glykolyse im Diabetikerblut wird weder durch die Ggw. abnormer Stoffwechselprodd., noch durch Enzymmangel verursacht. Es fehlt vielmehr Neoglucose, deren Umwandlung in α,β-Glucose oder Zerstörung beim Normalen rasch vor sich geht. (Acta med. scandinav. Suppl.-Bd. 16 [1926]. 509—14; Ber. ges. Physiol. 41. [1927] 374. Ref. Ottensooser.)

Henry Lenzen Schmitz und Eugene Chellis Glover, Glykolyse im leukämischen Blut. (Vgl. Falcon Lesses Arch. Int. med. 39. 412. 1927.) Im n. Blut beträgt der Zuckerschwund pro Stde. 15—23 mg-0/0 ohne Abhängigkeit von der Anfangshöhe (60—250 mg). Bei chron.-myclogener Leukämie kann die Glykolyse 84 mg-0/0 pro Stde. betragen. Zahl der Leukocyten u. Höhe der Glykolyse gehen parallel. Bei chron. lymphat. Leukämie ist die Glykolyse selten schneller als n., nur ein wenig bei Ggw. vieler junger Lymphocyten. — KCN 0,001-n. bewirkt eine starke Beschleunigung (bis zum Doppelten) der Glykolyse im myclo-leukäm., eine weniger große im lymphat.-leukäm., keine im n. Blute. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 761—73. Boston, Harvard Univ. Med. Science, Collis Huntington Mem. Hosp.)

S. Zubkowa und G. Kassil, Einfluß der Diphtherievergiftung auf das System Katalase-Antikatalase im Blut und in verschiedenen Geweben. Bei kleinen Dosen Diphtherietoxin wird die Katalasewrkg. in Blut, Leber, Muskel u. Nebenniere herabgesetzt, durch große Dosen gesteigert. Ob dies auf einer Veränderung der Katalasemenge oder der Antikatalase beruht, läßt sich nicht entscheiden. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 650—651.)

Alfred Gigon, Kohlehydratstoffwechsel und Ammoniakbildung im Blute. Die Wrkgg. der NH<sub>4</sub>Cl-Acidose u. die Erscheinungen nach Verfutterung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zeigen, daß die Glucose in einem unverkennbaren Zusammenhang mit dem Blut-NH<sub>3</sub> steht. Sie wirkt vielleicht durch ihre eigene, wenn auch geringe Acidität, oder durch die höhere irgend eines Abbauprod. Harnstoff, per os gegeben, erzeugt eine NH<sub>3</sub>-Steigerung im Blut, mit der eine Hyperglykamie parallel geht. Traubenzuckereinspritzung senkt hier den NH<sub>3</sub>-Spiegel. Die Beziehungen zwischen Blutammoniak u. Kohlehydratstoffwechsel sind deutlich. (Schweiz. med. Wchschr. 57. 294—96; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 374. Basel, Univ. Ref. SCHMITZ.)

Giuseppe Castorina, Das Verhalten des Blutzuckers nach parenteraler Einverleibung von nucleinsaurem Natrium. Injektion von einer 5% jeg. Lsg. von nucleinsaurem Na bewirkt bei Hunden, die 24 Stdn. gehungert haben, eine Erhöhung des Blutzuckers um etwa 30%, die nach 1½ Stdn. ihren Höhepunkt erreicht, nach 3 Stdn. etwa wieder abgeklungen ist, worauf bisweilen geringe Blutzuckersenkungen folgen. (Boll. d. soc. di bio. sperim. 1. 733—34; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 373. Messina, Univ. Ref. Laquer.)

Alexander Partos und Franz Svec, Gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Blutzuckergehalt und Blutgerinnungsgeschwindigkeit. Blutzuckergehalt u. Blutgerinnungsgeschwindigkeit stehen in einem gesetzmäßigen Zusammenhang. Beim Ansteigen des Blutzuckergehaltes sinkt die Gerinnungszeit, sie steigt beim Sinken des Zuckergehaltes. (Dtsch. med. Webschr. 53 [1927]. 1857—58. Nitra [Tschechoslowakei].) Frank.

Walter Heymann, Untersuchungen über die pharmakologische Wirksamkeit des Blutserums. Die pharmakolog. Wirksamkeit des Blutserums, verfolgt an der Vasokonstriktion u. an der Erregung des Kaninchendarmes, ist nicht ultrafiltrabel, nicht

elektrodialysabel u. auch durch gewöhnliche Dialyse nicht vom Serum zu trennen. Die volle Wirksamkeit ist an die Albumin-Pseudoglobulinfraktion gebunden; die Euglobuline sind wirkungslos. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 125 [1927]. 77—88. Münster, Pharmakol. Inst.)

P. Wolff.

Arnold H. Eggerth, Der Einfluß des Serums auf die keimtötende Wirkung der Seifen. An der Hemmung des Serums gegenüber der keimtötenden Wrkg. sind mehrere Faktoren beteiligt. Die Wrkg. des Serums ist um so größer, je größer die Wrkg. der Seife in der gleichen Salzlsg. vom gleichen p<sub>H</sub> ist. Eine geringe Rolle spielt das Caleium. Die Eiweißkörper des Serums hemmen beträchtlich doch nicht gleichartig wie das Serum, auch andere Eiweißkörper hemmen, nicht hemmen krystall. Eiereiweiß, Pepton u. Gelatine besonders bei der Wrkg. des Laurates. Weiterhin kommen Lecithin u. Cholesterin in Betracht, die sowohl in Lsg., als auch in Suspension hemmen. (Journ. exp. Med. 46 [1927]. 671—87. Brooklyn, Hoagland Lab. Dep. of Bakteriol.)

W. H. Manwaring, Die Enzymtheorie der Antikorperbildung. Besprechung u. Kritik der Ehrlichschen Seitenkettentheorie. Besonders vom Vf. ausgeführte Verss. lassen sich nicht in die Ehrlichsche Theorie einordnen, dagegen stützen sie seine eigene Theorie der enzymat. Entstehung der Antikörper: Wird eine starke Dosis eines artfremden Eiweißkorpers einem n. Hunde injiziert, dann diesem Hunde nach kurzer Zeit Blut entnommen u. dieses einem gegen das Eiweiß sensibilisierten Hunde injiziert, so ist dieses Blut wesentlich tox. als die Eiweißleg., obwohl es am n. Hunde keine Wrkg. auslost. Wird dagegen dem ersten Hunde nach ca. 6 Stdn. Blut entnommen n. wieder einem sensibilisierten injiziert, so ist jede spezif. tox. Wrkg. verschwunden, trotzdem die Eiweißmenge nicht vermindert ist. Diese Erscheinung wird so gedeutet, daß in dem n. mit Eiweiß injizierten Hunde das Eiweiß gespalten u. durch die partielle Spaltung in der ersten Zeit für den sensibilisierten Hund tox, ist. Spaterhin ist das fremde Eiweiß denaturiert u. verliert seine tox. Eigg. Dies wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß bei Überleitung des Blutes eines mit Eiweiß injizierten Hundes durch Gefäßanastomose mit der Blase eines sensibilisierten ein Krampf der Blase eintritt, der Histaminwrkg, ahnlich ist. Beim immunisierten Hunde tritt dieser Krampf nicht ein. Hier hat sich also eine spezif. Widerstandsfähigkeit gegen die Abbauprodd. hergestellt. Diese Immunität läßt sich durch Übertragung von Immunblut nicht hervorrufen, ist also eine spezif. Reaktionsmöglichkeit der Zellen des immunisierten Tieres. (Scient. Monthly 1927, 362-69, Stanford Univ.)

Florence R. Sabin und Charles A. Doan, Die biologischen Reaktionen von Kaninchen gegenüber Eiweiβ- und Phosphatidfraktionen der chemischen Analyse des menschlichen Tuberkelbacillus. Die Eiweißfraktionen (Nr. 304 u. 903 Prof. Treat B. Johnson) bewirken einen Shokāhnlichen Zustand mit starken Hāmorrhagieen, āhnlich wie andere Eiweißkörper u. als einen spezif. Effekt die Ansammlung von Clasmathocyten, Zellen, die imstande sind, Tuberkelbacillen zu verdauen, im interalveolāren Gewebe außerdem eine gewisse Leukocythose. Die Phosphatidfraktionen (A 3 u. A 4 Dr. R. J. Anderson) rufen keine tox. Wrkgg. hervor, dagegen tritt bei intraperitonealer Applikation eine typ. tuberkulöse Lokalrk. auf mit reichlichen epithelioden u. Langhansschen Riesenzellen. (Journ. exp. Med. 46 [1927]. 645—70. New York, Rockefeller Institute for Medical Research.)

Roscoe R. Hyde, Verhinderung des anaphylaktischen Shocks durch Heparin. Heparin wirkt in keiner Weise verhindernd gegenüber dem anaphylakt. u. Histaminshok. Es verhindert die Wrkg. von intravenös injiziertem Gewebsextrakt dadurch, daß es die intravaskuläre Blutgerinnung, die durch den Gewebsextrakt bei n. Tieren hervorgerufen wird, verhindert. (Amer. Journ. Hygiene 7 [1927]. 614—18. Johns Hopkins Univ. School of Hygiene. Dep. of Immunolog.)

MEIFR.

Lajos Suranyi, Über die Bedeutung der Lipoide für die Biologie und Immunitätelehre. Eine Lipoidtheorie und Versuchsergebnisse. Es wird die Theorie aufgestellt, daß den Lipoiden, zumal dem Cholesterin, bei der Neutralisierung n. Stoffwechselprodd. (u. vielleicht auch bei ihrer Weiterleitung u. Eliminierung) eine große Rolle zufällt; weiter werden Ergebnisse der mit Lipoiden allein oder in Kombination der Lipoide mit Antigenen ausgeführten Tierverss. mitgeteilt. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 53 [1927]. 74—100. Budapest, Univ.)

P. WOLFF.

exp. Inerapie 53 [1927]. 74—100. Budapest, Univ.)

Geza Hetényi, Beitrag zum Mechanismus der Synthalinwirkung. Vf. fand, daß Synthalin, an mehreren aufeinanderfolgenden Tagen verabreicht, zu einer langsamen Zuckerverarmung des Organismus führt, die gleichmaßig fortschreitet. Auch am Hohepunkte der Synthalinwrkg., knapp vor dem Tode, ließ sich keine Zuckeranhaufung

in der Leber nachweisen. Hierin unterscheidet sich das Synthalin vom Insulin. (Klin. Wehschr. 6 [1927]. 2194. Budapest, Univ.)

FRANK.

Otto Thill, Poliklinische Erfahrungen über die Behandlung des Diabetes mellitus mit Synthalin. II. Mitteilung. (Vgl. Klin. Wehsehr. 6. 1417; C. 1927. II. 1363.) Vf. konnte mit Synthalin fast durchweg keine günstigen Erfolge bei Diabetes erzielen. In allen Fallen ist durch Diatbehandlung, in schweren mit Insulin, mehr zu erreichen als mit Synthalin, ohne daß dessen niemals vorauszusehenden Nebenwrkgg. mit in Kauf genommen werden müssen. (Klin. Wehsehr. 6 [1927]. 2037—40. Frankfurt a. M., Univ.)

Helmuth Reinwein, Über die therapeutische Verwendbarkeit des Galegins bei Diabetikern. Bericht über klin. Verss. mit Galegin (Herst. I. G. Farben, Höchst)

 $C < \begin{matrix} NH \\ NH \cdot CH_2 \cdot CH : C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_4 \end{matrix}$ 

n. Verss. Init Galegin (Herst. L. G. Farben, Hoenst) bei Diabetikern. Galegin ist ein in den Gaiskleesamen u. Blättern vorkommendes Alkaloid, das als ein Guanido-isoamylen (Formel nebenst.) aufzufassen ist. Bei vorsichtiger Dosierung der an sich giftigen Substanz konnte Vf. bei einzelnen Fällen von Diabetes Erfolge erzielen

bzw. die Menge des sonst erforderlichen Insulins herabmindern. (Münch. med. Wehschr. 74 [1927]. 1794—95. Würzburg, Univ.) FRANK.

H. J. Brechmann, Respirationsversuche nach Aufnahme von Fruchtzucker, Traubenzucker und Alkohol sowohl während der Ruhe als auch während der Arbeit. Nach reichlicher Aufnahme von Frucht- oder Traubenzucker während der Ruhe steigt der respirator. Quotient (R. Q.) an; eine Arbeitsleistung führt in diesem Stadium stets zu einem geringen Abfall, der durch CO<sub>2</sub>-Retention in den Geweben bedingt ist. Nach der Arbeitsleistung wird die zurückgehaltene CO<sub>2</sub> ausgeschwemmt, der R. Q. steigt nun an. Ist der R. Q. während der Ruhe niedrig, so bringt Arbeitsleistung Erhöhung. Zugeführter A. wird schnell verbrannt u. senkt den R. Q., wenn dieser durch vorherige Zuckerzufuhr hoch ist; die durch Verbrennung des A. frei werdende Energie wird zur Arbeitsleistung verwandt. (Ztsehr. Biol. 86 [1927]. 447—66. Münster, Univ.) WADEHN.

Pietro di Mattei, Unvollständige Ernährung und antiskorbutische Vitamine. I. Eine Trennung der Syndrome bei unvollständiger Nahrung in solche Symptome, die nur durch den Mangel irgendeines akzessor. Nährfaktors bedingt sind, u. in solche, die auf Nebenumständen beruhen — z. B. ungenügende Eiweiß- u. Calorienzufuhr, Denaturierung der Eiweißkörper, ungenügende Berücksichtigung des Säurenbasengleichgewichts bei künstlichen Nahrungsstoffen etc. —, ist unumgänglich notwendig. Veränderungen des Verdauungstraktus, die bei Fütterungsverss. sehon zu Beginn oft auftreten, modifizieren alle Vorgänge der Verdauung u. der Resorption. Tox. Suhstanzen werden durch die Schleimhaut durchgelassen, Bakterien können eintreten, entstehende Schädigungen werden fälschlich dem Vitaminmangel zugeschrieben. (Arch. di fisiol 25. 73—104; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 345. Rom, Univ. Ref. Wastl.)

H. Steudel, Über das Verhalten des Vitamins A. Dem Lecithin des Eidotters kommen keine wachstumsfördernden u. antixerophthalm. Eigg. zu, dagegen erwiesen sich die lecithinfreien u. cholesterinreichen Anteile des eiweißfreien Dotterfettes sehr akt, u. wachstumsfördernd. Die Aktivität wuchs mit dem Cholesteringeh. (vgl. STEUDEL u. Massatsch, Halbmonatsschr. f. d. Margarineindustrie 1927. Nr. 13). Die Bedeutung der Sterinfraktion wurde durch Fütterungsverss. mit Gehirnsubstanz weiter erforscht. Ratten erhielten eine A- u. B-Vitaminfreie Standardkost mit 0,5 g Trockenhefe als B-haltiges Zufutter. Bei täglicher Zugabe von 0,5 g Butter wuchsen die Tiere gut. Die Fahigkeit, diese Butterzulage zu ersetzen, bildet einen Maßstab für die Wirksamkeit der zu prüfenden Praparate. Frisches Hirn vermag in Gaben von 5 g aufgetretene Keratomalacie zu heilen u. bewirkt einen Anstieg der Gewichtskurve. Beim Trocknen des Gehirns im Vakuum bei 40° wird der Vitaminbestand sehr stark geschadigt. Dagegen erwies sich eine Zulage von 0,5 g Trockenhirn, erhalten durch Trocknen bei Zimmertemp. im Luftstrom, genügend vitaminhaltig, um die Keratomalacie zu verhüten u. das Wachstum zu fordern. Ein im Nahrpraparat Promonta enthaltenes Pflanzenlipoidgemenge erwics sich in Dosen von 0,5—1 g an den kranken Ratten therapeut. unwirksam. Dagegen bewirkte eine Zulage von 2 g Promonta ein gegenüber den Kontrolltieren gesteigertes Wachstum. Mit Mc Collum-Kost ernahrte Ratten blieben nach Zulage von 2 g Promonta täglich rachitisfrei. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 13—22. Berlin, Univ.)

Yoshikazu Sahashi, Über die Einwirkung des aus der  $\beta$ -Saure des "Rohoryzanins" erhaltenen 2,6-Dioxychinolins auf die Polyneuritis von Tauben. 2,6-Dioxychinolin wurde aus der  $\beta$ -Saure des Oryzanins (C. 1926. II. 1147) durch Sublimation erhalten. Das Hydrochlorid  $C_0H_7O_2N\cdot HCl+H_2O$  wurde polyneurit. Tauben injiziert u. ergab intvon 8 Fällen Aufhebung der Symptome. Vf. schließt daraus, daß die antineurit. Wrkg. des Rohoryzanins wenigstens teilweise auf den Kern des 2,6-Dioxychinolins oder seiner tautomeren Form, des 6-Oxy-2-keto-1,2-dihydrochinolins, zurückzuführen ist. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 5 [1927]. 191—98. Mit 1 Tafel.) Og.

Arthur Scheunert und Martin Schieblich, Ist der Taubenversuch zum Nachweis von Vitamin B in frischem und konserviertem Grünfutter geeignet? Die Taube ist kein geeignetes Versuchstier, um Vitamin B in grünen Futtermitteln nachzuweisen, weil man ihr nicht genügende Mengen grüner Futtermittel beibringen kann, ohne Nebenstorungen zu verursachen. Ratten sind in vieler Hinsicht geeignetere Versuchstiere (Ztschr. f. Tierzucht u. Züchtungsbiologie 8. 315—20; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 345—46. Ref. WASTL.)

Hans v. Euler, Thor Lövgren und Margareta Rydbom, Einfluß fettlöslicher Vitamine und Faktoren auf den Gehalt des Rattenblutes an gesamter und anorganischer Phosphorsäure. Bei P-armer rachit, Grundkost sinkt der anorgan. PO<sub>4</sub>-Geh. des Serums von Ratten von durchschnittlich 20 mg pro 100 cem auf etwa 8 mg. Zulage von 2,5 mg bestrahltem oder unbestrahltem Lebertran war von geringem Einfluß auf den PO<sub>4</sub>-Geh. des Blutes. Deutlicher war die Zuwachswrkg, besonders beim bestrahlten Tran. Bei starker Überfütterung mit Wachstumsfaktoren — 50 mg Lebertran, 0,1 mg bestrahltes Ergosterin — zeigt sich hinsichtlich des anorgan. PO<sub>4</sub> des Serums kein starker Effekt, indem ein gewisses bei der doppelten Minimaldosis erreichtes Maximun nicht überschritten wird. 0,15 g Ochsenblut pro Tag enthält genug antirachit. Vitamin für eine 50 g sehwere Ratte. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 79—90. Stockholm, Univ.)

Guido Guerrini, Avitaminose und im Autoklaven sterilisierte Ernährung. Experimentelle Untersuchungen an Tauben. Beim Erhitzen im Autoklaven werden nicht nur die Vitamine zerstört, sondern auch die Nahrungsstoffe an sich derart verändert, daß bei Ernährung mit derartigen Stoffen Krankheitserscheinungen auftraten, die durch Zuführung von vitaminhaltiger Nahrung nicht geheilt werden konnten, im Gegensatz zu ausgesprochenen Avitamonosen, die z. B. bei Ernährung mit unpoliertem Reis auftraten, aber bei Vitaminzufuhr heilbar sind. (Biochem. e terapia sperim. 14. 22—35; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 345. Mailand, Univ. Ref. JASTROWITZ.) HAMB. Francesco Gentile, Untersuchungen über Avitaminosen. Über das Verhalten

Francesco Gentile, Untersuchungen über Avitaminosen. Über das Verhalten einiger Blutfermente bei Avitaminosen. Bei Tauben (bei experimenteller Beri-Beri-Kost) u. bei Meerschweinchen (bei Vitamin C-freier Kost) ist das glykolyt. Vermogen des Blutes herabgesotzt; bei Hunger zeigen beide Tiere eine starke Erhöhung der Glykolyse im Blute. Der Katalasewort sinkt anfänglich bei Meerschweinchen (bei Skorbutdiät), steigt allmählich wieder auf die Norm u. darüber. (Arch. di fisiol. 25. 21—32 u. Boll. d. soc. di biol. sperim. 1. 767—73; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 346. Palermo, Univ. Ref. WASTL.)

Francesco Gentile, Untersuchungen über Avitaminosen. Die antitryptische Wirkung des Serums bei der experimentellen Avitaminose. Tauben: zu Beginn der Ernährung mit poliertem Reis ein starker Anstieg des Geh. an antitrypt. Ferment, bei Ausbruch der Symptome ein Absinken. Meerschweinchen: bei Skorbut Anstieg, bei Hunger Verminderung der Werte. (Arch. di fisiol. 25. 33—42 u. Boll. d. soc. di biol. sperim. 1. 765—67; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 346. Palermo, Univ. Ref. WASTL.) HMB.

L. H. Almy, Die Zersetzung von freiem und gebundenem Cystin mit Bezug auf gewisse Wirkungen des Erhitzens von Fischfleisch. Vf. erhitzte Fischfleisch im geschlossenen Rohr mit u. ohne W. oder wss. Lsgg. auf 120° während 45 Min. (Sterilisation). Im erhitzten Material konnte kein oder verhältnismäßig geringe Mengen H<sub>2</sub>S nachgewiesen werden. Ist das Fleisch aber alt, so ergibt dieselbe Hitzebehandlung verhältnismäßig große Mengen des Gases. Zugefügtes Cystin erhöht die Menge des H<sub>2</sub>S nur im Falle alten Fleisches. Die Ursache dieses Unterschiedes zwischen frischem u. altem Fleische wurde in der Fähigkeit frischen Fleisches bzw. der Unfähigkeit alten Fleisches gefunden, den gebildeten H<sub>2</sub>S zu zerstören. Das Gas wird offensichtlich durch Oxydation zerstört. Dem frischen Fleisch zugefügtes Cystin, als auch dasjenige, welches in gebundener Form im Fleisch zugegen ist, wird durch das Erhitzen teilweise zerstört. Unter der Annahme, daß die Behandlung von Fischkonserven

in der Wrkg. der geschilderten Eihitzungsart entspricht, kann man aus der Ggwbetrachtlicher Mengen H<sub>2</sub>S in einer Konservenbüchse schließen, daß das Rohmaterial zur Zeit des Einschlusses in schlechtem Zustande war. Auch erscheint es möglich, daß ähnliche Ergebnisse mit anderen Fleischprodd. erhältlich sind. Es erscheint daher der Schluß gerechtfertigt, daß, wenn Fleischprodd. auf Tempp. oberhalb 100° erhitzt werden, ein Teil des Cystins zerstört wird u. der dabei gebildete H<sub>2</sub>S im Prod. gefunden werden kann, sofern das Gas nicht durch das Material während der Erhitzung oxydiert wird. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2540—45. Washington, Dep. of Agricult.)

M. Loeper, J. Decourt und R. Garcin, Die schwefelbindende und schwefeloxy-dierende Funktion der Leber. (Vgl. C. 1927. II. 953.) Der Blut-S setzt sich zusammen aus oxydiertem S (Ca-K-Na-Sulfat) u. aus Neutral-S (Cystin, Cystein). Der Normalgehbeträgt 7—10% Total-S, davon sind 70—80% oxydierter S. Bei Leberkrankheiten sind diese Verhältnisse infolge des gestörten Speicherungsvermögens der Leber verändert. Die Ausscheidung des S erfolgt durch die Galle als Taurocholat u. mit dem Blut durch die Lebervene. In der Leber, die S in Form von Mineral-S u. als Indoxylphenylkresylsulfat enthält, tritt S mit Fe u. Eiweißstoffen auch in das Leberpigment ein. S wird der Leber aus den Nahrungsstoffen u. aus zerstörten Blutzellen zugeführt. (Presse med. 35. 321—23; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 351—52. Ref. Schöndube.)

Martin E. Hanke und Paul B. Donovan, Organische Chloride der Gewebe und Möglichkeit einer Beziehung zur Salzsaurebildung im Magen. Während der Magentätigkeit sollen nach der Theorie des Vf. organ. Chloridester im Magengewebe mobilisiert werden, durch deren Hydrolysierung unter Wrkg. eines spezif. Ferments die Magensalzsäure u. Alkohol entsteht: RCI + HOH → HCI + ROH. Die Chloridesterbldg. soll in den Geweben bei Bedarf aus NaCl u. dem betreffenden Alkohol vor sich gehen mit gleichzeitiger Alkalibldg. Die HCI-Bldg. kann danach in jeder Menge u. Konz. ohne gleichzeitige Alkaliproduktion auf neutralem Boden erfolgen. Die organ. Chloride sollen 10−50% der Gesamtchloride (getrennte Extraktion von organ. u. anorgan. Chloriden) ausmachen. Beim Hungern nimmt der Geh. an organ. Chloriden nicht ab. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 24. 580−82; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 360. Chicago, Univ. Ref. Schoen.)

L. Avellone, Über die Funktion der durch Nervendurchschneidung gelähmten Muskeln. XIV. Veränderungen des Gehaltes an Fhosphor, Milchsäure und Glykogen. Nach der Durchschneidung des Ischiadicus von Beinmuskeln erwachsner Hunde nimmt der Gesamt-P-Geh. (nach Salkowski untersucht) u. der Milchsauregeh. (nach Meyerhof untersucht) ab, wahrend der Glykogengeh. ansteigt. (Riv. di patol. sperim. 2. 1—10; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 331. Neapel, Univ. Ref. Wachholder.) Hamb. N. R. Dhar, Beziehung zwischen dem Steffwechsel von Traubenzucker und Fetten

N. R. Dhar, Beziehung zwischen dem Steffwechsel von Traubenzucker und Fetten bei Diabetes. Die Oxydation der Fette wird durch Kehlehydrate oder — weniger stark — durch Proteine verzögert. Wenn im Körper kein Traubenzucker oxydiert wird, werden Fette schnell oxydiert, aber nicht zu CO<sub>2</sub> u. W. sondern zu Acetonkörpern. Die vollständige Oxydation der Fette zu CO<sub>2</sub> u. W. ist nur in Ggw. negativer Katalysatoren (Kohlehydrate) möglich, die ihrerseits wegen der Ggw. der Fette langsam oxydiert werden. Das Verschwinden der Acetonkörper aus dem diabet. Harn nach Injektion von Insulin beruht auf der gesteigerten Oxydation des Traubenzuckers im Körper. (Journ. physical Chem. 31 [1927]. 1259—62. Allahabad [Indien], Univ.) KRÜGER. Carl F. Cori und Gerty T. Cori, Über den Kohlehydratstoffwechsel von neben-

Carl F. Cori und Gerty T. Cori, Über den Kohlehydratstoffwechsel von nebennierenlosen Ratten. Nebennierenlose Ratten zeigen keine gestörte Glykogensynthese in der Leber aus Zucker. Insulin hemmt Glykogenaufbau u. -ablagerung in der Leber bei nebennierenlosen u. n. Ratten. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 24. 539—41: Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 348. Buffalo, State inst. f. the study of malignant dis. Ref. Gottschalk.)

Alfred Lublin, Untersuchungen über die Kohlenhydratverwertung im nichtdiabetischen Organismus. II. Mitt. Das Verhalten des respiratorischen Stoffwechsels nach Kohlenhydratdarreichung unter dem Einfluß von Adrenalin und Substanzen mit adrenalinähnlicher Wirkung (Hypoqhen, Eqhedrin, Eqhetonin). (I. vgl. C. 1927. II. 1719.) In gleicher Weise, wie Insulin den Übergang von Kohlenhydraten in Fett befördert, scheinen Suprarenin, Hypophen u. vor allem die stomachal applizierbaren Substanzen Ephedrin u. Ephetonin die Bldg. von Fett aus Kohlenhydraten verhindern zu können. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 125 [1927]. 229—41. Breslau, Med. Klin.)

M. Bürger und H. Habs, Über Störungen der Cholesterin- und Fettresorption bei Lebercirrhose. In 7 Fallen von Lebercirrhose bewirkte die Zufuhr von 100 g Olivenol mit 5 g Cholesterin prakt. keine alimentare Lipamie u. keine alimentare Hypercholesterinamic. Das Serum, welches beim stoffwechselgesunden Menschen nach solcher alimentarer Cholesterinzufuhr eine intensiv rahmige Trübung erkennen läßt, blieb klar u. durchsichtig. Diese Erscheinung läßt sich schon an kleinsten Serummengen prüfen u. als Hinweissymptom bei dem Verdacht auf Lebercyrrhose verwenden. (Klin.

Wchschr. 6 [1927]. 2125—28. Kiel, Univ.)

Hans Lieb, Cerebrosidspeicherung bei Morbus Gaucher. II. Mitt. Unter Mitwirkung von H. Hannel. (I. vgl. C. 1925. I. 544.) In einem von Klercker (Acta Paediatrica, Uppsala 6. 302) beschriebenen Fall von Morbus Gaucher wurde eine 1150 g schwere Milz eines 3-jährigen Kindes nach dem vom Vf. (l. c.) beschriebenen Verf. behandelt. Trockenruckstand  $20,8^{\circ}/_{0}$ , A.-Extrakt  $6,75^{\circ}/_{0}$ , A.-Extrakt  $40^{\circ}$   $10,68^{\circ}/_{0}$ , h. alkoh. Extrakt  $1,17^{\circ}/_{0}$ . Der  $40^{\circ}$ -A.-Extrakt enthielt  $58,53^{\circ}/_{0}$  Cerebrosid =  $6,25^{\circ}/_{0}$  auf Milztrockenpulver berechnet. Das Cerebrosid wurde über die HgCl<sub>2</sub>-Verb. gereinigt u. erwies sich als Kerasin, C<sub>4</sub>, H<sub>91</sub>O<sub>6</sub>N. F. 183—184°. [α]p<sup>80</sup> in 3,237°/<sub>0</sub>ig. alkoh. Lsg. = -8,03°. Phrenosin (Cerebron) ließ sich nach dem von ROSENHEIM (C. 1914. II. 994) angegebenen Verf. nicht nachweisen. Einzelne Kerasinfraktionen zeigten vor der endgültigen Reinigung einen etwas höheren F. von 192—194°, der aber beim Umkrystallisieren auf 184—185° zurückging. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 60—67. Graz, GUGGENHEIM.

F. Rosenthal, H. Licht und E. Melchior, Die Bildungsstatten des Gallenfarbstoffes. Nach weiteren Untersuchungen am leberlosen Hund. Aus Verss. der Vff. über den Einfluß der Leberexstirpation auf den experimentellen Hamoglobinikterus des Hundes geht hervor, daß vielfach das Ausmaß der ohne Mitwrkg. der Leber sich vollziehenden Gallenfarbstoffproduktion überschätzt wird. Wägt man die antihepat. Bilirubinbldg. gegenüber der gesamten Gallenfarbstoffproduktion, wie sie bei Ggw. der Leber vor sich geht, ab, so erweist sich auch beim Hāmoglobinikterus die Leber gegenüber den übrigen Gewebssystemen des Körpers als ein Organ von maßgebender bilirubinbildender Kraft. (Klin. Wchschr. 6 [1927]. 2076-81. Breslau, Univ.) FRANK.

F. Burgheim, Die Bedeutung des Cholesterins für das Zustandekommen und die Verhütung des "Röntgenkaters". In den ersten Stdn. nach der Rontgenbestrahlung nimmt der Cholesteringeh. des Blutes ab. War die Abnahme beträchtlich, so wurden bei den betreffenden Patienten Erscheinungen von "Rontgenkater" beobachtet. Bei an einer bösartigen Geschwulst erkrankten Personen trat als Folge der Bestrahlung gewöhnlich ein kurz dauernder Cholesterinanstieg auf, der Röntgenkater zeigte sich hier, wenn es überhaupt zu einem solchen kam, auffallend spat. Vf. erzielte durch perorale Zufuhr von Cholesterin in Kombination mit Leeithin in Tablettenform (Colsil, Herst. Chem. Fabrik Grünau, Berlin-Grünau), die unmittelbar nach der Bestrahlung erfolgen soll, gute Resultate. (Dtsch. med. Wehschr. 53 [1927]. 1858. Berlin, Rudolf Virchow-Krankenh.)

G. Pennetti, Die Wirkung von kolloidalem Schwefel auf den respiratorischen Stoffwechsel. In tiefer Urethannarkose — in leichter werden keine einheitlichen Resultate erhalten — erniedrigt eine subcutane Injektion von 30-40 mg pro kg kolloidalen S den Blutzucker, andert den respirator. Stoffwechsel nicht. Auf größere Dosen, die eine Vergiftung schon bewirken, kommt es zur Hyperglykamie u. Sinken des respirator. Quotienten. (Ztschr. ges. exp. Medizin 57 [1927]. 584—94. Prag, Inst. f. allg. u. experim. Patholog.) OPPENHEIMER.

Amandus Hahn und W. Haarmann, Über die Dehydrierung der Bernsteinsaure. Vorl Mitt. Die Dehydrierung der Bernsteinsaure durch tier. Gewebe führt unter Ausschluß von O2 in Ggw. von Methylenblau nach quantitativ durchgeführten Verss. zu Fumarsaure, die weiter unter Einw. des Gewebes sehr rasch in Apfelsaure übergeht. (Ztschr. Biol. 86 [1927]. 523-24.)

J. Toscano Rico, Die Wirkung der Alkylsulfide auf Ascaris lumbricoides. Die geprüften Stoffe reihen sich in ihrer Wirksamkeit Allylsulfid > Athyldisulfid > Athylsulfid > Amylsulfid = 0. Allisatin (SANDOZ) hat keine Wrkg., aber nur aus dem Grunde, weil Tierkohle beigemischt ist. Galenische Praparate aus Allium sativum sind durchaus wirksam. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 718.) MEIER.

J. Toscana Rico, Die Wirkung von Schwefelalkalien und einiger organischer Substanzen auf Ascaris lumbrioides. Die Schwefelalkalien und einiger organischer Substanzen auf Ascaris lumbrioides. Die Schwefelalkalien und einiger organischer Substanzen auf Ascaris lumbrioides. Die Schwefelalkalien und einiger organischer Substanzen auf Ascaris lumbrioides. Die Schwefelalkalien und einiger organischer Substanzen und einiger organischer Substanzen und eine geringe

Wrkg. Die mit J oder Br substituierten Radikale haben nur eine lahmende Wrkg.

Die Isosulfocyanure rufen schon in sehr kleinen Konzz. starke Erregung mit plotzlicher Lähmung hervor. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 719—20.) MEIER.

K. Voit, Untersuchungen über die Ausscheidung von Urotropin. Urotropin wird bei peroraler Darreichung im Magen derart weitgehend gespalten, daß im Mageninhalt freies Formaldehyd chem. nachzuweisen ist. Bei intravenöser Einverleibung wird Urotropin nicht nur durch die Nieren, sondern auch durch den Magen, die Leber u. die Haut ausgeschieden. (Münch. med. Wehschr. 74 [1927]. 1861—63. Breslau, Univ.)

Otfried O. Fellner, Die Organotherapie in der Gynakologie und Geburtshilfe. Krit. Besprechung der Ergebnisse der Therapie mit Organextrakten bei Dysfunktion des weiblichen Genitalsystems. Am Menschen sind sichere Resultate nur in geringem Maße bisher erhalten worden, was zum Teil auf den geringen Goh. der vorhandenen Präparate an Hormon, z. T. auf unsichere Zus. zu beziehen zu sein scheint. Weiterhin dürften noch verschiedene unbekannte Stoffe an manchen Wrkgg. beteiligt sein. Die Anwendung u. Indication der Behandlung mit Ovarialpräparaten u. Präparaten anderer innersekret. Drüsen wird eingehend behandelt. (Seuchenbekämpf. 4 [1927]. 235 bis 243.)

Manlio Marongiu, Verhalten der Kreatinkorper nach der Narkose bei Erkrankungen der Leber und Milz. Kreatinkörper sind hauptsächlich in den Muskeln vorhanden, aber auch im Blut, bei allen Wirbeltieren u. auch bei manchen Wirbellosen. Bei n. Arbeitsverhältnissen u. bei n. Chemismus des Muskelgewebes scheidet sich das Kreatin in konstanten Verhältnissen ab. Die tox. Wrkg. einer CHCl<sub>3</sub>-Narkose auf das Muskelgewebe verursacht eine abnorme Ausscheidung von Kreatin. Bei n. Kohlehydratverbrauch findet in der Leber eine Umwandlung des Kreatins in Kreatinin statt. Die Milz ist für die Kreatinausscheidung bedeutungslos. Milzexstirpation kann anfanglich die Umwandlung von Kreatin in Kreatinin verspäten, aber nicht durch direkte Wrkg., sondern infolge damit eintretenden funktionellen Störungen im allgemeinen u. der Leber im besonderen. (Policlino, sez. chir. 33 [1926]. 619—40; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 350—51. Sassari, Univ. Ref. Bortolotti.)

Wolfgang Rosenthal, Gebrauchsfertige, haltbare Lokalanasthesielösung beliebiger Konzentration und Menge in Ampullen. Mit Totofusin (Herst. Fa. PFRIMMER, Nürnberg), einer nach Angaben von Weichardt hergestellten Pufferlsg., bereitete Novokain-Suprareninlsg. halt sich trotz Kochens ohne vorherige Ansauerung 4 Tage lang im Glaskolben bei Luftzutritt wirksam u. verwendungsfähig. Sterile Lsgg. von Novokain-Suprarenin in Totofusin kommen in Ampullen gebrauchsfertig in den Handel. (Münch.

med. Wehschr. 74 [1927]. 1874—75. Leipzig, Univ.) FRANK.

Hedwig Langecker, Über die Verwendbarkeit von Novokain-Adrenalinlosungen für die Lokalanasthesie. Adrenalinhaltige Novokainlagg. werden regelmäßig sehon kurze Zeit nach ihrer Herst., besonders schnell bei der Hitzesterilisation gelb, um mit der Zeit eine immer intensiver werdende gelbe bis braune Farbe anzunehmen. Vf. hat gefunden, daß hieran das Novokain aktiv beteiligt ist. Gelb gewordene Legg. erwiesen sich als giftiger als die farblosen, u. zwar um einen Betrag, der jenseits der mittleren Abweichung von der mittleren krampfmachenden Gabe liegt. Für die Toxizität solcher Legg. kommt nicht nur die Toxizität des Novokains in Betracht, sondern auch die dem Ädrenalin selbst zukommende, dazu kommt, daß auch das Novokain, ebenso wie das Cocain, die Eig. hat, den Organismus für die Wrkgg. des Adrenalins empfindlicher zu machen. Es ist streng zu fordern, daß nur farblose Novokain-Adrenalinlsgg, zur Lokalanasthesie verwendet werden. (Dtsch. med. Wehschr. 53 [1927]. 1895—98. Prag, Dtsch. Univ.)

Erna Glaesmer und R. Amersbach, Zur Kritik der Avertinnarkose. Klin. Bericht. Vff. halten die Narkose mit Avertin der Inhalationsnarkose für überlegen, da sie das postoperative Erbrechen meist ausschaltet u. den Kranken psych. schont. (Münch. med. Wchschr. 74 [1927]. 1835—37. Heidelberg, Gynākolog. Klinik.) Frank.

O. Winterstein, Das Lokalanāsthetikum S.F. 147. S.F. 147 ist ein N-Diāthyl-

NH<sub>2</sub> COOCH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> leucinc saure komme CH<sub>3</sub> C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> CC<sub>3</sub>H<sub>6</sub> Esters Fabri

leuciuolester der p-Aminobenzoesäure von der nebenst. Formel u. kommt als Methansulfosäure des Esters in den Handel (Herst. Chem. Fabrik SANDOZ, Basel). In W. l. weißes Pulver. Die Toxizität des

S.F. 147 ist geringer als die des Cocains, aber ungefahr 2,5-mal größer als die des Novo-

cains. Für den Menschen ist es etwas weniger tox. als *Tutocain*. Als Lokalanästhetikum ist es in seiner Wrkg. dem Novocain überlegen, gegenüber Tutocain besitzt es gewisse Vorteile. Vf. empfichlt S.F. 147 zur Nachprüfung u. prakt. Anwendung. (Münch. med. Webschr. 74 [1927]. 1746—49. Zürich, Univ.)

Curt Schelenz, Rektalnarkosen mit Avertin (E 107). Hinweis auf die mit der Anwendung von Avertin zur Rektalnarkose verbundenen Gefahren. Einstweilen kommt ihr nur ein bedingter Wert zu. (Pharmaz. Zentralhalle 68 [1927]. 671—75. Trebschen.)

Nipperdey, Phlogin, ein neues Phenylcinchoninsaurepraparat. Phlogin, eine Verb. der Phenylcinchoninsaure mit Gerbsaure u. Tonerde, wurde mit gutem Erfolge an Stelle von Atophanpraparaten verwendet. Die unangenehmen Nebenwrkgg. der letzteren (Magendruck, Appetitlosigkeit) wurden nicht beobachtet. (Dtsch. med. Wehschr. 53 [1927]. 1859. Berlin-Westend, Paulinen-Haus.)

F. Koch, Verlauf einer Überdosierung von Phanodorm. 16 auf einmal genommene Phanodormtabletten bewirkten bei einer Patientin keinerlei ernste Störungen der Gesundheit. (Dtsch. med. Wehschr. 53 [1927]. 1860. Nidda.)

FRANK.

Hans Hoff und Paul Wermer, Untersuchungen über den Mechanismus der Diuresehemmung durch Pituitrin beim Menschen. II. Mitt. (I. vgl. Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 119. 153; C. 1927. I. 1981.) Bei anatom. Läsionen der Gegend des linken Corpus subthalamicum fehlt die Pituitrinwrkg. auf die Diurese, ebenso bei Querschnittslasionen hoch im Halsmark. Das Tuber einereum spielt für die antidiuret. Pituitrinwrkg, keine Rolle. Bei Myxodem halt die Pituitrinwrkg, besonnders lange an; nach Thyreoidinbehandlung wird die Diuresehemmung n. Das Ausbleiben der Pituitrinwrkg, bei manchen Fällen von Diabetes insipidus, vor allem den postencephalit., ist auf eine den eigentlichen Krankheitsprozeß begleitende Schädigung des Pituitrinangriffszentrums im Hypothalamus zu beziehen. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 125 [1927]. 140—49. Wien.)

Anton Jung, Die postoperative Anwendung von Transpulmin. Transpulmin, eine sterile Lsg. von bas. Chinin u. Campher in äther. Ölen, wurde mit bestem Erfolge bei Bronchitiden, infektiosem Asthma u. zur Verhütung postoperativer Pneumonien verwendet. (Münch. med. Wehschr. 74 [1927]. 1874. Neunkirchen-Saar, St. Josefs-Krankenh.)

Robert Fischer, Über kombinierte Behandlung mit Atropin und Pilocarpin. Zur Behebung der nach Zufuhr von Atropin oft auftretenden Beschwerden, wie Trockenheit im Munde u. Sehstörungen, empfiehlt Vf. eine orale Gabe von Pilocarpinlsg. Beide Medikamente dürfen auf keinen Fall gleichzeitig, etwa in Form eines Kombinationspraparates gegeben werden, da die Pilocarpinwrkg. am stärksten bei gleichzeitiger Einnnahme von Atropin eintritt. (Klin. Wehschr. 6 [1927]. 2142—43. Wien, Allgemeine Poliklinik.)

M. Athias und J. Fontes, Einfluß des Pilocarpins auf die Herzwirkung der Vagusreizung beim Hunde. Eine Dosis von 0,01 g Pilocarpin bewirkt am Hunde eine Verstärkung der Vaguswrkg., während große Dosen (ca. 0,06 g) später eine Abschwächung oder Aufhebung der Vagusreizung hervorbringen. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 715—17.)

MEIER.

Joaquim Fontes, Zu den automatischen Bewegungen, die auf willkurliche Muskelaktionen folgen. Wirkung des Veratrins auf den Hyoglossus des Frosches. Die Kontraktion des Muskels auf faradische Reize nimmt mit fortschreitender Veratrinvergiftung zu, bzw. nach Vergiftung des Muskels erfolgt auf einen kleinen Reiz maximale Kontraktion. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 712—14. Institut Rocha Cabral.)

Stephan Ruszńyak, Studien über gallentreibende Mittel. I. Mitt. Die Wirkung des dehydrocholsauren Natriums (Decholin beim Menschen). (Zugleich ein Beitrag zur Untersuchungsmethodik mittels Duodenalsondierung.) Nach intravenöser Decholinzufuhr nimmt die Gallenmenge zu (aber nach Vf. weniger, als von anderen Autoren angegeben, der Trockengehalt der Galle bleibt unverändert. Das D. wird vermindert, Gallensäuren nehmen prozentual u. absol. zu; Bilirubin u. Cholesterin nehmen ab. Die Magensekretion steigt bei gleichzeitiger Senkung der Saurewerte an. Die Harnmenge wird in der Mehrzahl der Fälle vermindert, während D. ansteigt. (Ztschr. ges. exp. Medizin 57 [1927]. 537—53. Breslau, med. Univ.-Klin.)

P. Mühlens, Die Plasmochinbehandlung der Malaria. Vf. berichtet über seine guten Erfolge bei Behandlung der Malaria mit Plasmochin, das jedoch noch immer

nicht ganz frei von Nebenwrkgg. ist. Größte Vorsicht ist geboten bei der Plasmochindosierung, event. kombiniert mit einer Chininbehandlung bei schwächlichen Kranken. Im allgemeinen können ohne Bedenken je 0,01 g Plasmochin auf 10 kg Körpergewicht verabreicht werden. (Dtsch. med. Wehschr. 53 [1927]. 1891—93. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheit.)

Ernst Schweingruber, Studien über antagonistische Nerven. Nr. 35. Über die Beeinflussung der elektrotonischen Ströme des markhaltigen Nerven durch parasympathische und sympathische Gifte. Atropin u. K-Ionen vermindern die Größe der elektroton. Ströme, Pilocarpin u. Acetylcholin in schwachen Konzz. u. Ca-Ionen u. Novocain bewirken eine Vergrößerung; die Wrkg. ist in allen Fällen reversibel. (Ztschr. Biol. 86 [1927]. 467—78. Bern, Univ.)

Hans Liebig, Über die experimentelle Bleihamatoporphyrie. Bei Kaninchen, denen täglich 0,1 g PbCO<sub>3</sub> pro kg per os verabreicht wurde, oder die täglich 10—20 mg Pb als glykonsaures Pb intraperitoneal einverleibt erhielten, trat regelmäßig eine mehr oder weniger starke, in ihrer Intensität außerordentlich schwankende, meist bis zum Tode der Tiere ununterbrochen anhaltende Hämatoporphyrinausscheidung in Harn n. Kot auf. Irgendwelche gesetzmäßige Beziehungen der Hämatoporphyrie zur Schwere des Krankheitsbildes oder zu einzelnen Symptomen waren nicht zu erkennen. Im Gegensatz zur experimentellen Sulfonalvergiftung wird das Hämatoporphyrin bei der Pb-Vergiftung nicht durch die Galle ausgeschieden. Seine Bildungsstätte scheint das Knochenmark zu sein. Verss., die durch Verfütterung von PbCO<sub>3</sub> oder durch das Knochenmark zu sein. PbCO<sub>3</sub>-Depots an Kaninchen erzeugte Pb-Vergiftung durch Überführung des Pb in das swl. PbS zu entgiften, verliefen ergebnislos. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 125 [1927]. 16—28. Breslau, Pharmakol. Inst. Med. Polikl.) P. Wo.

L. Stern, G. Kassil und E. Lokehina, Einfluß von Alkohol und CO auf den Austritt von Wismut aus dem Blut in die Cerebrospinalflüssigkeit. Bei A.- u. CO-Vergiftung wird ins Blut gebrachtes Bi in der Cerebrospinalfl. u. in der Gehirnmasse gefunden, was bei n. Tieren nicht der Fall ist. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 648—50.)

Waro Nakahara und Mizuko Sumi, Die angeblich enzymähnliche Natur des sogenannten "causative agent" des Kükensarcoms. Es werden sowohl im frischen, als auch in mit Aceton behandeltem Material folgende Enzyme nachgewiesen: Saccharase, Amylase, Esterase, Lipase, Pepsin, Trypsin, Erepsin, Nuclease, Lab, Peroxydase u. Katalase, während Emulsin (Saliein), Urease, Oxydase (Guajacol u. Pyrogallol), sowie Tyrosinase fehlen. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3 [1927]. 376—80. Tokyo, Univ.) Hs.

Tyrosinase fehlen. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 3 [1927]. 376—80. Tokyo, Univ.) Hs. Margaret R. Lewis und Howard B. Andervont, Die Inaktivierung des Virus von Hühnertumoren durch Aluminiumverbindungen. Al-Lactat hebt die Tumorviruswrkg. von einer Konz. von 10/0 ab auf; AlCl<sub>3</sub> inaktiviert in 2,50/0 g. Lsgg.; das bas. Al-Sulfat beseitigt die Viruswrkg. schon bei 10/0 Konz., während das nichtbas. Salz erst bei 100/0 inaktiviert. Eine 100/0 ig. Lsg. von Al(OH)<sub>3</sub> adsorbiert das Virus, macht es aber erst in Konzz. von 370/0 unwirksam. Al-Acetat inaktiviert nicht, bei 100/0 ig. Lsg. kommt eine partielle Adsorption zustande. Die Inaktivierungsfähigkeit des Al-Monohydrat entspricht der des Lactats. (Bull. Johns Hopkins Hospital 41 [1927]. 185—90. Washington, Carnegie Inst. Embryol. Dep.)

Otto Warburg, Milchsäuregärung der Tumoren. Vf. erhebt Einwendungen gegen den Anspruch von R. BIERICH (Hamburg-Eppendorf, Krebsinstitut), als erster die Milchsäuregärung der Tumoren entdeckt zu haben. (Klin. Wehschr. 6 [1927]. 2047—48.)

Fritz Demuth, Kochbeständige Aktivatoren für fibrinverflüssigende Fermente aus Hühnersarkomen. Sowohl aus Sarkomgeschwülsten als auch aus Sarkomgewebekulturen in vitro lassen sich kochbeständige, durch nicht zu dieke Filter ultrafiltrierbare Extrakte gewinnen, durch welche die im Embryonalextrakt vorhandenen fibrinverflüssigten Fermente aktiviert werden, so daß ein Gerinnsel aus Plasma u. Embryonalextrakt verflüssigt wird. Die Verflüssigung von Kochextrakt aus Sarkomkulturen nach 7 Tagen beträgt gegenüber Kochextrakt aus Fibroblastenkulturen, gemessen an dem in die fl. Phase übergehenden N, im Mittel 342%. Bei Verwendung von Organextrakten beträgt das Mittel bei Sarkom gegenüber Muskel 335%, wobei sich Leber u. Milz wie Muskel verhalten. Von chem. Substanzen, die gewisse Beziehungen zu Tumoren haben, erwies sich Cu als kräftiger Aktivator der fibrinlösenden Fermente im Embryonalextrakt. (Klin. Wehschr. 6 [1927]. 2099. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biologie.)

Karl Löwenthal, Weitere Untersuchungen über experimentelle Teersarkome. Es gelang Vf. wiederholt, durch intraperitoneale Injektionen von in Öl gel. Teer bei Mausen sarkomatöse Tumoren zu erzeugen. (Klin. Wehschr. 6 [1927]. 2140—41. Berlin, Krankenh. Moabit.)

Hans Dieterich, Morphologische Befunde bei chronischer Vitalfärbung mit Trypanblau. Nach vielmonatlicher Trypanblaufütterung wurden in der Leber der Ratten adenomähnliche Wucherungen gefunden. (Ztschr. ges. exp. Medizin 57 [1927]. 303 bis 323. Gießen, chir. Univ.-Klin.)

OPPENHEIMER.

Poul Freudenthal, Experimental rickets. Investigations on the growthpromoting, fatsoluble vitamin, specially elucidated by its relation to experimental rickets. Kobenhavn: Levin & Munksgaard 1927. (236 S.) 10.00.

Cl. Regaud et A. Lacassagne, Effets histophysiologiques des rayons de Roentgen et de Becquerel-Curie sur les tissus adultes normaux des animaux supérieurs. Coll. Archives de l'Institut du Radium. Paris: Les Presses Universitaires de France 1927. (VIII, 136 S.) Br.: 25 fr.

# F. Pharmazie. Desinfektion.

Wilfred Herbert Linnell und Dorothy Greenslade Randle, Die Extraktion des Mutterkorns. I. Flüssiger Mutterkornextrakt. Verschiedene Methoden zur Extraktion des Mutterkorns wurden geprüft u. diejenige, die den besten Extrakt mit dem größten Ergotoxingeh. liefert, folgendermaßen festgelegt: Bestes Extraktionsmittel 50—60% je. A., angesäuert mit nicht weniger als 0,5% Weinsäure. Starke Säuren, wie HCl, oder Alkalien, wie Ca(OH)2, vermehren die Wirksamkeit des Extraktes nicht. — Die Prüfung der Extraktionsmethoden verschiedener Länder ergab brauchbare Präparate nur nach den Vorschriften der U. S. u. Deutschlands. — Ausführliche Angaben über die Darst. der verschiedenen Extrakte. (Pharmac. Journ. 119 [1927]. 423—27. London, Chemical Research Laboratories of the Pharm. Society of Great Britain.)

L. Rosenthaler, Über Wesen, Einteilung und Nomenklatur der Drogenkunde. Vf. sehlägt eine Einteilung der Drogen nach ihrer Verwendung in Medizin u. Pharmazie vor u. gibt eine Übersicht über diese Einteilung. An Stelle des Wortes "Pharmakognosie" zieht Vf. die Bezeichnung "Drogenkunde" vor. (Pharmaz. Ztg. 72 [1927]. 1336—38.)

L. Kofler, Über die "Ballaststoffe" der pflanzlichen Drogen. Vf. verwirft die Anpreisung von Spezialitäten lediglich auf Grund des Fehlens von Ballaststoffen. So ist z. B. Rhiz. Tormentillae mit den Ballaststoffen dem leicht zersetzbaren, ballastfreien Tannigen vorzuziehen. Auch die als Ballaststoffe bezeichneten Saponine wirken per os unschädlich, sie wirken sogar resorptionsfördernd u. zwar bei Tieren für Digitoxin, Curare, Strophanthin, Ca- u. Mg-Salzen u. Traubenzucker, bei Menschen für Aspirin, Ca-Salze, Traubenzucker u. Hypophysenpräparate. (Apoth.-Ztg. 42 [1927). 1278—79.)

M. Rakusin und E. Izkin, Über das Verhalten von Magnesiumhydroxyd zu wässerigen Sublimatlösungen und Salzen des dreiwerligen Arsens. Magnesiumhydroxyd adsorbiert leicht HgCl, u. Fowlersche Arsenlsg., kann also bei Vergiftung mit diesen Stoffen als Gegengift dienen. Kakodylsaures Na wird von Mg(OH), nicht aufgenommen. Ebenso adsorbiert  $Al(OH)_3$  nur die Fowlersche Lsg., aber nicht das Na-Kakodylat. (Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.] Lfg. 16 [1926]. 109—114. Moskau.)

Albert Hausenstein, Zahnpulver und Zahnwasser. Ausführlicher histor. Überblick über die Entstehung der Zahnpflegemittel u. deren Wrkg. mit zahlreichen Quellenangaben. (Riechstoffind. 1927. 188—89. 197—99.)

Josef Augustin, Kosmetische Emulsionen und Suspensionen. Kennzeichnung fester u. fl. Emulsionen, nebst Angabe einer Anzahl von Rezepten kosmet. Prodd. (Dtsch. Parfümerieztg. 13 [1927], 299—301. Fürstenfeldbruck.)

HELLER.

(Dtsch. Parfümerieztg. 13 [1927]. 299—301. Fürstenfeldbruck.) Heller. Ph. Horkheimer, Über die Aufbewahrung steriler Lösungen. Aufbewahrung erfolgt in Gläsern aus Jenaer Fiolax-Glas in soxhletflaschenähnlicher Röhrenform. Fassungsvermögen 10, 30 u. 100 ccm. Verschluß besteht aus roter Gummikappe mit fein perforierter Flausche in der Mitte, die sich beim Abkühlen hermet. verschließt. Schutz gegen Licht, Temperaturunterschied u. Glasbruch erfolgt durch Verpackung in passende Holzzylinder. Lokalanästhesierungslagg. zeigten auf diese Weise nach

14 Tagen weder Trübung noch Nachlassen der pharmakolog. Wrkg. (Pharmaz. Ztg.
 72 [1927]. 1408—09. Nürnberg, Allg. Städt. Krankenhaus.)

Curt Rath, Berlin, Mittel zur Bekümpfung bakterieller Erkrankungen. Man behandelt Tiere mit Verbb. der Pyridin-, Chinolin- oder Isochinolinreihe (ausgenommen Alkaloide), welche besonders biolog. wirksame Elemente, wie Sb, As u. a. enthalten, worauf nach gewissem Zeitraum aus den Organen, besonders der Milz u. den Drüsen, der behandelten Tiere die darin gebildeten Trennungsstoffe genommen werden. Man kann auch die betreffenden Chemikalien zugleich mit den Stoffen bakteriellen Ursprungs gesunden Tieren injizieren u. dann den Impfstoff in üblicher Weise gewinnen. (E. P. 247 965 vom 17/2. 1926, Auszug veröff. 21/4. 1926. D. Prior. 18/2. 1925.) Schü.

G. H. Warburton, Batley, Yorkshire, Maschinen zum Konzentrieren oder Festmachen von Flüssigkeiten, Pasten usw. Die Fl. wird in diesen Maschinen durch ein Rohr o. dgl. auf eine Reihe von Trommeln geführt u. das gepulverte oder gekörnte Prod. von der letzten Trommel durch einen Schaber entfernt. (E. P. 276 475 vom 5/7, 1926, ausg. 22/9, 1927.)

5/7. 1926, ausg. 22/9. 1927.)

KAUSCH.

Adolph G. Hupfel, jr., New York, Salbe. Es werden gemischt: 1 Teil FePO<sub>4</sub>.

Fc<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 8 Teile Vaseline u. ca. 1 Teil Bienenwachs. Zu dieser M. kann ein Duftstoff, z. B. Geraniumöl, hinzugefügt werden. Die Vaseline wird geschmolzen u. ca. ein Teil weißes Bienenwachs dieser Schmelze beigefügt, das gepulverte Phosphat wird mit der Vaseline u. dem Wachs gemischt u. abgekühlt. Während des Abkühlens muß die M. gerührt werden, um das Absetzen des Phosphats zu vermeiden. (A. P. 1615 277 vom 2/12. 1924, ausg. 25/1. 1927.)

GARVE.

Pepsodent Co., Chicago, Illinois, übert. von: Rudolph A. Kuever, Iowa City, Iowa, Reinigungs- und Poliermittel fur Zahne. Man nimmt 100 Teile Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3 Teile Citronensaure, 40 Teile Glycerin, 40 Teile W. u. irgendeine wohlschmeckende Substanz, fügt dieser M. 3 Teile eines beliebigen Bindemittels, z. B. Gummi, hinzu u. formt alles zu einer Paste. (A. P. 1619 076 vom 12/12. 1924, ausg. 1/3. 1927.) GARVE.

Erik Gustav Hedström, Stockholm, Schweden, Zahnwurzelfüllung. Die M. besteht aus einer Lsg. von Asphalt in einem Lösungsm., vorzugsweise Bzl., mit oder ohne Zusatz einer Substanz, die für Röntgenstrahlen undurchdringlich ist, z. B. eines Kolloids eines Edelmetalles oder eines Bi-Salzes. (F. P. 623 652 vom 25/10. 1926, ausg. 28/7. 1927. Schwed. Prior. 27/9. 1926. E. P. 276 526 vom 1/11. 1926, ausg. 22/9. 1927. Schwed. Prior. 27/9. 1926.)

Garve.

Plauson's Forschungs-Institut G. m. b. H., Hamburg, Pastenformige Substanzen kolloidaler Art enthaltende Produkte. Zu kolloidierende Stoffe werden in Ggw. von Gasen unter Zusatz von Dispersionsmitteln in einer Schlagvorr. behandelt. Die Gase sollen die klebrige oder schmierige Beschaffenheit der M. beseitigen. (Schwz. P. 122 054 vom 11/12. 1925, ausg. 16/8. 1927. D. Prior. 21/3. 1925.) KAUSCH.

William A. Groff, Philadelphia, Pennsylvanien, Mittel zum Haarwellen. In verd. Lsg. von Kalkwasser werden CaCO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> gel. Mit dieser Lsg. werden baumwollene Streifen getrankt u. bei erhöhter Temp. getrocknet. Zum Wellen des Haares werden diese angefeuchtet u. um den gewickelten Haarstrang gelegt, so daß die in den Streifen befindliche Lsg. auf das Haar einwirkt u. es nach dem Trocknen in seiner joweiligen Form erhält. (A. P. 1607 981 vom 29/11. 1924, ausg. 23/11. 1926.) GARVE. William Borreca, Brocklyn, New York, Haarwaschmittel. In kleine Stucke ge-

William Borreca, Brocklyn, New York, Hadrwaschmittel. In kleine Stucke geschnittene Zwiebel wird in Kerosen gegeben u. 24 Stdn. stehen gelassen. Darauf werden die festen Stückchen aus der Fl. entfernt u. W. u A. zugegeben. Zur Fertigstellung wird noch etwas Glycerin, Rosenwasser u. Schwefelblüte zugefügt. Das Mittel dient hauptsächlich zum Entfernen der Schuppen u. zur Anregung der Kopfhaut. (A. P. 1612 255 vom 25/5. 1926, ausg. 28/12. 1926.)

Kolmar Laboratories, übert. von: Frederick A. Marsek, Milwaukee, Wisconsin, Gesichtspuder und Bleichmittel. Das Mittel enthält: 55% Taleum, 10% prācipiertes CaCO<sub>3</sub>, 10% MgCO<sub>3</sub>, 5% Zn-Stearat u. 8% ZnO. Hierzu kommen als Bleichmittel S% ZnB<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 4% Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. etwas Citronenöl. Die Zutaten werden gesiebt u. dann gemischt. Duftstoff u. Farbe werden nach Bedarf hinzugefügt. Das Mittel wird besonders gegen Sommersprossen benutzt. (A. P. 1620 269 vom 12/8. 1922, ausg. 8/3. 1927.)

Mauro Bucei, Philadelphia, Pennsylvanien, Schönheitsmittel. Das Mittel besteht aus: Apfelsaft, virgin. Ton, A., Citronensaft, Honig u. Rahm. Man druckt den Apfelu. Citronensaft aus u. gibt den Ton durch ein feines seidenes Tuch, um alle irgendwie

harten Stoffe zu entfernen. Nachdem dann das Gemisch ca. 1 Stde. kräftig zerrieben worden ist, setzt man Duftstoff nach Belieben zu u. hebt die M. in luftdichten Behältern auf. Das Mittel wird von Friseuren hauptsachlich zur Gesichtsmassage verwendet. (A. P. 1634 974 vom 21/8. 1925, ausg. 5/6. 1927.)

Lydia Studer und Beatrice Graham Bainbridge, London, Fingernagelpolitur. Die Politur wird bereitet aus trockenem Pyroxylin, Campher u. l. Carminol. Diese Bestandteile werden in einer Mischung von Amylalkohol, Aceton, Amylacetat u. CH<sub>3</sub>OH gel. Die Politur wird mit einer kleinen Bürste aufgetragen; sie verhindert das Brechen der Nagel. (E. P. 276 834 vom 9/9. 1926, ausg. 29/9. 1927.)

GARVE.

Tokujiro Hashimoto, Tokio, Japan, Hautcreme. Die Creme besteht aus einer schwachsauren Lsg. von Pflanzenleim, die unter Druck erhitzt wird u. dann mit Hexamethylentetramin u. einem oder mehreren, die Haut kräftigenden Substanzen versetzt wird. Als Beispiel ist angegeben: Eine Mischung von einem Teil Pflanzenleim mit 3—500 Teilen einer 1% joig. Lsg. von Borsäure wird unter Druck erhitzt. Darauf wird eine filtrierte Lsg. von Gliopeltis furcata (einer Secalge), einem Gemisch von 0,01 Teil Hexamethylentetramin u. 0,3 Teilen Li-Benzoat, einer kleinen Menge einer alkoh. Lanolinlsg. u. Duftstoff zugefügt. Diese Creme wird nicht nur als Toiletteartikel, sondern auch mit gutem Erfolg als Vorbeugungsmittel gegen Bleivergiftungen verwendet. (E. P. 245 990 vom 25/4. 1925, ausg. 11/2. 1926. F. P. 597 220 vom 24/4. 1925, ausg. 16/11. 1925.)

G. Analyse. Laboratorium.

Eligio Perucca, Ein neues besonders einfaches Verfahren zur Herstellung von Quarzfäden. Der mittlere Teil eines kleinen, 2—3 mm dicken Stäbehens aus durchsichtigem, geschmolzenem Quarz wird in der vertikal gehaltenen Flamme des O-Gebläses erweicht u. zu einem etwa 1 mm dicken, 20 cm langen Faden ausgezogen, worauf man dem Ganzen die Form eines Z gibt, dessen abwärts gerichteter Schenkel von dem verjüngten Teil gebildet wird. Diesen bringt man in die Nachbarschaft der Gebläseflamme unter Vermeidung zu starker Erwärmung. Während er erweicht, hält man den unteren horizontalen Schenkel fest u. bewegt den oberen parallel mit sieh langsam aufwärts. Man erhält einen Quarzfaden von 2—3 m Länge u. hinreichend gleichmäßiger Dicke von 0,002—0,001 mm, dessen noch in der Näho der Flamme befindlicher Teil von ihr zu entfernen ist, wenn das Ausziehen beendet werden soll. (Ztschr. Instrumentenkunde 47 [1927]. 527 Turin, Ingenieurschule.)

H. Fischer, Entwicklung der Thermometerindustrie in Thüringen. (Glastechn. Ber. 5 [1927]. 307—20. Ilmenau.) SALMANG.

A. S. Webb, Ein Thermohydrometer. Die Temperaturveränderung der zu untersuchenden Fll. wird durch Anwendung eines gefärbten Indicatorfadens kenntlich gemacht. (Journ. South African chem. Inst. 10 [1927]. Nr. 2. 14—15.) METZ.

R. Kummer, Die Vakuumapparatur des Apothekenlaboratoriums. Beschreibung von Verss. mit der vom Vf. zusammengestellten Vakuumapparatur u. Abbildung derselben. Zu beachten sind Temp. der Brühe, Dampfentw., Kondensation u. Vakuum, die in fester Abhängigkeit voneinander stehen. — Ein einheitliches reines Lösungsm. ist zu verwenden u. während des Verlaufes der Dest. sind genaue Ablesungen zu machen. (Pharmaz. Ztg. 72 [1927]. 1429—31.)

L. JOSEPHY.

Franz Fischer und Hans Tropsch, Aluminiumöfen für katalytische Zwecke. Einige Verbesserungen an dem ursprünglich von STOCK (Ztschr. Elektrochem. 18. 153; C. 1912. I. 1165) angegebenen Al-Schießofen. (Brennstoff-Chem. 8 [1927]. 323—24. Mülheim-Ruhr.)

J. H. Linschoten, Laboratoriumsmitteilungen. Beschreibung einer Vorr. zum Eindampfen größerer Mengen von Fl., bestehend aus umgekehrter Flasche, durch deren Stopfen ein kurzes enges Rohr u. ein langes unten erweitertes Rohr gehen, die in die verdampfende Fl. tauchen. Durch winkelige Biegung beider Rohre wird erreicht, daß die Flasche seitwärts aufgebaut werden kann u. dadurch kühl bleibt. — Beschreibung eines Titrierkolbens mit seitlich eingeschmolzenem auf den Boden führenden Rohr zur Titration in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre. (Chem. Weekbl. 24 [1927]. 558—59. Utrecht, Rijksbureau v. Drinkwatervoorziening.)

Vitezslav Mazenauer, Über die Methoden der Messung der Oberflächenspannung biologischer Flüssigkeiten mit besonderer Berücksichtigung der Brinkmannschen Ringmethoden. Zur Messung der Oberflächenspannung biolog. Fll. ist keine der Methoden,

bei denen Capillaren zur Anwendung kommen (MICHAELIS, FANO-MAYER, CZAPEK) geeignet. Sie sind alle zu wenig empfindlich. Die BRINKMANNsche Methode ist unter Anwendung der Torsionswage bis auf 0,01% genau, etwa zweimal so empfindlich wie die stalagmometr. Messuug (TRAUBE). Absolute Werte werden damit nicht erhalten, aber es genügt oft die Veränderungen festzustellen, was hier 50-mal empfindlicher möglich ist als bei den Capillarmethoden, die absolute Werte geben. Glycerinzusatz (1—3—5% zu W. erhöht die Oberflächenspannung (um 13,8, 5,2 u. 10,8 Dyn). Durch Galle im W. wird die Oberflächenspannung erniedrigt, ebenso durch Saponin schon bei einer Konz. von 0,1—1%. (Spisy lekarské fakulty Masarykovy university v Brně 4 [1926]. 1—12 [Tschechisch]; Ber. ges. Phyiol. 41 [1927]. 292—93. Ref. Hykes.) Hmb.

Richard Gans, Über Dichtebestimmung von Flüssigkeiten. Zur Best. von D. bei Fil. nach dem D.A.B. 6 gibt Vf. eine Korrektionstabelle an, mit deren Hilfe die wahre D. aus der scheinbaren, direkt abgelesenen D. ermittelt werden kann. Die Tabelle bezieht sich auf größte Reiter von verschiedenem Gewicht, die bei der Mohrschen Wage verwendet werden. — Bei Mohrschen gleicharmigen Wagen, bei denen der Senkkörper durch eine Wagschale äquilibriert ist, ist D. direkt abzulesen, wenn der größte Reiter 5,0110 g wiegt u. ein Kompensationsgewicht von 0,0060 g benutzt wird. (Pharmaz. Ztg. 72 [1927]. 1357—58. Königsberg, Univ.)

(Pharmaz. Ztg. 72 [1927]. 1357—58. Königsberg, Univ.)

Gilbert Adair, Die osmotische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts der Proteine. (Vgl. C. 1927. I. 1801.) Obgleich die ungleichmäßige Verteilung der Ionen öfters als theoret. Einwand gegen die osmot. Methode angeführt worden ist, ist sie doch vom prakt. Standpunkt aus vorteilhaft, weil sie das Studium der Aktivitätskoeffizienten der diffusiblen Ionen in Ggw. von Proteinen erleichtert. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2524—25. Cambridge, England.)

Kindscher.

Bennosuke Kubota und Takeo Yamane, Eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts organischer Substanzen in geringen Mengen durch Gefrierpunktserniedrigung. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 6. 306—09. — C. 1927. II. 2085.)

F. C. Toy, Ein neues photoelektrisches Densitometer. Vf. beschreibt einen neuen Typ eines photoelektr. Densitometers, bei dem statt einer Selenzelle eine gasgefüllte photoelektr. Zelle benutzt wird. Hierdurch wird die photoelektr. Messung von Dichten oberhalb D=2 ermöglicht. (Journ. scient. Instruments 4 [1927]. 369—75. Brit. Phot. Res. Assoc. Lab.)

A. E. Gillam und R. A. Morton, Die Bildung von Nitrit aus Nitrat als Maß der Ultraviolettintensität. Vff. empfehlen die photoehem.  $KNO_2$ -Bldg. in einer auf  $p_H = 9,4$  gepufferten  $KNO_3$ -Lsg. als Aktinometer zur Messung der bakterieiden Wirksamkeit von Hg-Dampflampen, da die  $KNO_3$ -Photolyse der bakterieiden Wrkg. in bezug auf die spektrale Verteilung der photoehem. Wirksamkeit sehr nahe kommt. Die gebildete  $KNO_2$ -Menge wird mittels des  $\alpha$ -Naphthylamin-Sulfanilsaurereagens colorimetr. bestimmt. Da die Photolyse gegen das kurzwellige Ultraviolett besonders empfindlich ist, eignet sie sich auch zur Feststellung beginnender Verschlechterung der Lampen. Die Grenze der Durchlässigkeit von Vitaglas liegt bei ca. 275  $\mu\mu$ ; etwa 98% des gebildeten Nitrits rührt von kurzwelligeren Strahlen her. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T. 415—17.)

A. E. Gillam und R. A. Morton, Vergleich einiger Methoden zur Bestimmung der ultravioletten Intensität einer Lichtquelle. (Vgl. vorst. Ref.) Verschiedene zur Aktinometrie im Ultraviolett vorgeschlagene Rkk. werden besprochen. Verss. mit Hg-Dampflampen unter Verwendung von Vitaglas- u. Fensterglasschirmen ergeben, daß 88% des Ausbleichens des Aceton-Methylenblaureagens von WEBSTER, HILL u. EIDINOW (Lancet 1. 745 [1924]) von Strahlen zwischen 200—280  $\mu\mu$  u. je 6% ovn Strahlen zwischen 280 u. 325  $\mu\mu$  u. > 325  $\mu\mu$  herrührt. 25—30% der Zers. von Anderson u. Robinsons Oxalsaureuranylsulfatlsg. (Journ. Amer. chem. Soc. 47. 718; C. 1925. II. 583) erfolgt durch Strahlen > 325, ca. 20% durch Strahlen zwischen 270—325  $\mu\mu$ . Die Verwendung konzentrierterer Uranylsalzlsgg. bei der Uroxametermethode von Moss n. Knapp (C. 1926. I. 176) verändert das Absorptionsspektrum erheblich. Die Zers. von  $CCl_4$  (Mac Kenzie u. King) ist für die bei der Aktinotherapie wirksamen Strahlen (265—305  $\mu\mu$ ) nicht empfindlich aber für die Feststellung der Verschlechterung der Hg-Dampflampen im Verlauf ihrer Benutzung wertvoll. Reinstes medizin.  $CCl_4$  wird viel schneller zers. als gewöhnliches "reines"  $CCl_4$ . Die Nitratphotolyse u. die  $CCl_4$ -Methode sind besonders zur Messung der bakterieiden Strahlen, die Oxalsäureaktinometer dagegen mehr für das mittlere Ultraviolett geeignet. — Die Strahlung

verschiedener Quarzquecksilberlampen wird verglichen. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T. 417—20. Liverpool, Univ.)

Z. Bay und W. Stemer, Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum als Lichtquelle für Absorptionsversuche im Ultraviolett. Es werden zwei mit Wasserstoff gefüllte Entladungsröhren beschrieben, die bei Dauerbelastung bis zu 500 mA. das kontinuierliche Wasserstoffspektrum mit großer Intensität liefern u. als Lichtquelle für Absorptionsverss. im Ultraviolett geeignet sind. Die Rohre sind so konstruiert, daß es gelingt, die Intensität, einerseits durch Erhöhung der Stromdichte u. damit der Flächenhelligkeit, anderseits durch die Möglichkeit, die ganze Länge des leuchtenden Rohres auszunützen, sehr zu steigern. Die Rohre besitzen deshalb zwei dicht an die Rohrwandungen ansitzende Al-Elektroden von etwa 300 em Oberfläche. Die Rohre können mit einer Belastung von 500 mA. einige Tage ohne Unterbrechung arbeiten. Zur Erhöhung der Stromdichte im leuchtenden Teil des Rohres werden die Entladungen dort zusammen geschnürt. Diese Anordnung wird in 2 Rohren mit u. ohne Wasserkühlung durchgeführt (Skizzen). Es wird die Überlegenheit dieser Röhren im Vergleich zu älteren Konstruktionen diskutiert. (Ztschr. Physik 45 [1927]. 337—42.) Benj.

G. I. Pokrowski, Das Ringphotometer, seine verschiedenen Formen und Anwendungsmöglichkeiten. (Ztschr. Instrumentenkunde 47 [1927]. 520—24. Moskau, Techn. Hochsch.)

Oscar Collenberg, Die potentiometrische Titrierung und ihre Anwendung in der Analyse. Ein zusammenfassender Vortrag. (Svensk Kem. Tidskr. 39 [1927]. 249—65.)

W. Wolff.

James Frederick Spencer, Ein Apparat für potentiometrische Titrationen. Genaue Beschreibung u. Abb. im Original. Besonders für stark gefärbte Lsgg. bestimmt. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T. 423—24.) KRÜGER.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

Niels Bjerrum, Über titrimetrische Bestimmung der in destilliertem Wasser vorhandenen kleinen Mengen von Kohlensaure und Ammoniak (Base). Die acidimetr. Titration mit Farbstoffindicatoren (Phenolphthalein u. Methylrot) wird so verfeinert, daß mit ihrer Hilfe auch extrem kleine Mengen Ammoniak u. Carbonat in W. mit einer Genauigkeit von etwa  $0.5 \times 10^{-6}$  molar bestimmt werden können. Das Verf. wird auf verschieden gut dest. Wasser angewandt. Es zeigt sich dabei, daß die Leitfahigkeiten dieser Wasser von ihrem NH<sub>3</sub>- u. CO<sub>2</sub>-Geh. herrühren. Die Richtigkeit des Verf. wird durch Analysen von  $0.5 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5}$  mol. Lsgg. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u.  $0.5 \cdot 10^{-5}$  bis  $2 \cdot 10^{-5}$  mol. Lsgg. von NaHCO<sub>3</sub> geprüft. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A. [KOMPPA-Festschrift.] 29 [1927]. Nr. 1. 19 Seiten. Sep.)

Robert F. Le Guyon, Mikrotitration des Sulfatanions und des Bariumkations durch Zentrifugovolumetrie. (Vgl. C. 1926. II. 2327.) Kurze allgemeine Beschreibung der Methodo u. Anwendung derselben zur Titration von SO<sub>4</sub>-Ionen mit BaCl<sub>2</sub> in der Mikroanalyse u. zwar verwendet man der Genauigkeit halber am besten eine <sup>1</sup>/<sub>25</sub>-n. bis <sup>1</sup>/<sub>100</sub>-n. BaCl<sub>2</sub>-Lsg. Die Titration der Ba<sup>-</sup>-Ionen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist ebenso gut anwendbar. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1387.)

Oldrich Tomicek, Die Bestimmung des Selens und Tellurs durch Titantrichlorid. Die Red. der Tellurate mit TiCl<sub>3</sub> wurde potentiometr. verfolgt in Ggw. von HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verschiedener Konzz. u. bei Anwesenheit von Tartraten u. Acetaten. Dabei zeigt sich, daß in 10—20% HCl u. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Red. zu metall. Fe vollständig ist, während bei Ggw. von Tartraten die Red. nicht quantitativ verläuft. In verd. schwefelsaurer Lsg. konnte außerdem noch ein Sprung beobachtet werden, welcher dem Übergang von Te<sup>vi</sup> nach Te<sup>iv</sup> entspricht. Außerdem können auch die Tellurite mit TiCl<sub>3</sub> potentiometr. bestimmt werden. Nicht störend wirkt die Ggw. von As<sup>III</sup>, As<sup>v</sup>, Sb<sup>III</sup>, Bi u. Sn, während Cu<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup> u. Sb<sup>v</sup> sowie Se stören. Das Fe kann mit TiCl<sub>3</sub> auch gravimetr. bestimmt werden. Es wird dann in der Kälte gefällt, nach 30 Min. abfiltriert, mit TiCl<sub>3</sub>-haltigem W. u. zuletzt mit A. gewaschen u. getrocknet. Weiter wurde die Red. der Selenate mit TiCl<sub>3</sub> potentiometr. untersucht, wobei auch in schwefelsaurer Lsg. keine zwei Sprünge beobachtet wurden. Die Rk. verläuft bei 70—80% ebenfalls quantitativ. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1389 bis 1399.)

Oldrich Tomicek, Über eine neue und sehr empfindliche Reaktion des Tellurs. (Vgl. vorst. Ref.) In Ggw. von Acetaten u. Essigsaure verläuft die Red. der Tellurate mit TiCl<sub>3</sub> weiter u. zwar bis zum Te". Es bildet sich der sehr übel riechende TeH<sub>2</sub>,

X. 1.

wodurch sehr geringe Mengen von Te nachgewiesen werden. Diese Rk. geht unter denselben Bedingungen auch mit CiCl<sub>2</sub>. Die Empfindlichkeit ist die der Marshschen Arsenprobe. Der H<sub>2</sub>Te wird über CaCl<sub>2</sub> getrocknet u. brennt mit blauer Flamme u. schwärzt feuchtes AgNO<sub>3</sub>-Papier. Anstatt Eg. u. Acetate können auch Propion-Butter- u. Valeriansäure u. ihre Salze verwandt werden, nicht aber Ameisen-, Oxal-, Wein-, Citronen- u. Phosphorsäure u. deren Salze, da deren p<sub>H</sub> zu hoch ist. Die Red. verläuft in einer Lsg. mit der p<sub>H</sub> von 4,2—5,5. Ebenso reagieren unter diesen Bedingungen Se, S, P, As, Sb, Bi, Sn u. Pb, welche durch den Geruch u. Beschlag unterschieden werden. In diesem Verh. dürften auch die Gründe zu suchen sein, wodurch die potentiometr. Best. des Bi nach Zintl. u. Rauch in essigsaurer Lsg. immer einen Mehrverbrauch an TiCl<sub>3</sub> benotigte. — Arbeitsvorschrift. Erhitzen von 10 g Ammonacetat u. 1 g Eg. in 30—40 cem W. auf 60—80° u. Zugeben von 2—3 cem TiCl<sub>3</sub> (2°/o|g.) in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1399 bis 1403.)

Justin Hausner, Neue einfache Methode zur Bestimmung des wirksamen Chlors. (Melliands Textilber. 8. 873—74. — C. 1927. II. 1636.)

SÜVERN.

G. Deniges, Stabiles und instabiles Molybdanblau. Analytische Anwendungen zur Bestimmung der Phosphat- und Arseniationen. Bei der Red. von Molybdansaure oder Molybdaten in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-saurer Lsg. mit Cu, Hg, Sn, Al, Zn oder anderen entsteht eine Blaufärbung, welche sich durch Ä. nicht ausschütteln laßt, u. welche bei einer Konz. von weniger als 25% H2SO4 verschwindet, also sehr instabil ist. In Ggw. von PO<sub>4</sub>- u. AsO<sub>4</sub>-Ionen sind die entstehenden Farbungen auch noch in neutralen Lsgg. beständig, sie verschwinden weder beim Verdünnen noch bei der Erhöhung der Temp. Hierbei werden sie wiederum unterschieden durch ihre Löslichkeit in A. Ein Teil laßt sich aus 4-n. H2SO4 vollkommen ausschütteln (vgl. C. 1927. I. 3062), ein anderer ist vollkommen unl. u. schwimmt nach dem Zusammenballen auf der wss. Schicht als blauer Nd. der Zus. MoO2.4 MoO3. Zur Best. der PO4- u. AsO4-Ionen schüttelt man die Lsg. der Schwefelmolybdänsaure mit Cu-Spanen 1 Stde. lang, dekantiert die Fl., welche als Reagens benutzt wird. Zu der PO, haltigen Lsg. gibt man nun etwa 5 Tropfen dieser Lsg. u. kocht unter Umrühren kurz auf, kühlt rasch ab u. vergleicht mit einem Blindversuch. Die geringste Spur HaPO4 ruft eine Blaufarbung hervor. Empfindlichkeit 0,15 mg P pro Liter. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 777-79.) ENSZLIN.

E. H. Buchner, Eine Warnung. Beim Eindampfen des alkoh. Filtrates von KClO<sub>4</sub> bei der K-Best. explodierte der Rückstand, anscheinend Bldg. des außerst explosiven Alhylperchlorates. Das Eindampfen ist bei der K-Best. völlig überflüssig. (Chem. Weekbl. 24 [1927]. 558. Amsterdam.)

GROSZFELD.

E. Zintl und Ph. Zaimis, Die potentiometrische Analyse der Stahlhürtungsmetalle und Spezialstähle. I. Mitt. Bestimmung von Chrom und Vanadin neben Eisen. Vff. titrieren Cr, V u. Fe nebeneinander mit Hilfe von CrSO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. auf potentiometr. Wege. Die Metalle müssen in Form von Chromat, Vanadat u. Fe<sup>\*\*\*</sup> vorliegen. Bis zum ersten Potentialsprung werden Cr u. V zu Cr<sup>\*\*\*</sup> bzw. Vanadyl reduziert, bis zum zweiten Sprung titriert man das Fe u. bis zum dritten das Vanadyl zu V<sup>\*\*\*</sup>-Salz. Die Methode ist auch brauchbar, um Cr neben Fe u. V neben Fe zu bestimmen. — Bei Ggw. großer Mengen Fe titriert man das Cr als Chromat in einer Lsg. von 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Chromisalz u. anschließend das V als Vanadat mit Hilfe von FeSO<sub>4</sub> zu Vanadylsalz. Hierbei ist die Ggw. von Ni u. Mo (als MoO<sub>3</sub>) unschädlich, dagegen stören Mn u. Co. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1286—91. München.) Lü.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

J. G. van der Sande, Ein vereinfachtes Gerät zur Mikrostickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Beschreibung einer einfachen Vorr., bestehend aus Kochflasche, Rohr mit Hahntrichter, Zersetzungskölbchen, Kühler u. Vorlage gemäß Zeichnung. (Chem. Weckbl. 24 [1927]. 558. Delft, Techn. Hochsch.)

GROSZFELD.

M. Wagenaar, Mikrochemische Reaktionen auf Morphin. Nachprüfung (Grenzkonz. 1): der Rkk. mit KOH (200), HgCl<sub>2</sub> (1000), HgBr<sub>2</sub> (10000), HgJ<sub>2</sub> in KJ (10000), CdCl<sub>2</sub> (100), CdBr<sub>2</sub> (200), CdJ<sub>2</sub> (1000), Pikrolonsäure (1000), KJ (100), KBr (100), KJ<sub>3</sub> (200), K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (200). (Pharmac. Weekbl. 64 [1927]. 1119—22. Rotterdam.) GD.

Karl Schuhecker, Methodisches zur Mikroblutzuckerbestimmung nach I. Bang und zur Mikrochloridbestimmung nach St. Ruszniak. Um bei der Best. des Blutzuckers nach BANG die Torsionswage entbehrlich zu machen, hat Vf. eine Auswaschpipette für kleine Fl.-Mengen, die aus 2 aufeinander eingeschliffenen Teilen besteht, konstrüter Auch für die Mikrochloridbest. nach RUSZNIAK ist diese Pipette verwendbar 12gl. Einzelheiten vgl. Original. (Wien. med. Wehschr. 77 [1927]. 1519—20. Wie Hoch schule f. Bodenkultur.)

A. Hittmair, Einfache Blutuntersuchungsmethoden als wertvolles diagnost ich A. A.

A. Hittmair, Einfache Blutuniersuchungsmethoden als wertvolles diagnosis dies Hilfsmittel. Vf. weist auf die Bedeutung der Unters. des Blutausstriches u. der Besteder Senkungsrk. als wertvolle diagnost. Hilfsmittel hin. Für den Praktiker ist die Methode zur Best. der Senkungsrk. von Linzenmeier am meisten zu empfehlen. (Wien. klin. Wehsehr. 40 [1927]. 1391—92. Wels.)

(Wien, klin. Wchschr. 40 [1927]. 1391—92. Wels.)

Erich Schuntermann, Über eine neue Methode des Urochromogennachweises im Urin. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wenig Na-Perborat (MERK) lösen, 1 cem der abgekühlten Lsg. mit 2 cem des zu untersuchenden Harns versetzen, wieder kühlen u. mit 3 cem Ä. ausschütteln. Auch bei n. Harn nimmt der Ä. eine schwach gelbe Farbe an, bei Ggw. von Urochromogen farbt er sich intensiv citronengelb. Bei Lungentuberkulose ist die Rk. nur positiv, wenn eine erhebliche Gewebseinschmelzung parallel geht. (Beitr. z. Klin. d. Tuberkul. 65. 773—76; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 389. Ostharz, Schielo. Ref. Harl.)

Adolf Jolles, Zum Nachweis von Eiweiß im Harn. Krit. Besprechung der zum Nachweis von Eiweiß im Harn vorwiegend Verwendung findenden Methoden. Als Orientierungsprobe kommt die Koch- oder die Hellersche Probe in Betracht, zur Kontrolle entweder die Ferroeyankalium-Essigsäure- oder Sulfosalicylsäure- oder die HgCl<sub>2</sub>-Probe nach Spiegler-Jolles. Das Reagens für letztere hat Vf. folgendermaßen goändert: HgCl<sub>2</sub> 10,0, Citronensäure 20,0, NaCl 20,0 u. dest. W. 500,0. Etwa 5 ccm des Harns werden mit 10 Tropfen 30°/0 Essigsäure versetzt u., wenn der Harn klar geblieben ist, 5 ccm von obigem Reagens hinzugefügt. Bei Ggw. von Eiweiß scheidet sich ohne Erwärmung ein weißer, feinflockiger Nd. aus, bei ganz geringem Eiweißgehalt tritt eine Trübung oder leichte Opaleszenz erst nach einigen Min. ein. Sollte schon nach dem Zusatz von Essigsäure eine Trübung bzw. Fällung eintreten, so wird die Fl. abfiltriert u. die Probe mit dem klaren Filtrat angestellt. (Dtsch. med. Wehschr. 53 [1927]. 1906—07. Wien.)

Webschr. 53 [1927]. 1906—07. Wien.)

Enrico Greppi, Das Verfahren von Terwen zur quantitativen Bestimmung des Urobilins in Harn und Faeces. Das Verf. von TERWEN zur quantitativen Best. des Urobilins, das ausführlich beschrieben wird, ändert Vf. dahin, daß er bei unvollkommener Red. des Urobilins neutralisiert u. nochmals reduziert. (Folia clin. chim. et microscop. 1 [1926]. 61—67; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 389. Mailand, Univ. Ref. Schmitz.)

J. H. King und Lay Martin, Die klinische Bewertung der Cholecystographie durch perorale Zufuhr von Tetrajodphenolphthalein. Die sog. Graham-Methode der Sichtbarmachung der Gallenblase durch Zufuhr von Tetrajodphenolphthalein ist für die Frage, ob eine erkrankte oder n. funktionierende Gallenblase vorliegt, nur mit äußerster Kritik u. Vorsicht brauchbar. (Bull. Johns Hopkins Hospital 41 [1927]. 219—25.)

Lay Martin, Untersuchungen über Galle, Pankreas und Duodenum. II. Pankreas-Enzymbestimmung und ihr Wert vom klinischen Standpunkt. (I. vgl. C. 1927. II. 1974.) Diastase wird bestimmt durch ihr Verzuckerungsvermögen gegenüber Stärke; entstandene Dextrose ist nach Folin-Wu festzustellen. (Arch. of internal med. 39. 343—55; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 363. Ref. Jochims.)

Hamburger.

Edward Mallinckrodt jr., Reaktionen des Narkoseathers mit Kaliumhydroxyd und mit Quecksilber und die Prüfung auf fremde Gerüche. Vf. fand, daß unter n. Bedingungen bei Äther mit einem Aldehydgehalt von weniger als ca.  $0.05^{\circ}/_{\circ}$  dieser nach dem Aldehydtest der U. S. P. X. wahrscheinlich nicht erkannt wird, wahrend dies mit festem KOH unter den vom Vf. angegebenen Vorsichtsmaßregeln bis  $0.01^{\circ}/_{\circ}$  gelingt. Auch die Ggw. von Peroxyden u. A. ergibt bei dieser Prüfung charakterist. Erscheinungen. Schütteln mit metall. Hg liefert ein geeignetes Verf. zur Zers. der in altem Ä. natürlich vorkommenden organ. Peroxyde unter Entw. von Acetaldehyd. Die Ggw. von mehr als kleinsten Spuren von Peroxyden kann im Ä. durch den charakterist, Geruch entdeckt werden, wenn der Ä. auf ein kleines Vol. abgedampft u. dann auf Papier ausgegossen wird. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2655—66. St. Louis [Missouri].)

W. Peyer, Über die Mineralstoffbestimmung in Drogen. Zahlreiche Unterss. von Drogen ergaben, daß der Mineralstoffgeh. vom Standort abhängig ist. Die Unterss. wurden nach der Methode des D. A. B. 5 ausgeführt oder nach Angaben der Nahrungsmittelchemie. Außer der Rohaschebest. wurde der Sandgeh. bestimmt, wobei sich ergab, daß bei 32 Drogen, die einen zu hohen Aschegeh. aufwiesen, dieser durch physiolog. Asche, bedingt durch Standort, Düngung u. Klima, hervorgerufen wird. Trotz des zu hohen Aschegeh. erwiesen sich die Drogen als Arzneibuchware. Verschiedene Verff. zur Best. des Sandgeh. werden angeführt. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 67 [1927]. 695-98. L. Josephy. Halle, CAESAR u. LORETZ.)

Paul S. Pittenger, Temperaturregulator. Beschreibung eines Temp.-Regulators, durch den ein Wasserbad mindestens während 24 Stdn. auf der konstanten Temp. von 20° gehalten werden kann. Der App. ist besonders geeignet für biolog. Frosch- u. Goldfischverss. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16 [1927]. 907—12. Research Pharmacological Laboratories, SHARP u. DOHME.) L. JOSEPHY.

Ale xander Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 7. Aufl. umgearb. von Ale xander Classen u. Heinrich Danneel. Berlin: J. Springer 1927. (IX, 399 S.) 80. M. 22.50; Lw. M. 24.-

Lw, M. 24.—.
Gunther Lehmann, Die Wasserstoffionen-Messung. Eine erste Einf. Leipzig: Joh. Ambr. Barth 1928. [Ausg. 1927] (VIII, 141 S.) gr. 8°. M. 13.50.
P. Muller, Klinische methoden voor scheikunde en microscopie. Utrecht: Erven J. Byleveld. (VIII, 151 S.) 8°. Geb. f. 5.25.
Arthur Amos Noyes and William Crowell Bray, A system of qualitative analysis for the rare elements. New York: Macmillan 1927. (648 S.) 8°. Lw. \$5.—.
Ernst Hermann Riesenfeld, Anorganisch-chemisches Praktikum. Qualitative Analyse u. anorgan. Präparate. 7. Aufl., neu bearb. vom Verf. unter Mitw. von R. Klement. Leipzig: S. Hirzel 1927. (XVI, 371 S.) 8°.
Otto Ruff, Einführung in das chemische Praktikum. Für Studierende d. Chemie, Hüttenkunde u. d. höh. Lehramts (Oberstufe). Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft 1927. (IV, 86 S.) 8°. Durchschossen b 4.80.

# H. Angewandte Chemie.

# I. Allgemeine chemische Technologie.

William H. Mc Adams, Graphische Methode zur Bestimmung der Warmeubertragung in Röhren. Beschreibung einer graph. Methode zur Best. der Warmeübertragung zwischen Ell. in Oberflächenkondensatoren, Röhrenapp. zur Dampferhitzung von Ell. u. Warmeaustauschern. (Chem. metallurg. Engin. 34 [1927]. 599-600. Massachusetts Inst. of Technology.) SIEBERT.

Ernst Schmidt, Warmeschutz durch Aluminiumfolie. (Arch. Warmewirtsch. 8 [1927]. 346-48. — C. 1927. II. 2331.)

A. Sacharenko, Fraktionierte Destillation. Theoret. über die fraktionierte Dest. von unbegrenzt u. begrenzt mischbaren Gemischen. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjasjtwo] 13 [1927]. 55-62. Baku.)

Elektrochemische Werke München Dr. Adolph, Pietzsch & Co., Höllriegelskreuth b. München, und Berthold Redlich, Feldkirchen b. München, Gas- und flüssigkeitsdichte Gefäße und Rohrleitungen. Man füllt die Fugen der Gefäße oder Rohre mindestens teilweise durch ein plast., im festen Zustande elast., gut anhaftendes Gasu. flüssigkeitsdichtes Bindemittel (Kautschukmassen, Guttapercha, Celluloid, fl. oder gel. Cellulose). (Schwz. P. 121 335 vom 10/5. 1926, ausg. 1/7. 1927. D. Prior. 22/5. KAUSCH. 1925.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Saurefestes Material und Rohre, Hohlware usw. Man bringt auf einen Kern eine Anzahl von Lagen weitmaschiger Gewebe auf, impragniert diese vor, wahrend oder nach ihrem Aufbringen mit einem synthet. Harz u. hartet dieses alsdann. Hierauf werden die Gewebeschichten von dem Kern abgestreift. (E. P. 276 697 vom 30/8. 1927, Auszug veröff. 26/10. 1927. Prior. 30/8. 1926.) KAUSCH.

W. H. Whatmough, London, Kolloidale Dispersionen. Man verwendet zu ihrer Herst. eine Mahlmühle, die aus einer sich drehenden Walze besteht, gegen die sich, adjustiert durch Schrauben, Mahlstabe aus Metall pressen. (E. P. 276 401 vom 22/4. KAUSCH. 1926, ausg. 22/9. 1927.)

W. H. Whatmough, London, Kolloidale Dispersionen (wie Farbstoffe in W. oder Ölen) erhalt man durch Scheiben, die eine relative rotierende Bewegung zeigen u. von denen eine ganz oder z. T. mit einem dehnbaren Material überzogen ist u. eine schmierende oder wippende Wrkg. hervorbringt. (E. P. 276 727 vom 29/5. 1926, ausg. 29/9. 1927.)

KAUSCH.

W. H. Whatmough, London, Kolloidale Dispersionen (wie große Mengen von Farbstoffen in W. oder Ölen) werden in Kolloidmühlen mit unabhängig rotierenden wagerechten Scheiben mit nicht zusammenfallenden Achsen hergestellt. (E. P. 276 728 vom 29/5. 1926, ausg. 29/9. 1927.)

Eulampiu Slatineanu, Paris, Apparat zum Aktivieren eines Gases, bestehend aus einem unverbrennlichen Gewebe, das durch eine elektr. Flamme zum Glühen gebracht wird. Das Gewebe ist in einem Gehäuse untergebracht, das durch wenigstens einen Teil des zu aktivierenden Gases durchströmt werden kann. (Schwz. P. 121 802 vom 22/1. 1926, ausg. 1/8. 1927.)

D. M. Henshaw, S. G. Watson und W. C. Holmes & Co., Ltd., Huddersfield, Behandeln von Gasen mit festen Reaktionsstoffen. Man läßt die Gase wiederholt durch eine Schicht des festen Stoffes (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Gel o. dgl.) hindurehgehen. Diese Schicht wird mittels Rollen durch eine Kammer bewegt. (E. P. 276 736 vom 12/6. 1926, ausg. 6/10. 1927.)

Gelsenkirchener Bergwerks-Aktien-Gesellschaft, Gelsenkirchen, und Hermann Rohmann, Hann.-Münden, Gasreinigung. (N. P. 41 929 vom 20/12. 1924, ausg. 28/9. 28/9. 1925. — C. 1924. II. 1724.)

KAUSCH.

Erich Oppen, Hannover, Zur Erzeugung von Hochspannung für elektrische Gasreiniger bestimmtes Verfahren, bei welchem mehrere hintereinandergeschaltete Kondensatoren nacheinander mit Niederspannung aufgeladen werden, 1. dad. gek., daß die Niederspannung durch einen Magnetzünder erzeugt wird. — 2. Einrichtung, gek. durch Verwendung derart kleiner Kondensatoren, daß nur stat. Spannungen ohne nennenswerte Stromstärke erzeugt werden. (D. R. P. 452 121 Kl. 12c vom 24/9. 1925, ausg. 2/11. 1927.)

KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Vorrichtung zur innigen Mischung von Gasen mit Flüssigkeiten. Zur Erzeugung eines Flüssigkeitsdruckes, der das Umlaufen der Fl. im Scheibenwäscher bewerkstelligen soll, sind Fangtaschen zur Aufnahme der abgeschleuderten Fl. in entsprechender Höhe oberhalb der rotierenden Scheiben angebracht. (Oe. P. 107 287 vom 18/9. 1924, ausg. 26/9. 1927. D. Prior. 4/1. 1924. Zus. zu Oe. P. 99912; C. 1925. 11. 2575.)

Carl Mangold, Wien, und Rudolf Defris, Stockerau b. Wien, Gewinnung kondensierbarer Stoffe aus Gemischen mit Luft oder anderen Gasen durch Adsorption gemäß D. R. P. 411636, dad. gek., daß man das zu zerlegende Ursprungsgemisch durch erwärmtes W. streichen läßt, bevor es in die gesätt. Adsorptionsmasse eingeleitet wird. (D. R. P. 451719 Kl. 12e vom 14/7. 1925, ausg. 31/10. 1927. Oe. Prior. 8/7. 1925. Zus. zum D. R. P. 411636; C. 1915. I. 2501. — Oe. P. 107 293 vom 8/7. 1925, ausg. 26/9. 1927. Zus. zu Oe. P. 100854; C. 1926. I. 3956.)

M. Franke, Augsberg, Trennen von Gasgemischen durch Verflüssigung. Man läßt bei dem Verf. gemäß E. P. 246172 (C. 1926. I. 2820) Niederdruckluft abwechselnd mit dem N<sub>2</sub> durch Akkumulatoren strömen, während der O<sub>2</sub> u. die Hoehdruckluft Wärme in einem rohrförmigen App. austauschen. (E. P. 276 381 vom 18/2. 1926, ausg. 22/9. 1927.)

KAUSCH.

Ramsay Condensing Locomotive Co. Ltd., Glasgow (Erfinder: D. Mc. Nab Ramsay), Kondensieren von Gasen. (Schwed. P. 58 500 vom 1/5. 1922, ausg. 24/3. 1925. E. Prior. 3/5. 1921. — C. 1923. IV. 235.)

KAUSCH.

Heylandt Gesellschaft für Apparatebau m. b. H., Berlin-Mariendorf (Erfinder: P. Heylandt), Behälter für flüssiges Gas. (Schwed. P. 58 556 vom 6/1. 1920, ausg. 7/4. 1925. D. Prior. 27/8. 1917. — C. 1922. II. 15.)

KAUSCH.

Hermann Bollmann, Hamburg, Verfahren zur Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel durch innige Berührung des Luft-Dampf-Gemisches mit fettem Öl oder Fettsäure, dad. gek., daß das unter Druck stehende Luft-Dampf-Gemisch Öl mittels eines tangential angeordneten Zerstäubers in einem Behälter zerstäubt u. in diesem in kreisförmige Umdrehung versetzt, worauf die Luft aus dem Behälter wieder austritt u. von mitgerissenen Öltröpfehen durch Widerstände befreit wird. (D. R. P. 451 905 Kl. 12 e vom 9/3. 1926, ausg. 28/10. 1927.)

Compagnie Générale d'Exploitation des Brevets et Procédés de Récupération Brégéat Soc. An., Paris (Erfinder: J. H. Brégéat), Wiedergewinnung flüchtiger

Lösungsmittel. (Schwed. P. 58 994 vom 7/7. 1923, ausg. 16/6. 1925. F. Prior. 21/7. 1922. — C. 1923. IV. 900 [E. P. 201119].)

Aktiengesellschaft Kummler & Matter, Aarau, Schweiz, Eindampfen von flüchtige Bestandteile abgebenden Flüssigkeiten, wobei die Brüdendampfe verdichtet u. wieder als Heizdampf verwendet werden, 1. dad. gek., daß der verdichtete Dampf beim Eintritt in die Heizkammer durch Einspritzung mit fein verteiltem h. W. im Uberschusse versetzt wird. — 2. dad. gek., daß als Einspritzwasser das h. Kondersat der Heizkammer verwendet wird. - Dadurch werden Schwankungen im Kompressorbetriebe vermieden. (D. R. P. 451 973 Kl. 12 a vom 3/7. 1921, ausg. 31/10. 1927.) KAU.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Frankfurt a. M. (Erfinder: W. Gensecke), Verdampfungsapparat. (Schwed. P. 58 729 vom 11/11. 1919, ausg. 5/5. 1925. D. Prior. 13/3. 1919. — C. 1923. II. 455.)

KAUSCH.

Wilhelm Wiegand, Merseburg, Vorrichtung zum Eindampfen von Flüssigkeiten. Die Vorr. besitzt große Heizflächen (Rohre) u. eine in die Rohre derart eingebaute Zentrifugalpumpe, daß die Rohre eine unmittelbare Fortsetzung des Druckraumes der Pumpe bilden. (Schwz. P. 121 330 vom 19/7. 1926, ausg. 1/7. 1927.) KAUSCH.

Carrier Engineering Corp., Newark, N. J., übert. von: Willis H. Carrier, Essex Fells, N. J., Kälteerzeugung. (A. PP. 1642 942 u. 1642 943 vom 23/4. 1923 bzw. 22/3. 1924, ausg. 20/9. 1927. — C. 1925. I. 1780 [F. P. 580095].) KAUSCH.

Andren A. Kucher, Chester, Pennsylvanien, Flüssigkeit für Kälteerzeugungsapparate, bestehend aus Athylchlorid u. Mineralol. (A. P. 1645 198 vom 7/4. 1922, ausg. 11/10. 1927.) KAUSCH.

Stitt Refrigeration Co., übert. von: Roscoe Reed Stitt, Detroit, Mich., Külteerzeugungsmittel. (Aust. P. 301/1926 vom 26/1. 1926, ausg. 17/6. 1926. A. Prior. KAUSCH.

2/2. 1925. — C. 1926. I. 3618 [A. P. 1570080].)

Eugene Hendricks Leslie, Ann Arbor, Michigan und Burnell R. Tunison, New York, Durchführung chemischer Reaktionen bei Flüssigkeiten. Man wandelt fl. KW-stoffe in Prodd. von niedrigem Kp. um, indem man eine dieser Fll. mit einer Temp., die mindestens so hoch wie der Kp. der einen dieser Stoffe ist, auf Flächen einer anderen gleichmäßig verteilt, deren Temp. höher ist. (A. P. 1644736 vom 4/9. 1920, ausg. 11/10. 1927.) KAUSCH.

### III. Elektrotechnik.

G. J. Meyer, Zur Technik der Isolierstoffe. Vortrag über das gesamte Gebiet der für elektrotechn. Zwecke zur Verwendung gelangenden Isolierstoffe unter besonderer Berücksichtigung konstruktiver Gesichtspunkte, sowie Fragen der Begriffsbest. u. der technolog. Prüfung. (Elektrotechn. Ztschr. 48 [1927]. 1590-97. Berlin.)

Felix Singer, Die Entwicklung von Steinzeug als elektrischer Isolierstoff. Überblicke über die Verwendung von Steinzeug als Werkstoff für Hochspannungsisolatoren. (Elektrotechn. Ztschr. 48 [1927]. 1626—29. Charlottenburg.)

SIEBERT.

W. Demuth, Speckstein als Werkstoff für den Isolatorenbau. Überblick über Vork., Eigg. u. Verwendung von Steatitmassen (Speckstein) für elektrotechn. Isolierteile, des Specksteinporzellans (Melalith) für Hochspannungsisolatoren u. für Hochohmwiderstände in der drahtlosen Technik (Dralowid). (Elektrotechn. Ztschr. 48 [1927]. 1629-31. Berlin-Friedrichshagen.) SIEBERT.

Arthur Sommerfeld, Isolierpresmassen für die Elektrotechnik und ihr heutiger Stand in der Herstellung und Verwendung. Vortrag über die Entw. der Herst, nicht keram., gepreßter gummifreier Isolierstoffe u. deren Beurteilung, Prufung u. Klassifizierung. (Elektrotechn. Ztsehr. 48 [1927]. 1622—26. Freiburg i. Br.) SIEBERT.

Gustav Schuchardt, Die Verkokung der Kohlenelektroden. (Zentralblatt Hütten-

u. Walzwerke 31 [1927]. 636—38. — C. 1927. H. 1996.)

Siebert.

Georg Stern, Die Mineralöle in der Elektrotechnik. Vortrag über die Vorzüge

u. Nachteile der Mineralöle im Dienste der Elektrotechnik, speziell der Hochspannungstechnik. (Elektrotechn. Ztschr. 48 [1927]. 1613-16. Berlin.) SIEBERT.

Rodolphe Pechkranz, Genf, Filterpressenelektrolyseur. Der App. weist abwechselnd derart angeordnete Diaphragmen u. Elektroden auf, daß sich ein Zirkulationskanal bildet. Die Teile des Kanals in den Diaphragmen sind mit leitenden Bekleidungen versehen, die sie vor Korrosion schützen sollen. (Schwz. P. 121 336 vom 15/5. 1926, ausg. 1/7. 1927.)

KAUSCH.

J. P. Scott, Toronto, Canada (Erfinder: W. S. Allan), Wasserelektrolysator. (Schwed. P. 59 185 vom 4/12. 1922, ausg. 21/7. 1925. — C. 1924. II. 387.) KAUSCH. J. P. Scott, Toronto, Canada (Erfinder: F. G. Clark), Elektrolytische Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff. (Schwed. P. 59 184 vom 24/7. 1922, ausg. 21/7. 1925. —

C. 1924. I. 2728.)

KAUSCH.

Corning Glass Works, Corning, V. St. A., Herstellung von Glühlampenbirnen u. dgl. Die fl. Glasmasse gelangt zwischen gekühlten Walzen hindurch auf eine ständig im Kreislauf bewegte Fläche, welche aus gelochten Platten besteht. Durch die Löcher sinkt die Glasmasse hindurch, wird unter einer Anzahl ebenfalls im Kreislauf bewegter Preßlufthähne allmählich aufgeblasen u. nachdem die aufgeblasenen Stücke eine genügende Größe erreicht haben, von sich selbsttätig öffnenden u. schließenden u. sich dann drehenden Formen aufgenommen, welche sich ebenfalls ständig im Kreise bewegen. Schließlich öffnen sich die Formen wieder, die in Freiheit gesetzten Formkörper werden von den gelochten Tragflächen abgeschnitten u. selbsttätig entfernt. (E. P. 276 606 vom 7/6. 1927, ausg. 22/9. 1927.)

Deutsch-Englische Quarzschmelze G. m. b. H., Berlin-Heinersdorf und Zacharias von Hirschberg, Berlin-Pankow, Quarzlampe, dad. gek., daß nur das Leuchtrohr aus geschmolzenem Bergkrystall, die beiden Polgefäße u. die anderen Teile dagegen aus undurchsichtigem geschmolzenem Quarz bestehen. — Die Lampen lassen sich leichter u. billiger herstellen als nur aus geschmolzenem Bergkrystall gefertigte.

(D. R. P. 451 983 Kl. 21 f vom 18/10. 1923, ausg. 1/11. 1927.) KUHLING.

## IV. Wasser; Abwasser.

L. R. Howson, Die neue Wasserenthärtungsanlage in Miami (Florida). Das sehr harte W. wird mit Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u. CaO enthärtet u. nachher mit CO<sub>2</sub> carbonisiert; die zu diesem Zwecke eingerichtete Anlage wird im einzelnen beschrieben. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 18 [1927]. 442—54. Chicago, Ill.) SPLITTGERBER.

E. Sauer und F. Fischler, Über die Anwendung von Kolloiden zur Kesselstein-verhütung. Die Verss. unter 100° wurden in 3-Liter-Bechergläsern in einem Thermo-staten vorgenommen. Die Titration der Carbonathärte mit ½10-n. HCl u. Methylorange u. die Ermittlung der freien CO<sub>2</sub> nach KLUT konnten in derselben Probe vorgenommen werden, wobei zuerst die CO<sub>2</sub> durch Soda gebunden wurde. 1 Tabelle u. Kurvenbilder im Original. — Die Spaltung des Ca(HCO<sub>3</sub>), durch Warme wird je nach der Zeit, dem Grad der Erwarmung u. der Bewegung sehr verschieden beeinflußt. Das Maximum der Enthärtung in kürzester Zeit wird bei Erwärmen u. gleichzeitiger Bewegung erreicht. Die Ursache des raschen Zerfalls ist das schnelle Entweichen des CO2. Bei Anwendung von erhöhtem Druck in einem schmiedeeisernen Autoklaven mit Probeentnahmerohr trat der Endpunkt der Enthartung sehon in dem Augenblick ein, wo die gewünschte Vers.-Temp. erreicht ist. Der Zusatz von hydrophilen Kolloiden, besonders solcher mit Schutzwrkg, auf unbeständige Sole, beeinflußt in starkem Maße die therm. Enthartung bicarbonathaltiger Wasser. Gelatine, Gummi arabicum, Agar-Agar, Dextrin u. Tannin hemmen das Wachstum der Krystallisationskeime von CaCO3 u. verzögern die Ausfallung. Bei höheren Tempp. ist die hemmende Wrkg. geringer. Gummiarabicum zeigt die sehwächste Wrkg., Dextrin u. noch mehr Gelatine u. Agar verzogern beträchtlich. Unter Druck ist die Wrkg. stark beeintrachtigt, aber die Ndd. sind feinkörnig u. setzen sich nicht als fester Belag, sondern als lockerer Schlamm ab. Die hydrolyt. Abbauprodd. von Dextrin, Gelatine, Agar u. Tannin (stärkste Wrkg.) bilden mit Ca wasserl. Verbb. Bei der prakt. Anwendung ist die Verunreinigung des Kesselwassers in Betracht zu ziehen. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1176—83. 1276-79. Stuttgart, Techn. Hochschule.)

Robert T. Baldwin, Der Eintonnenbehälter für flüssiges Chlor. Zur Verteilung des freien Chlors in größeren Mengen, z. B. in Wasserwerken, hat sich der 1-t-Behälter als besonders geeignet u. wirtschaftlich erwiesen. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 18 [1927]. 417—23. New York, Chlorinstitut, 30 East, 42 Street.) Splittgerber.

W. Sohler, Die Klärgasgewinnung auf der Stuttgarter Hauptkläranlage. Ausführliche Beschreibung der Stuttgarter Hauptkläranlage, bestehend aus Emscher- u. Neustadter Becken mit Schlammräumen unter bzw. neben den Absitzrinnen, sowie mit Becken eigener, die Vorteile der anderen vereirigender Bauart. Umbau zur Ge-

winnung des Klargases, Zus., Eigg., Menge u. Verwertung desselben. (Gas- u. Wasserfach 70 [1927]. 945—49. Stuttgart.) WOLFFRAM.

L. W. Haase, Zur Praxis der Sauerstoffuntersuchung in Trink- und Flußwasser. Vf. erörtert die bei der Best. des Gehalts an O<sub>2</sub> in W. mittels Mn(OH)<sub>2</sub> nach WINKLER immer wieder beobachteten Unstimmigkeiten, da sich O<sub>2</sub> bzw. Luft in schnellfließenden Wasserlaufen oder im Leitungswasser häufig noch in Form feinster Gasbläschen befinden. Auf Grund planmäßiger Unterss. über die Beseitigung der bestehenden Schwierigkeiten werden genaue Vorschriften für die Probenahme u. die Ausführung der Unters. in solchen Wässern gegeben. Hervorzuheben ist die Beseitigung von Nitriten auch in Spuren zwecks Verhinderung des Nachbläuens durch Zusatz einiger Tropfen 5% naN<sub>3</sub>-Lsg., die richtige Bemessung des Säurczusatzes u. der Wartzeit vor der Titration. (Gas- u. Wasserfach 70 [1927]. 1065—67. Berlin-Dahlem, Chem. Labor. d. Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.)

John H. Yoe und William L. Hill, Eine Untersuchung der Reaktion des Aluminiums mit dem Ammoniumsalz der Aurintricarboxylsaure unter verschiedenen experimentellen Bedingungen und ihre Anwendung für die colorimetrische Bestimmung des Aluminiums in Wasser. Vff. studierten den Einfluß der Zeit, der Temp., des Vol., der Konz. der Reagenzien u. der Ggw. anderer Ionen auf die von HAMMETT u. Sottery (C. 1925. I. 1639) vorgeschlagene qualitative Prüfung auf Al mittels des NH<sub>4</sub>-Salzes der Aurintricarboxylsaure (,, Aluminon"). Auf Grund ihrer Verss. geben sie eine Vorschrift zur colorimetr. Best. von Al in Trinkwasser, bei der kleine Variationen hinsichtlich der verschiedenen Faktoren einen minimalen Einfluß auf die Farbenintensität u. damit auf die Bestst. ausüben. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2395—2407. Virginia, Univ.)

Franz Fries, Tauchgefäß zur Entnahme von Flüssigkeitsproben aus beliebigen Tiefen. App. zur Entnahme von Fl.-Proben aus Gewässern, Schlamm- u. Faulräumen, bestehend aus Druckzylinder mit Kolben u. dem Hohlraum für das Muster mit beweglicher, mit dem Kolben zwangläufig verbundener Verschlußhülse. Mittels zweisträngigen Schlauches kann durch Mehrwegehahn Fl. oder Gas als Druckmittel in den oberen oder unteren Teil des Zylinders eingeführt u. so der Kolben mit Verschlußhülse auf- bzw. abwärts bewegt werden. (Gesundheitsing. 50 [1927]. 794—95.) Wffm.

M. Neißer, Eine einfache bakteriologische Untersuchung von Grundwasser und Quellwasser als haufig an Ort und Stelle auszuführende Vorprüfung. Vf. empfiehlt als wertvolle u. leicht auszuführende Vorprüfung, besonders für Grund- u. Quellwasser, statt der zeitraubenden Keimzählung die "Coli"-Probe in Form der im Hyg. Inst. Frankfurt a. M. von Gersbach ausgearbeiteten Best. des "Fäkaltiters" mittels der Indolrk. (Gas- u. Wasserfach 70 [1927]. 1043—45. Frankfurt a. M.) Wolffram.

General Zeolite Co., übert. von: Walter H. Green, Chicago, Illinois, Reinigung von Wasser oder wäßrigen Lösungen mittels Zeolithe, die in bekannter Weise zur Erhartung des W. dienen, dad. gek., daß die Wasserreinigung ohne Unterbrechung durchgeführt wird, die sonst zur Regenerierung der Zeolithe notwendig wird, indem in einem einzigen Gefäß das Enthärten des W. u. die Wiederherst. der unwirksam gewordenen Teile der Zeolithe stattfindet. Das harte W. strömt dabei durch einen Teil der Zeolithe, während durch einen anderen Teil in entgegengesetzter Richtung weiches W. oder Salzsole fließt, die zur Regenerierung dienen u. deren Zulauf u. Menge durch eine mechan. Kontrolleinrichtung geregelt wird. (A. P. 1644 469 vom 8/6. 1923, ausg. 4/10. 1927.)

M. F. MÜLLER.

Oscar Adler und Rudolf Adler, Tschechoslowakei, Sterilisation von Wasser mittels Chlor, Hypochlorit oder Chlorkalk, dad. gek., daß man das Cl<sub>2</sub>-haltige W. durch poröses u. gegen Cl<sub>2</sub> widerstandsfähiges Material leitet, wie Ton, Sand, Glaspulver, Asbest- oder Glaswolle, Kieselgur oder Infusorienerde, um den Durchgang des W. zu verlangsamen u. die Zerstörung der Keime möglichst vollständig zu erreichen, zugleich wird auch eine geringere Menge an Cl<sub>2</sub>-haltigen Zusätzen nötig. Um das überschüssige Cl<sub>2</sub> zu zerstören, wird das W. über geformte u. poröse Stücke von kohlehaltigem Material geleitet, dad. hergestellt, daß Ruß, Steinkohlen- oder Braunkohlenkoks, Entfärbungs- oder Absorptionskohle in Pulverform mit Ton, Quarz oder Feldsvat u. W. oder Alkalisilicatlsg. zu einem dicken Brei verrührt, daraus Stücke geformt, diese getrocknet u. unter Luftabschluß bei 800—1500° geglüht werden. Läßt die Durchlässigkeit dieses Materials nach, so wird Luft u. W. in entgegengesetzter Richtung

durchgeleitet u. das Prod. regeneriert. (F. P. 626 817 vom 28/12. 1926, ausg. 20/9. 1927.)

M. F. MULLER.

Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering, Deutschland, Haltbarmachen eisenhaltiger kohlensaurer Quelluässer in Flaschen, dad. gek., daß man beim Abfüllen die Ggw. von Luftsauerstoff durch Zuleiten von CO<sub>2</sub> vermeidet u. das W. in mit CO<sub>2</sub> gefüllte Flaschen durch Eintauchen unter die Oberfläche des W. füllt u. unter Luftabschluß verschließt oder daß bei Verwendung einer Füllmaschine der Sammelbehalter des W. durch die Quelle fortlaufend gespeist u. bis zum Rande gefüllt wird u. daß die Luft beim Abfüllen u. Verschließen der Flaschen durch einen CO<sub>2</sub>-Strom ferngehalten wird. (F. P. 626 188 vom 13/12. 1926, ausg. 31/8. 1927. D. Prior. 27/11. 1926.)

Saint Frères (Société anonyme), Frankreich (Seine), Reinigung der Abwässer von gerottetem Flachs durch Zusatz von FeSO<sub>4</sub> oder einem Gemisch von FeSO<sub>4</sub> u. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, wodurch die Metallsalze der Pektinsäure u. Tannin ausgefällt werden. Nach dem Dekantieren u. Filtrieren wird mit Kalk, Barythydrat oder BaCO<sub>3</sub> neutralisiert u. nach nochmaligem Filtrieren ist das W. nach dem Durchleiten durch einen Koksturm zur Entfernung der färbenden Bestandteile soweit gereinigt, daß es ohne Schaden für die Fische in die Flußlaufe geleitet werden kann. (F. P. 626 762 vom 27/12. 1926, ausg. 19/9. 1927.)

Carl Steuer, Erläuterungen der Kesselspeisewasscruntersuchung. Kiel: R. Cordes 1927. (32 S.) kl. 8º. nn. M. 1.—.

## V. Anorganische Industrie.

A. T. Newell, Wichtige Gesichtspunkte für den Betrieb des Bleikammerverfahrens. Überblick über die erforderlichen Maßnahmen zur Erzielung einer hohen Tagesleistung, einer hohen Ausbeute u. eines geringen N-Verbrauches bei der  $H_2SO_4$ -Fabrikation nach dem Kammerverf. unter Berücksichtigung der Bedeutung der Arbeiterfragen für den Kammerbetrieb. (Chem. metallurg. Engin. 34 [1927]. 607—09. Mondsville.)

Peter Budnikow, Schwefelnatrium. Beschreibung der Fabrikation. (Chem.-Ztg. 51 [1927]. 821—23. 842—44. 862—63. Charkow, Rußland.) JUNG.

A. E. Fritzberg, Bergbau auf Braunstein. Die Troutmine bei Philipsburg. (Engin. Mining Journ. 124 [1927]. 645—47.)

ENSZLIN.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, Ozon. Man verwendet eine Einrichtung zur Herst. von Ozon, in der ein O<sub>3</sub>-Generator einen Teil eines Oszillationsstromkreises bildet. Der O<sub>3</sub>-Generator wird durch einen kernlosen Transformator betätigt. (E. P. 276 637 vom 15/7. 1927, Auszug veröff. 19/10. 1927. Prior. 26/8. 1926.)

H. Petersen, Berlin-Steglitz, Schwefelsäure. Bei der Herst. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Türmen (Opl-Verf.) wird die Gesamtheit der Stickoxyde im ersten Erzeugerturm in Freiheit gesetzt. Dies wird in einem Turm von großen Dimensionen erreicht, der mit nitroser Säure intensiv berieselt wird. (E. P. 276 659 vom 15/8. 1927, Auszug veröff. 19/10. 1927. Prior. 28/8. 1926.)

KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Friedrich August Henglein, Köln-Deutz), Herstellung von Alkalijodaten aus Jodiden, dad. gek., daß man O<sub>2</sub> oder diesen abgebende Stoffe auf eine Schmelze von Alkalihydroxyd u. Alkalijodid, zweckmäßig im Verhältnis 3:1, einwirken läßt. — Bei dieser Arbeitsweise wird die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem bekannten Verf. sehr erhöht. (D. R. P. 451 656 Kl. 12 i vom 24/6. 1926, ausg. 27/10. 1927.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Fritz Sander, Griesheim a. M., Fluoride. (A. P. 1 642 896 vom 8/6. 1925, ausg. 20/9. 1927. D. Prior. 10/6. 1924. — C. 1926. L 2035 [F. P. 599278].)

KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Oslo (Erfinder: J. W. Cederberg), Katalysator für die Ammoniaksynthese. (N. P. 40 987 vom 14/7. 1923, ausg. 2/3. 1925. — C. 1924. II. 2076.)

KAUSCH.

Charles Urfer, Genf, Metallnitriae und Ammoniak. (Aust. P. 647/1926 vom 19/2. 1926, ausg. 8/7. 1926. — C. 1926. II. 633 [E. P. 245762].) KAUSCH.

D. W. Berlin, Rasunda, Schweden, Vanadium aus vanadinhaltigen Eisenerzen. Man sehm. das Erz reduzierend, trennt die Schlacke ab u. erhitzt das rückständige Metall mit Metalloxyd, wobei eine vanadinhaltige Schlacke entsteht. Diese wird mit Ferrosilicium verschmolzen, welches das V der Schlacke in Form von Ferrovanadium entzieht. (Schwd. P. 58 887 vom 13/12. 1922, ausg. 26/5. 1925.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Reinigung des aus Phosphor und Wasserdampf erhaltenen Wasserstoffs. Der H<sub>2</sub> wird über aktive Körper zwecks Entfernung der Verunreinigungen geleitet. (Schwz. P. 121 805 vom 9/6. 1926, ausg.

1/8. 1927. D. Prior. 4/12. 1925.)

KAUSCH. Gewerkschaft der Steinkohlenzeche Mont-Cenis, Sodingen, Reinigen von Wasserstoff. H2 oder solchen enthaltende Gase werden für katalyt. Verf. von organ. Verbb., von S, P u. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> befreit, indem man sie bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck über einen Katalysator leitet, der ein oder mehrere Metalle (andere als Cu), die ein Atomgewicht zwischen 51 u. 65 haben oder ein oder mehrere Oxyde dieser Metalle aufweist. (E. P. 276 687 vom 26/8. 1927, Auszug veröff. 26/10. 1927. Prior. 30/8.

Gewerkschaft der Steinkohlenzeche Mont-Cenis, Sodingen, Wasserstoff. H. oder solchen enthaltende Gase werden zwecks Reinigung zuerst mit alkal. Stoffen in gel., fester oder geschmolzener Form behandelt u. dann bei erhöhtem Druck u. erhöhter Temp. mit einer katalyt. M., die feinverteilte Metalle der Fe-Gruppe (Ni) oder Cr, Mn, Zn oder Vd in Metallform oder als Oxyd enthalt, ausgesetzt. Hierauf folgt eine zweite Behandlung mit Alkalien, worauf die Gase ein zweitesmal der Einw. von Katalysatoren, die Alkalien, Erdalkalien oder Edelmetalle enthalten, bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck ausgesetzt werden. (E. P. 276 668 vom 23/8. 1927, Auszug veröff. 26/10. 1927. Prior. 26/8. 1926.)

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: Basil Tourneur Hossfield, Pittsburgh, Behandeln von Metalloxyden. Metalloxyde werden gereinigt, indem man ein Gas, das die Verunreinigungen verflüchtigt, in Stromform in die geschmolzenen Oxyde mit großer Geschwindigkeit cinblast. (Aust. P. 1152/1926 vom 25/3. 1926 ausg. 30/12. 1926.) KAUSCH.

A. F. Meyerhofer, Zurich, Kaliumnitrat. Man setzt eine F-Verb. mit einer K-Verb. in eine F-Verb. des K um u. läßt auf letztere ein Nitrat einwirken. (Schwz. P. 121 561 vom 22/7. 1924, ausg. 16/7. 1927. D. Priorr. 2/8., 1/10., 19/10., 27/10., 5/11. u. 20/12. 1923.)

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: Justin F. Wait, New York, Natriumamid. Man sehm. Na u. läßt durch die Schmelze unter Umrühren NH3-Gas hindurchströmen, das man auf unter 5º abgekühlt hat. (A. P. 1 646 372

vom 18/12. 1924, ausg. 18/10. 1927.)

A. F. Meyerhofer, Zurich, Natriumsilicofluorid. Man läßt eine einfache Si-freie F-Verb., SiF, u. ein Na-Salz aufeinander einwirken. (Schwz. P. 121 560 vom 21/7. 1924, ausg. 1/7. 1927. D. Priorr. 30/7., 1/10., 19/10., 27/10. u. 20/12. 1923.) KAUSCH.

Henkel & Cie G. m. b. H., Dusseldorf (Erfinder: W. Weber), Alkalisilicat in Formstücken. (Schwed. P. 58 558 vom 8/4. 1924, ausg. 7/4. 1925. D. Prior. 2/5. 1923. — C. 1924. II. 1388.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Staib, Bitterfeld), Herstellung von wasserfreiem Magnesiumchlorid. (D. R. P. 450 979 Kl. 12 m vom 10/5, 1925, ausg. 18/10, 1927. — C. 1927. I. 1722 [F. P. 615 772].)

Clifford W. Humphrey, San Francisco und Henry J. Lea, Santa Monica, Californ., übert. von: Clifford W. Humphrey, Redbank, N. J. und Donald S. Mc Kittrick Oakland, Californ., Verfestigen von Aluminiumchlorid. Man erhitzt AlCl<sub>3</sub> auf über 200° u. unter einem Druck, der der Verdampfung entgegenwirkt u. halt die AlCl<sub>3</sub>-Menge in fl. Form, reduziert dann die Temp. des Dampfes auf unter dem Verflussigungspunkt des AlCl<sub>3</sub> bei diesem Druck. (A. P. 1 645 142 vom 29/5. 1923, ausg. 11/10. 1927.) KAUSCH.

Clifford W. Humphrey, Red Bank, N. J. und Henry J. Lea, Santa Monica. Californ., übert. von: Clifford W. Humphrey, Red Bank, N. J. und Donald S. Mc Kittrick, Oakland, Californ., Reinigen von Aluminiumchlorid, das FeCl<sub>3</sub> oder andere Chloride enthält, durch Erhitzen der Chloride im Gemisch mit Al bei einem Druck u. auf eine Temp., die hinreicht, das AlCl<sub>2</sub> zu verflüssigen u. zu veranlassen. daß das Al das Fe oder das Metall eines anderen Chlorids ersetzt. (A. P. 1 645 143 vom 31/5. 1923, ausg. 11/10. 1927.) KAUSCH.

Clifford W. Humphrey, Red Bank, N. J. und Henry J. Lea, Santa Monica, Calif., übert. von: Donald S. Mc Kittrick, Oakland, Calif., Verfestigen und Reinigen von Aluminiumchlorid. Man verwendet dazu einen App., der aus einer Retorte mit 2 Kammern besteht, deren eine erhitzt u. die andere gekühlt wird. (A. P. 1 645 144 vom 31/5, 1923, ausg. 11/10. 1927.)

KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Oslo (Erfinder: B. F. Halvorsen, H. J. Falck und Ö. Ravner), Tonerde. (Schwed. P. 59 237 vom 22/5. 1924, ausg. 28/7. 1925. N. Prior. 13/6. 1923. — C. 1925. I. 1785 [F. P. 581 865].) Kanson

ausg. 28/7. 1925. N. Prior. 13/6. 1923. — C. 1925. I. 1785 [F. P. 581 865].) KAUSCH.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, Reinigung von Tonerde. Man preßt einen Gasstrahl mit großer Geschwindigkeit in ein Bad von geschmolzenem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um die Bldg. hohler Kugelchen zu erreichen. (Schwz. P. 121 105 vom 1/3. 1926, ausg. 1/7. 1927. A. Prior. 2/3. 1925.)

KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Kränzlein und Arthur Voss, Hochst a. M.), Darstellung leicht wasserlöslicher basischer Chromsalze. (D. R. P. 450 980 Kl. 12 m vom 25/4. 1925, ausg. 18/10. 1927. — C. 1927. I. 2262.)

N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Erfinder: Jan Hendrick de Boer), Umsetzen von Hafnium- und Zirkoniumverbindungen. (Holl. P. 16 508 vom 15/11. 1923, ausg. 15/7. 1927. — C. 1927. I. 2471 [Schwz. PP. 118 152 u. 118 153].) KAU.

N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken (Erfinder: Anton Eduard von Arkel und Jan Hendrik de Boer), Eindhoven, Trennen von Hafnium- und Zirkoniumverbindungen. (Holl. P. 16 955 vom 12/12. 1923, ausg. 15/9. 1927. — C. 1925. I. 1898 [E. P. 226 180].)

KAUSCH.

N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland (Erfinder: G. Hevesy und D. Coster), Trennung von Hafnium und Zirkonium. (Schwed. P. 59 544 vom 21/7. 1923, ausg. 22/9. 1925. Holl. Prior. 28/4. 1923. — C. 1924. II. 541 [F. P. 568 978].)

KAUSCH.

Arizona Minerals Corp., St. Paul, Minnesota, ubert. von: Frederick K. Lindsay, St. Paul, Basenaustauscher. Man stellt ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Gel her, formt es vor dem Hartwerden durch das Trocknen in eine Vielzahl von Blöcken u. stellt diese so auf, daß die Luft um alle herum strömen kann, u. setzt sie der Sonne aus, bis sie den gewünschten Trockengrad besitzen. (A. P. 1646 297 vom 26/6. 1926, ausg. 18/10. 1927.) KAUSCH.

Chemische Technologie der anorganischen Industriezweige. Hrsg. von Bernhard Neumann. Halbbd. 2. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1927. 4°. = Muspratt: Encyklopäd. Handbuch d. techn. Chemie. Erg. Werk. Bd. 2. (XII S., S. 763—1458) M. 45.75; Hlw. M. 52.—; Lw. M. 53.50.

#### VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

J. Dorfner, Über den Brikettbrand in der keramischen Industrie. Der keram. Brand läßt sich mit Briketts gut durchführen. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 8 [1927]. 249—58. Berlin-Frohnau.) SALMANG.

W. N. Harrison und T. D. Hartshorn, Eine vorläufige Studie über keramische Farben und ihre Verwendung in glasigen Emails. Dieselbe Email wurde mit Farbkörpern, die unter einheitlichen Bedingungen hergestellt worden waren, gefärbt. (Journ. Amer. ceram. Soc. 10 [1927]. 747—60. Bureau of Standards.)

James R. Lorah, Uranoxydfarben und Krystalle in Glasurzusammenstellungen für niedere Temperaturen. U-, Pb-, Na- u. B-Glasuren wurden in oxydierender Atmosphäre allein u. mit anderen anorgan. Stoffen hergestellt. Die Farben waren gelb, orange, rot, grün, braun u. schwarz. Die Krystallisation wurde verfolgt. (Journ. Amer. ceram. Soc. 10 [1927]. 813—20. Seattle, Wash. Univ.)

R. Rieke und A. Guilleaume, Charakter und Eigenschaften keramischer Schleifmittelbindungen, sowie Härteprüfung von Schleifscheiben. Der Gießmasse muß neben
Kaolin Ton zugesetzt werden. Feldspat ist neben anderen Flußmitteln unentbehrlich.
Zu viel Feldspat erzeugt ungünstige mechan. Eigg. Die Härte kann mittels des Sandstrahlgebläses geprüft werden. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 8 [1927]. 528—76. Charlottenburg, Staatl. Porzellan-Manufaktur.)

SALMANG.

Donald W. Ross, Entwurf und Verwendung von Wannenblöcken. Form, Anordnung u. Verwendung werden mit Rucksicht auf ihre Lebensdauer besprochen. (Journ. Amer. ceram. Soc. 10 [1927]. 774—83. Washington, Pa. Findlay Clay Pot Co.)

Paul Tietze, Zur Kenntnis der "Löslichkeit" des Glases in Wasser. Verf. denkt sich den Angriff des W. so, daß zuerst eine Hydratation der Kieselsaure u. der Silicate des Glases einsetzt. Die Alkalisilicate hydrolysieren u. die gebildete Lauge greift langsam die Kieselsaure an. Nach deren Leg, kann dasselbe sich in tieferer Schicht wiederholen. Durch Verss, konnte bewiesen werden, daß Löslichkeitskurven von Gläsern die diesen Stadien entsprechenden Knicke zeigen. (Sprechsaal 60 [1927]. 813-14. Breslau, Univ.) SALMANG.

Richard Herz, Ultraviolettdurchlässiges Fensterglas. Schilderung seiner physiolog. wichtigen Eigg. (Umschau 31 [1927]. 913-14.) SALMANG.

-, Rötliche Beschlage auf Halbporzellan und Steingut im Glattbrand. Die Beschläge traten nur bei der Abkühlung des Brennguts auf. Sie rührten von den Eisensalzen des Tones her, die sich während des Abkühlens zu Oxyd oxydieren. Sie konnen durch schnelle Abkühlung nach dem Brande oder Abwischen der Salze vom lufttrockenen Scherben oder durch Auftragen einer dicken Glasurschicht unschädlich gemacht werden. (Keram. Rdsch. 35 [1927]. 723-24.)

A. Sieckenius, Das Brennen von Steinzeugröhren. Beitrag zur Kalkulationsfrage. Brennkurven, Berechnungen. (Keram. Rdsch. 35 [1927]. 728-31. - C. 1927. II. 1747.) SALMANG.

F. Gille, Zementrohmehlberechnungen. Bei Verwendung von mehr als 2 Rohstoffen zur Klinkerherst. kann das Mischungsverhaltnis für bestimmte Moduln errechnet werden. (Tonind.-Ztg. 51 [1927]. 1477—80. Düsseldorf, Inst. d. Vereins deutscher Eisenportlandzementfabrikanten.) SALMANG.

G. Haegermann, Die Eigenschaften des Portlandzementes. (Zement 16 [1927]. SALMANG.

1043—47. Berlin-Karlshorst.)

Theodor Klehe, Der Drehrohrofen in der Kalkindustrie. Aus des Vf. Buch "Das Kalkwerk". Beschreibung, Abbildungen. Der Betrieb ist nur für große Anlagen wirtschaftlich. (Tonind.-Ztg. 51 [1927]. 1602-04.)

Berthold Block, Elektrisch beheizte Kalköfen. Besprechung an Hand von Abbildungen, ihrer Einrichtung u. Wirksamkeit auf Grund von Angaben aus dem Schrifttum u. von Patentschriften. (Ztrbl. Zuckerind. 35 [1927]. 1205-06.)

J. E. Kirchner, Eine wissenschaftliche Studie über Strukturbildungen bei Ziegeln. Die Austrittsgeschwindigkeit von Tonmasse aus der Strangpresse ist in der Mitte größer als am Rande. Schmierung des Mundstücks, Regelung der Geschwindigkeit über den Querschnitt hinweg werden an Beispielen als notwendig erwiesen. (Tonind. Ztg. 51 [1927]. 1475-77.)

E. J. Vachuska und G. A. Bole, Angaben uber Disthen- und Diasporsteine. Mischungen von zwei dieser Stoffe wurden auf ihre physikal. Eigg. untersucht. Über Ergebnisse von techn. Verss. mit solchen Massen im Vergleich mit gewöhnlichen Steinen wird berichtet. (Journ. Amer. ceram. Soc. 10 [1927]. 761-73.)

James E. Foster, Farbstoffe zum Färben von Portlandzementmorteln. 264 Farbstoffe, die zum größten Teil Fc2O3 enthielten, wurden auf ihre Farbekraft, Farbbeständigkeit u. Beeinflussung der Mortelfestigkeit geprüft. (Chem. metallurg. Engin. 34 [1927]. 487—88. Chicago, Ill.) SALMANG.

J. A. van den Kloes, Fortschritte in der Mörtelkunde. Krystallisierende Lsgg. im Beton können durch ihre Volumvergrößerung sprengend wirken. Durch Schlag auf frisches Mauerwerk sammelt sich an der Stelle des Schlages W. an. Kalkstaub u. W. konnten einen Dachziegel zermürben. (Zement 16 [1927]. 1052-54.) SALMANG.

Felix Singer, Kochbeständige keramische Massen. Es wird eine Übersicht über die Anforderungen gegeben, die an kochbestandige keram. Massen gestellt werden, u. das neue "Pyroton"-Material beschrieben, dessen Wasseraufnahmefähigkeit bis zu 0,01% herabgedruckt worden ist. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1295—96. Charlottenburg.)

W. Miehr, H. Immke und J. Kratzert, Vorschläge zur Methodik des Druckerweichungsversuches an feuerfesten Baustoffen. Auf Grund vergleichender Verss. wurde ermittelt, daß zweckmäßig der Prüfkörper 35,7 mm Durchmesser u. 31,7 mm Höhe hat. Die Flachen sollen parallel u. glatt sein. Die h. Zone des Heizrohres muß 12 cm lang sein. Der Druck soll senkrecht ausgeübt werden, die Aufzeichnung im Maßstab 1:10 auf rechtwinkligem Koordinatenpapier aufgetragen werden. Der Körper soll mit 2 kg/qcm um 40% der ursprünglichen Höhe gedrückt werden können. Die Temp.-Messung soll durch ein wagerecht eingebautes Rohr mittels Gesamtstrahlungspyrometer erfolgen, bei einem Anstieg von 10° je Minute. (Tonind.-Ztg. 51 [1927]. 1618—20. Lab. des Didierkonzerns.)

SALMANG.

E. S. Wheeler und A. H. Kuechler, Ein neues Quecksilbervolumeter. (Journ. Amer. ceram. Soc. 10 [1927]. 807—12. Rolla, Miss. School of Mincs.) SALMANG.

L. Bloch, Ein Meßgerat zur Prüfung der lichttechnischen Eigenschaften der Beleuchtungsglaser (Beleuchtungsglasprüfer). (Glastechn. Ber. 5 [1927]. 360—66. Berlin.)

SALMANG.

Louis Bartelstone, Nord-Amerika, Herstellung von schwer zerbrechlichem Glas, dad. gek., daß zwei Glasplatten mittels einer elast. Zwischenschicht von Celluloid oder Celluloseacetat bei 109—116° u. 7—28 at zusammengepreßt u. -geklebt werden. Die Haftfestigkeit wird durch Überziehen des Celluloids mit einem vegetabil. Öl, wie Ricinusol, Leinöl, das die Zwischenschicht nicht angreift oder auflöst u. das beim Pressen zum großen Teil entfernt wird, besonders erhöht. Es ist vorteilhaft, die Glasplatten vor dem Zusammenkleben durch Übergießen mit einer Celluloidlsg. u. durch Verdunsten des Losungsm. an der Luft mit einer dünnen Celluloidschicht zu versehen. (F. P. 626 645 vom 22/12. 1926, ausg. 15/9. 1927.)

M. F. MÜLLER.

American Ontical Co., übert. von: Edgar D. Tillyer und Harold R. Moulton, Southbridge, V. St. A., Marken auf optischen Linsen. Firmenzeichen oder sonstige Marken, welche auf den trockenen Linsen nicht sichtbar sind, in feuchter Atmosphäre, z. B. beim Anhauchen aber hervortreten, werden durch Beschreiben o. dgl. der fertigen Linsen mit konz. Lsgg. von SnCl<sub>2</sub> erzeugt. Die Glätte der Oberfläche der Linsen u. ihre opt. Eigg. werden nicht beeinträchtigt. (A. P. 1644798 vom 26/8. 1925, ausg. 11/10. 1927.)

KÜHLING.

Marvle Products Ltd., London: übert. von: Albert Barnes-Thomas, Dresden, Kunstmarmor. (A. PP. 1 638 108 u. 1 638 109 vom 3/6. 1924, ausg. 9/8. 1927. E. Prior. 14/2. 1924. — C. 1926. I. 471 [E. P. 233 446].)

KÜHLING.

E. M. Lundgren, Allon, Clackmannanshire, Faserstoffe enthaltende Massen. Man behandelt Kork, Torf oder andere Fasern mit Lsgg., die in den Fasern unl. Ndd. erzeugen; z. B. zuerst mit einer Lsg. von CaCl<sub>2</sub> u. dann mit Wasserglas oder Alaun oder Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oder zuerst mit einer Lsg. von CaHCO<sub>3</sub> u. dann mit Kalkwasser. Die Mischung kann als Zusatz zu Zement, Beton, Gips usw. verwendet werden. (E. P. 276 709 vom 1/5. 1926, ausg. 29/9. 1927.)

Rubberstone Corp., New York, übert. von: George C. Hannam, Freeport, und Julius W. Schede, Mount Vernon, New York, Masse zum Überziehen von Ziegelsteinen. Man vermischt Gilsonitasphalt mit pflanzlichem Pech u. Asbestfaser, die Mischung wird warm aufgetragen. (A. P. 1637 301 vom 31/1. 1927, ausg. 26/7. 1927.) FRANZ.

Rubberstone Corp., New York, übert. von: George C. Hannam, Freeport, und Julius W. Schede, Mount Vernon, New York, Masse zum Überziehen von Ziegelsteinen. Die warm aufzutragende Mischung besteht aus einem pflanzlichen Pech, hellem Cumaronharz u. Asbestfaser. (A. P. 1637 302 vom 31/1. 1927, ausg. 26/7. 1927.)

George B. Luckett und John A. Johnson, Crawfordsville, V. St. A., Rohstoff zur Herstellung feuerfester Überzuge, Farben, Steine u. dgl. Der Kalkschlamm von Acetylengasanlagen wird mit NaCl gemischt u. die Mischung zur Herst. von Anstrichen auf Flächen, welche starker Hitze ausgesetzt sind, wie Kesselwänden, Ofenwänden u. dgl., als Mortel, zur Herst. von Ziegeln u. dgl. verwendet. (A. P. 1 643 988 vom 14/7. 1924, ausg. 4/10. 1927.)

Tsunegoro Nishi, Tokyo-Fu, Japan, Herstellung von Wandbekleidungen. Man vermischt zerkleinerte Reishüllen mit Gips, Mortel oder Zement, formt u. taucht kurze Zeit in W. Die erhaltenen Platten usw. sind luftdurchlässig, schalldämpfend u. warmeisolierend. Durch Überziehen mit Wasserglas werden sie wasserdicht. (A. P. 1634 079 vom 4/9, 1925, ausg. 28/6, 1927, Japan Prior, 20/11, 1924.)

vom 4/9. 1925, ausg. 28/6. 1927. Japan. Prior. 20/11. 1924.)

A. Janin, Montreal, Kanada, Straβenbeläge. Über einer Schicht von gröberen Steinen wird eine Schicht unregelmäßig geformter feinerer Steinstücke angeordnet, es werden die an der Oberfläche dieser Schicht befindlichen Lücken mit einer Mischung von Sand u. Paraffin, Naphtha o. dgl. ausgefüllt u. das Ganze schließlich mit einer bituminösen Schicht bedeckt. (E. PP. 276 538 u. 276 539 vom 27/2. 1926, ausg. 22/9. 1927.)

V. Forestier, Agenda Dunod 1928. Béton armé. Coll. Agendas Dunod. Paris: Dunod 1927. (XXXVIII, 356 S.) Rel. 17 fr.

# VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

J. Clarens, Über die Relativität der Kenntnis der Alkalinität und der Acidität der Böden. (Vgl. C. 1926. II. 1092.) Fortsetzung der Unterss. durch Zugabe von Neutralsalzen wie NaCl, NH<sub>4</sub>Cl u. CaCl<sub>2</sub> zu den Böden. Aus den Kurven ergibt sieh, daß diese die Aciditat des Bodens erhöhen. Diese Erhöhung kommt aber nur durch Störung des Gleichgewichts im Boden u. sekundare Umsetzungen zustande, hat aber mit den im Boden herrschenden Verhältnissen die größte Ähnlichkeit. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1383.)

Gabriel Bertrand und L. Silberstein, Untersuchungen über den Gesamtschwefel-

gehalt in einigen Ackerböden. (Bull. Soc. chim. France [4] 41. 1380—83. Ann. Science agronom. Française 44 [1927]. 274-76. - C. 1927. II. 1388. 1752.)

C. Abele, Keimungsstimulationsversuche an den Samen von Sinapis alba L. 0,5% on u. 1% Tanninlsgg. wirken bei nicht zu langer Einw. stimulierend, 2% wirkt nicht, weil die stimulierende Wrkg. von einer Depression überlagert wird, höher prozentige Legg. wirken depressiv. (Zellstimulationsforschungen 2 [1927]. 277-84; Ber. ges. Physiol. 41. 340. Ref. GLEISBERG.) HAMBURGER.

J. Rodnar und Wilhelmine Gervay, Einfache und schnelle analytische Methoden zur Bestimmung des Wirkungssubstanzgehalts von Pflanzenschutzmitteln. III. Mitt. Die titrimetrische Bestimmung des Polysulfidschwefels in Pflanzenschutzmitteln. (II. vgl. C. 1927. II. 2097.) Vff. geben die zur Best. von Polysulfidschwefel in Pflanzenschutzmitteln bekannten Methoden wieder u. haben die volumetr. Methoden an Schwefelleber (Kaliumpolysulfid), Polibar (Bariumpolysulfid, Chinoin, Budapest), Solbar (Bariumpolysulfid, FRIEDR. BAYER & Co.) u. Schwefelkalkbrühe nachgeprüft. Es zeigt sich, daß die titrimetr. Methoden von WÖBER (C. 1917. II. 322), von KURTENACKER. u. BITTNER (C. 1925. I. 2026) u. von Schulek (C. 1925. I. 2026) zur Best. verschiedener Polysulfidpraparate verwendbar sind, u. daß unter diesen die Methode von SCHULEK, die auf der Rk. des Polysulfidschwefels mit Cyaniden unter Bldg. von Thiocyanaten, wobei in Borsaure enthaltender Lsg. sowohl das entstandene Sulfid, als auch überschüssiger Cyanid zers. werden, beruht, am schnellsten durchzuführen ist, sie erfordert nur eine Titration, Zur Verringerung des Verbrauches an KJ wird das Verf. in eine Mikromethode abgeandert, indem nur der zehnte Teil des Polysulfidschwefelpraparates der Makromethode zur Unters. gelangt, wozu nur 0,1 g KJ nötig ist, die Mengen der übrigen Reagenzien (Borsaure, KCN etc.) bleiben ungeändert. (Ztschr. analyt. Chem. 71 [1927]. 446-58. Budapest, Pflanzenbiochem. Inst.) E. JOSEPHY.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Carl Bosch, Ludwigshafen a. Rh., Düngemittel. (A. P. 1639 585 vom 9/7. 1920, ausg. 16/8. 1927. D. Prior. 29/7. 1916. — C. 1921. IV. 579 [E. P. 145 036].) KUHLING.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm (Erfinder: E. Rodling), Herstellung von Kalkstickstoff. Die Herst. des Kalkstickstoffs aus CaC<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> findet in einem gedrehten Ofen statt, welcher die Form einer Kugel oder eines Ellip-

soides hat. (Schwd. P. 59 148 vom 7/12. 1923, ausg. 14/7. 1925.) KÜHLING.
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Saatguttrockenbeize. Zu dem
Ref. nach A. P. 1 565 237; C. 1926. I. 2046 [Farbwerke vorm. Meister Lucius & BRUNING, SCHMIDT, STEINDORFF, FLUSS u. SCHAFFRATH] ist folgendes nachzutragen: Die organ. As-Verbb. vom Typus der Arylarsinoxyde, Diarylarsinoxyde oder deren Substitutionsprodd, eignen sich ganz besonders als Saatguteinstaubungsbeize zum Beizen von Halmfrüchten, Rübenpflanzen oder Blumen- u. Gemusesämereien jeder Art. Hierzu werden sie mit indifferenten Stoffen, wie Kieselgur, CaCO<sub>3</sub>, oder Streckungsu. gleichzeitig Haftmitteln, wie Sulfitpech, Natronzellstoffablauge oder völlig oder teilweise neutralisierten Alkali- oder Erdalkalisalzen von sulfonierten, hochmolekularen, organ. Stoffen, besonders solchen von Harz- u. Pechcharakter verd. Es lassen sich ihnen auch l. oder unl. Fungicide anderer Art, wie Cu- u. Hg-Salze beimischen, Z. B. mischt man Phenylarsinoxyd mit dem Na-Salz sulfonierter Anthracenruckstande u. CuCO<sub>3</sub>. (D. R. P. 450 369 Kl. 451 vom 26/8. 1924, ausg. 7/10. 1927.) SCHOTTL. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Bonrath,

Leverkusen, Heinrich Günzler, Elberfeld und Werner Schulemann, Vohwinkel-

Hammerstein), Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und Saatgutbeizen. (D. R. P. 451 525 Kl. 451 vom 4/2. 1925, ausg. 28/10. 1927. — C. 1927. II. 1393 [F. P. 610 9197.) SCHOTTLANDER.

Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler (Erfinder: Walter Beck), Frankfurt a. M., Verfahren zum Vernichten tierischer Schädlinge. Man setzt in Höhlen oder Kellern u. dgl. hausende Schadlinge, wie Mäuse, Maulwurfe, wilde Kaninchen oder Wespen, der Einw. eines mindestens  $0.04^{\circ}/_{0}$  H<sub>2</sub>S u.  $0.5^{\circ}/_{0}$  CO enthaltenden Gasgemisches aus. - Diesem Gasgemisch lassen sich noch andere tox. oder auch indifferente Gase zusetzen. Man mischt z.B. S, Sägemehl u. Holzkohle mit KNO3 u. Fe-Pulver in einem solchen Mengenverhältnis, daß keine Oxydation des S zu  $SO_2$  eintreten kann, u. gibt gegebenenfalls noch Rauch oder andere giftige Gase entwickelnde Stoffe, wie Teerdestillationsprodd.,  $C_{10}H_8$ , Campher, p-Dichlorbenzol, Hexachlorathan, As2S3, hinzu. Das Gemisch wird zu Patronen mit Papierhulse geformt. Diese bringt man nach dem Anzunden in ein an dem einen Ende offenes Rohr ein u. führt das letztere mit dem offenen Ende in die Schlupflöcher der bzgl. Schädlinge ein. Das Anbrennen kann auch innerhalb des Rohres durch einen Zünder erfolgen. Die giftige Gasmischung dringt unter ihrem eigenen Druck in die Gange ein. Beim Ausrauchern sehr langer oder verzweigter Gange kann man das Eindringen der Gase durch Einpumpen beschrankter Luftmengen beschleunigen. Nach genügend langer Einw. wird das Rohr aus dem bzgl. Gang entfernt u. in ein anderes Schluploch eingeführt, was man bis zum völligen Verbrauch der Patrone wiederholen kann. (Aust. P. 961/1926. vom 12/3. 1926, ausg. 5/5. 1927. E. P. 272 570 vom 5/2. 1926, ausg. 14/7. 1927.) SCHOTTLANDER.

Monsanto Chemical Works, St. Louis, Missouri, V. St. A. (Erfinder: Gaston Du Bois und Lynn Andre Watt), Herstellung eines Insektenvertilgungsmittels. Man trankt poröse Stoffe, wie Kieselgur, mit bei 150 fl. oder halbfl., insektieid wirkenden organ. Verbb., wie o-Dichlorbenzol, o-Nitrotoluol, o-Nitrotohlorbenzol, Mischungen von o- u. p-Dichlorbenzol oder o- u. p-Nitrotoluol. — Man verrührt das Gemisch ca. 1 Stde. oder länger bis zur Bldg. eines homogenen, sandigen Pulvers. Ist die bzgl. Cl- oder Nitroverb. bei 15° halbfl. oder fest, wie z. B. o-Nitrochlorbenzol, F. 31-32°, so verflussigt man sie vor dem Vermischen mit dem porösen Stoff durch Erwarmen. Das Verf. ermöglicht die Verwendung bisher sehwer nutzbar zu machender, billiger Abfallprodd., wie besonders des o-Dichlorbenzols. Die Mittel haben nicht nur eine stark tox. Wrkg., sondern verdunsten so langsam, daß die mit ihnen behandelten Pflanzenteile ungeschädigt bleiben. (Aust. P. 2533/1926 vom 28/6. 1926, ausg. 21/7. 1927.) SCHOTTLANDER.

Norman M. Comber, An introduction to the scientific study of the soil, New York: Long-

mans 1927. (192 S.) 12°. Lw. S.3.—.

August Pfister, Die Bedeutung des Kalkes für Acker und Wiese. Freising: F. P. Datterer & Cic. 1927. (17 S.) 8°. nn. M.—.40.

Methodi Popotf, Das Zellstimulationsproblem in Anwendung auf Medizin und Landwirtscher Population.

schaft. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1927. (31 S.) 4°. = Fortschritte d. naturwissenschaftl. Forschg. N. F., H. 3. M. 2.40.

[russ.] M. Prjanischnikow, Kurze Anleitung zur Düngung. Moskau: Staatsverlag 1927.

(181 S.) Rbl. 1.70.

Walther Trappmann, Schädlingsbekämpfung. Grundlagen u. Methoden im Pflanzenschutz. Leipzig: S. Hirzel 1927. (VIII, 440 S.) gr. 8°. = Chemie u. Technik d. Gegenwart. Bd. 8. nn. M. 20.—; Lw. nn. M. 22.—.

# VIII. Metallurgie: Metallographie: Metallverarbeitung.

John P. Frey, Langlebige Gießformen vor Caesar. Gießformen im British Museum beweisen, daß frühzeitig auch Metallformen in Europa benutzt worden sind. (Foundry 55 [1927]. 812-15. Washington, American Federation of Labor.) WILKE.

O. Dalen, Der Flotationsprozeβ, seine Anwendung und Bedeutung in Amerika. skr. Kemi Bergvaesen 7 [1927]. 110—13.) W. WOLFF. (Tidskr. Kemi Bergvaesen 7 [1927]. 110-13.)

-, Anwendung der Flotation in dem Sullivanwerk. (Engin. Mining Journ. 124 [1927]. 537—39.)

Hugo Bansen, Die Beurteilung der Stoff- und Wärmebilanz des Hochofens nach der Gichtgasanalyse und der Windmenge. Die Führung des Hochofens erfordert eine besonders scharfe laufende Überwachung des Verbremungsvorganges auf Grund der Abgasanalyse, Für die Ermittlung der Verbrennungsgasanalyse aus der durch Beimengungen gefälschten Gichtgasanalyse wird ein Rechengang in Formeln u. Rechentafeln gegeben. Aus der so gewonnenen Analyso kann man mit Formeln die einzelnen Stoffwerte u. ihre mengenmäßige Verteilung berechnen. In der Gichtgaszus. macht sich sofort eine Änderung des Stoffhaushaltes des Hochofens bemerkbar. An Hand von Formeln wird dann ein Rechnungsplan zur Ermittlung der je kg Koks metallurg. verfügbaren Warmemenge aus den Werten der Gichtgasanalyse, Gichtgas- u. Windtempp., aufgestellt. Weiter wird die je t Roheisen benötigte Warmemenge auf Grund der Roheisenzus., des Schrott- u. Umschmelzeisensatzes u. der Schlackenmenge je t Roheisen bestimmt u. daraus der Koksverbrauch berechnet. Aus Berechnungen u. Beispielen ergibt sich eine "Wertigkeitsreihe für den Koksverbrauch" für die Einww., die je Einheit des betreffenden Stoffes oder der Maßnahme erzielt werden oder eine Anderung im Koksverbrauch um 10 kg/t Roheisen zur Folge haben. Es ist nicht statthaft, den Ofen nach zeitlichen Durchschnittswerten zu führen u. einen Ausgleich der auftretenden Schwankungen ohne nachteilige Folgen anzunehmen. Als ehem. u. therm. Ausgleich wird Kohlenstaubzusatz über den Formen vorgeschlagen, andere Mittel sind zu vermeiden. Da die Gichtgasanalyse für eine laufende Überwachung besonders wertvoll ist, werden die Bedingungen für ein brauchbares McBgerät zur laufenden Best, festgestellt. (Arch. Eisenhüttenwesen 1 [1927]. 245-66. Rheinhausen.) WILKE.

B. Pentegow, Die Verteilung des Kupfers zwischen Schlacke und Stein einer Pyritschmelze. Vf. prüft an etwa 6000 Analysen von Pyritschmelzen aus Water-jacket-Öfen die Verteilung des Cu in Schlacke u. Stein. Sie läßt sich gut darstellen durch die Formel  $C_1/C_1^{1/n}=1/VC$ , worin  $C_1$  der Cu-Geh. der Schlacke,  $C_2$  der des Steins, C der SiO<sub>2</sub>-Geh. der Schlacke u. n eine Konstante ist, die dem Assoziationsgrad der Cu-Atome in der Schlacke entspricht. n schwankt je nach Cu u. Si-Geh. zwischen 3,67 u. 4,33. Mit zunehmender Größe des Vorherdes des Ofens wird n u. somit auch der Cu-Geh. der Schlacke kleiner. Bei gleichbleibenden Bedingungen wächst n mit zunehmender Länge der Arbeitsperiode am Vorherd. (Berginst. Ural, Wladiwostok. 23 S. Sep. 1922.)

Carl Schwarz, Die Wärmebilanz des Siemens-Martin-Ofen unter besonderer Berücksichtigung der Abgasverluste. Die Größe der Abhitzeverluste wird untersucht. Selbst nach äußerster Ausnutzung des zur Vorwärmung verfügbaren Wärmegefälles bleibt immer noch genügend Abhitze mit genügend hoher Temp. zur Ausnutzung im Abhitzekessel übrig, wenn es gelingt, die Verluste zwischen Herdraum u. Schornstein entsprechend zurückzudrängen. (Arch. Eisenhüttenwesen 1 [1927]. 273—83. Oberhausen.)

E. Diepschlag und H. Fliegenschmidt, Über den Eintritt des Kalkes in das bei metallurgischen Schlacken vorliegende Stoffsystem. Ein Beitrag zur Frage der Schlackenreaktionen. Die beim Erhitzen von Kalkstein - über den Punkt der Kohlensauredissoziation hinaus - eintretende Schwindung unter gleichzeitiger Sinterung wird bei reinen Kalken lediglich auf zwischenkrystallin wirkende Gitterkräfte (Anwendung der Theorie von TAMMANN, Aggregatzustände 1922. 188), bei Beimengungen enthaltenden natürlichen Kalken außerdem auf Bldg. fl. Phasen, die beim Erstarren eine Verkittung der festen Kalkkörner bewirken, zurückgeführt. Die Verss. ergeben, daß die Hauptschwindung zwischen 1200 u. 1400° erfolgt. Die Feststellung der Erweichungstemp. (Definition s. Original) einer Reihe von natürlichen Kalksteinen hat gezeigt, daß eine Erweichung als Voraussetzung für den Rk.-Beginn, bzw. genügend schnellen Rk.-Verlauf in hüttenmann. Prozessen nicht in Frage kommt. - Schon bei relativ niedrigen Tempp. bildet  $Flu\beta spat$  mit Kalk u. seinen Beimengungen fl. Phasen; dadurch wird die Erweichungstemp. gedrückt. CaF<sub>2</sub>-Mengen bis zu 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> erniedrigen den Erweichungspunkt stark, wachsende CaF2-Mengen drücken ihn weiter, aber nicht in dem Maße. - Die zwischen CaO u. SiO2 in fester Phase verlaufenden Rkk. wurden durch Beobachtungen von Vol.-Anderungen mit steigender Temp. verfolgt, die Rk.-Prodd. opt.-krystallograph. u. durch Best. des freien u. gebundenen Kalkes mit Hilfe der Glycerinmethode identifiziert. Die Resultate bestatigen die Ergebnisse von anderen Forschern. Bei der Unters. von Mischungen von CaO u. Eisenoxydulsilicat auf dem gleichen Wege sowie mittels stufenweise abgebrochener Erhitzung unter jedesmaliger Feststellung der Rk.-Prodd. hat sich ergeben, daß schon unterhalb 1200° nach einer Stde. die Verdrängung des FeO aus der Silicatbindung so gut wie vollständig verlaufen ist. Die Rk. verlauft um so schneller vollständig, je mehr fl. Phase vorhanden ist. Ein CaF2-Zusatz bewirkt daher schon sehr früh u. sehr sehnell — bei etwa 9000 — vollständigen Umsatz. — Bei der Best, freien Kalkes mit Hilfe von Glycerin ergab sich, daß in fester Lsg. befindliches CaO nicht angegriffen wird, sich also wie gebundenes CaO dem Glycerin gegenüber verhalt. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 31 [1927]. 551—56. 567—72. 587—90. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochsch.)

Robert Schönhöfer, Die Herstellung von Kunststeinen aus Hochofenschlacken nach dem Weckverfahren. Nach dem Weckverf. werden die in den meisten Hochofenschlacken ruhenden hydraul. Eigg. durch Kollern in mäßig feuchtem Zustande bis zum Schollenwerfen geweckt. Solche geweckten Schlacken können zu Mörtel, Beton für Gründungsbauten, Straßendecken usw., Mauersteinen u. Zementwaren aller Art verwendet werden. Auch saure Schlacken können in großer Menge mit verwandt werden, vor allem liefern die Thomasroheisenschlacken mit einem geringen Zusehlag von Thomasbirnenauswurf sehr gute Steine. Zum Schluß werden die nach dem neuen Verf. arbeitenden Steinfabriken beschrieben. (Arch. Eisenhüttenwesen 1 [1927]. 267-71. Braunschweig.) WILKE.

A. Michel, Der Einfluß der Temperaturen im Hochofen auf den Kohlenstoffgehalt des grauen Roheisens. Auf Grund eingehender Verss. stellt Vf. die Beziehungen zwischen den C-Gehalten des Roh-Fe, den übrigen Begleitelementen u. der Gestelltemp. auf. Maßgebende Faktoren sind die Temp. u. die Schlackenführung. Für die Erzeugung von hochwertigem Guß ist die Verwendung von C-armem Roheisen von Vorteil. Die Bedingungen zur Gewinnung solchen Roheisens werden erläutert. (Gießerei-

Ztg. 24 [1927]. 567-69. Breslau.)

X. 1.

LUDER. W. E. Dennison, Einfluß des Phosphorgehalts des Gußeisens auf den Widerstand gegen Kompression und Zugfestigkeit. Es sollte die geringere Leistungsfähigkeit des grauen Gußeisens festgestellt werden, die sich bei Erhöhung des P-Gebaltes von 0,8 auf 1,2% zeigt. Die allgemeinen Schlußfolgerungen der Verss. sind: Wird ein hoher Widerstand gegen Druck verlangt, so kann eine billige Mischung mit niedrigem Siu. hohem P-Gchalt verwendet werden. Die wirklich physikal. Schwäche, die dem P zugeschrieben werden kann, ist der geringe Widerstand gegen Stoß. (Metall 1927. 181-82.)

R. Stumper, Der Werkstoff für Roststäbe. Vf. berichtet über Verss. mit verschiedenen Materialien als Roststäbe. Bei der Verzunderung spielt die Graphitverteilung in der Struktur eine große Rolle; dichte Legierungen bewährten sich am besten, weißes Roheisen besser als Grauguß, wobei jedoch die hohe Sprödigkeit des Hartgusses von Nachteil ist. (Arch. Wärmewirtsch. 8 [1927]. 335—36. Saarbrücken.) Lü.

Robert Scherer, Der Einfluß von Kobalt, Vanadin und Mangan auf einige Eigenschaften von Werkzeugstahl. Eutektoide C-Stähle mit steigenden Gehalten an Mn, V, V u. Si, Co, V u. Co wurden auf ihr Verh. beim Harten, ihre Harteempfindlichkeit, Volumenänderung beim Harten u. Schneidhaltigkeit untersucht. Gegen verschiedene Härtebedingungen (Überhitzung) erwiesen sich Co-legierte Stahle als besonders unempfindlich. Beim Co-Stahl sind auch die Volumenveranderung (Verziehen) beim Härten, sowie die Härteempfindlichkeit am geringsten. Bei V-legierten Stählen wurde ein Höchstwert der Schnittleistungen bei 0,3-0,7% V festgestellt. Bei Co-legierten Stählen erhöhte sich die Schnittleistung stark u. gleichmäßig mit steigendem Co-Gehalt. Mit Co u. V legierte Stable zeigten größte Unempfindlichkeit beim Harten neben geringer Volumenanderung, hoher Vielhartungszahl u. höchster Schnittleistung. (Arch. Eisenhüttenwesen 1 [1927]. 325-29. Stahlwerk Becker A.-G. Willich.)

H. Stager und H. Zschokke, Potentialmessungen an nichtrostenden Stahlen. Um die Ursache der Korrosionsbestandigkeit gewisser Stahle zu finden, führten Vff. mit einer Anzahl Cr., Ni-, Mo- u. W-haltiger Stahle Potentialmessungen aus. Die Passivierung der Cr-Stahle wird auf die Bldg, eines sehr tragen Oxydfilms zurück-Der Arbeit sind Gefügebilder u. Kurventafeln beigefügt. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1265-70. Baden.)

H. Reiniger, Die Vergütung von eindimensional verarbeiteten Konstruktionsstählen durch Korngleichrichtung. Vf. bespricht die Zustandsformen des Systems Fe-C bei n. Abkühlungsverlauf, die Einw. von Abschrecken u. Anlassen, das Zustandekommen der "Zeilentextur" durch mechan. Behandlung, die dadurch bedingten Eigg. u. ihre Beseitigung durch Ausglühen. (Auto-Technik 16 [1927]. Nr. 21. 9-13. Leipzig.) JUNG.

C. G. Fink und C. L. Mantell, Heutige Zinnerschmelzung und Versuche zur Reduktion mit Kohle. Physikalisch-chemische Untersuchungen zur Metallurgie des Zinns. I.

Beschreibung der neueren Erfolge zur Gewinnung von Sn aus Kassiterit SnO<sub>2</sub>, welche durch Red. mit C-haltigen Stoffen geschieht. Das so erhaltene Metall, welches noch andere Metalle infolge der hohen Reduktionstempp. enthält, wird durch Elektrolyse gereinigt. Verss. mit graphit. Koks u. Petroleumkoks ergaben, daß die Red. des SnO<sub>2</sub> bei 800° beginnt u. bei 900° unter Bldg. von Sn-Körnern auf dem SnO<sub>2</sub> rasch fortschreitet. Koks ist bedeutend wirksamer als Graphit. Die Red. durch C erfordert höllere Tempp. als die Red. durch Gase, da derselbe erst in gasformigen Zustand tibergeführt werden muß. (Engin. Mining Journ. 124 [1927]. 686—91.) ENSZLIN. Carl Frick, Über die Reaktionen zwischen Cuprosulfid und metallischem Blei,

Carl Frick, Ober die Reaktionen zwischen Cuprosulfid und metallischem Blei, Zinn und insbesondere Zink in den Schmelztemperaturen. Beim Zusammenschmelzen von Cu<sub>2</sub>S mit Zn, Sn oder Pb wird ein Teil des Cu frei, während die zugesetzte metall. Komponente teilweise vom S gebunden wird u. sich beim Erstarren in der Cu<sub>2</sub>S-Schicht als ZnS, SnS, bzw. PbS abscheidet. PbS u. SnS bilden mit Cu<sub>2</sub>S Eutektika, ZnS u. Cu<sub>2</sub>S nur ein mechan. Gemisch. — Der unter der Sulfidschicht befindliche Regulus besteht aus einer Legierung von Cu u. Zn bzw. Sn, während Cu u. Pb sich nicht legieren. (Metall u. Erz 24 [1927]. 465—72. Duisburg.)

Lüder.

A. W. Allen, Vorgeschichte des Cyanidprozesses. II. (Vgl. C. 1927. II. 2225.) Be-

A. W. Allen, Vorgeschichte des Cyanidprozesses. 11. (Vgl. C. 1927. II. 2225.) Beschreibung der ersten Anwendung der Cyanidlaugerei in Neu-Seeland, Südafrika u. in den Voreinigten Staaten. (Engin. Mining Journ. 124 [1927]. 528—32. 569—74.) ENSZLIN.

Otto Dahl, Über die Struktur und die Vergütbarkeit der Cu-reichen Cu-Mg- und Cu-Mg-Sn-Legierungen. Durch mkr. u. elektr. Unters, wird die Löslichkeit des Mg u. der Verb. Mg<sub>2</sub>Sn im festen Cu bestimmt. In beiden Legierungsreihen nimmt die Löslichkeit mit sinkender Temp. ab. Nach 3-std. Erhitzen auf 700° erweisen sich sämtliche Cu-Mg-Legierungen bis zu 2,5°/0 Mg-Gehalt nach dem Abschrecken als homogen. Die Löslichkeit der Verb. Mg<sub>2</sub>Sn in Cu geht von etwa 7°/0 bei der eutekt. Temp. (690°) auf etwa 1,3°/0 bei 400° zurück. Infolge der Löslichkeitsabnahme gelingt es durch Abschrecken von 650—700° u. nachfolgendes Anlassen auf 300—500° starke Vergütungseffekte zu erziehlen. Bei den Cu-Mg-Legierungen betragen die erreichbaren Härtesteigerungen etwa 60°/0, bei den Cu-Mg<sub>2</sub>Sn-Legierungen etwa 100°/0 der Anfangshärte. Die Leitfähigkeit steigt entsprechend der Ausscheidungstheorie durch die Vergütung stark an, u. zwar erfolgt ihr Anstieg bis zu etwa 30 Stdn. fast vollkommen parallel der Härte. Nach dieser Zeit ist der Höchstwert der Härte offensichtlich erreicht, die Leitfähigkeit steigt aber weiter an. Mkr. ist keine merkliche Veränderung des Gefüges der Legierungen durch die Vergütung festzustellen. Die Ätzmittel greifen nach der Vergütung stärker an. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 6 [1927].

N. Richard, Antike Überzüge auf Kupfer und Messing. Die Zuss. der Lsgg., die sich zur Herst. der verschiedenfarbigen Überzüge auf Cu u. Messing bewährt haben, werden angegeben. (Metal Ind. [New York] 25 [1927]. 422.)

WILKE.

Friedrich Körber, Die Streckgrenze in der Werkstoffprüfung. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 31 [1927]. 581—84. Düsseldorf, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch.)

C. Curry, Das spiralförmige Gußstück zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Gußeisen und Nichteisenmetallen. Die Fl. oder Fließqualitäten eines Metalles werden definiert als die Neigung einer Fl., unter einer gegebenen Bedingung die Form auszufüllen, die unter festgelegten Bedingungen hergestellt worden ist. Diese Eig. hängt von vielen Punkten ab, die einzeln betrachtet, nichts Genaues aussagen. Für den Gießer ist ein schnelles u. einfaches Mittel zur Feststellung dieser Eig. von großer Bedeutung. Es wird dann vorgeschlagen, das Metall in eine spiralförmige Form zu gießen, deren Lage, Abmessungen usw. bekannt gegeben werden. Es wurden mit dieser Untersuchungsmethode einige Verss. angestellt. Die Desoxydationsmittel Zn, Mn, Ni, P, Al, Mn u. Si erhöhten die Fließeigg. von Cu. Allerdings brechen die Gußstücke beim Herausnehmen bei Anwendung von Si, Mg, Al u. sogar Zn. Die besten Desoxydationsmittel wären Mn, P u. Ni, das letztere in Form von 50% Ni-Zn zugegeben, ergibt die besten Resultate. Auch einige Verss. mit Messing wurden angestellt. (Foundry 55 [1927]. 800—804. Ardennes, Frankreich.)

Erich Siebel, Zur Weiterentwicklung des Stauchversuchs. (Ztschr. techn. Physik 8 [1927]. 401—04. — C. 1927. II. 325.)

WILKE.

Franz Wever, Stauchstrukturen kubisch krystallisierender Metalle. Die von F. Körber (C. 1923. II. 596) im Anschluß an den Zugvers, gegebene Deutung läßt sich sinngemaß auf den Stauchvers, übertragen. Unabhängig von der Art des Arbeits-

vorganges sind stets dichtest belegte Netzebenen senkrecht zur Richtung des Materialflusses eingestellt; erst die Mannigfaltigkeit dieser Einstellung ist durch die Symmetrieeigg. der Fließrichtungen bestimmt. Beim Stauchvers, liegt die Richtung des Materialflusses in einer zur Stauchachse senkrechten Ebene; die Struktur ist dadurch bestimmt, daß gleichzeitig möglichst viele gleichwertige Netzebenen senkrechte Stellungen zur Ebene des Materialflusses einnehmen. (Ztschr. techn. Physik 8 [1927]. 404—07.) WI.

Franz Wever und Winfried Schmidt, Walzstruktur kubisch-flächenzentrierter Metalle. (Vgl. C. 1927. II. 627.) Die früher mitgeteilten Polfiguren der Walzstruktur sind als Zwischenstufen nicht vollkommener Verwalzung anzusprechen, bei der für (111) die Abtrennung des zentralen Bereichs noch nicht vollständig eingetreten ist. Bei (001) ist gleichzeitig die Intensitätsverteilung zwischen der [111]- u. der [112]-Lago zugunsten der ersteren verschoben. Die bisher beobachteten Unterschiede sind sicherlich auf den verschiedenen Walzgrad, Besonderheiten der Verwalzung, die absol. Blechstärke usw. zurückzuführen. (Ztschr. techn. Physik 8 [1927]. 398—400.) WILKE.

stärke usw. zurückzuführen. (Ztschr. techn. Physik 8 [1927]. 398—400.) WILKE. W. Zimm, Festigkeitsverbindungen in Kesselblechen mittels autogener und elektrischer Schweiβung. Es werden vom prakt. Standpunkte aus folgende Punkte behandelt: Anforderungen an Kesselschweißungen, Beschaffenheit der Rohschweiße, Maßnahmen zur Vergütung der Schweiße, die Übergangszone, Eigenart der autogenen u. elektr. Naht, Ableitung der Vorzüge der Schweißverf. aus der Gefügebldg. u. prakt. Prüfung u. Beurteilung von Kesselschweißungen. (Wārme 50 [1927]. 706—10. Hamburg.)

Georg Masing und Carl Haase, Zur Frage der umgekehrten Blockseigerung. II. (I. vgl. C. 1925. II. 1891.) Nach einer krit. Erörterung der bisher entwickelten Anschauungen über die Ursachen der umgekehrten Blockseigerung bei der Erstarrung von Legierungsschmelzen wird gezeigt, daß die Entmischungserscheinungen bei der schnellen Erstarrung im Kokillenguß u. bei der langsamen Erstarrung im trockenen Sandguß verschiedener Natur sind. Die letztere Erscheinung wird auf eine Gasentwaus der Schmelze zurückgeführt, während für die erstere die früher mitgeteilte Auffassung der Verff. aufrecht erhalten wird. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 6 [1927]. 211—21. Siemensstadt, Forschungslab.)

W. Zimm, Stand und Nutzen der Graugußschweißung. Vf. bespricht die Anforderungen, die in Gießereien an Graugußschweißungen gestellt werden u. beschreibt unter diesem Gesichtspunkte die verschiedenen Verff. an Hand von Gefügebildern. Als beste Arbeitsweise hat sich die elektr. Kaltschweißung mit legierten Sondergußelektroden erwiesen. (Gießerei-Ztg. 24 [1927]. 561—66. Hamburg.)

S. Wernick, Die neuesten Fortschritte in der Verchromung. Die neuesten Arbeiten, einschließlich der deutschen, werden besprochen. Einen breiteren Raum nehmen die neuesten Veröffentlichungen des amerikan. Bureau of Standards ein. (Metal Ind. [London] 31 [1927]. 291—93. 313—15. 345—46.)

WILKE.

Floyd T. Taylor, Das Elektroplattieren von Sicherheitsrasierapparaten. Das Elektroplattierungswerk der Gilette Safety Razor Company in Boston wird beschrieben. Der Artikel enthalt einige Teilansichten des Werkes. (Metal Ind. [New York] 25 [1927]. 405—08. Matawan [N. J.], Hauson-Van Winkle Company.)

WILKE.

A. F. Dufton und F. L. Brady, Korrosion von Kupferröhren. Kupfergegenstände werden durch einen Sn-Überzug vor Korrosion geschützt, kupferne Wasserröhren werden jedoch nicht durch Sn geschützt, weil das Sn im Rohr nicht glänzend bleibt u. im Verhältnis zum Cu elektropositiver wird. (Nature 120 [1927]. 367.)

E. JOSEPHY.

K. Taussig, Untersuchungen über die Einwirkung von Laugen und verschiedenen Salzen auf Eisen. Es wurden Angriffsverss. von Salzlsgg. verschiedener Konz. bei verschiedenen Drucken auf Fe durchgeführt, u. zwar mit NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Eine Einw. geringer bzw. üblicher Salzgehalte auf festes Fe fand nicht statt bis zu Drucken von 80 at. Dagegen wurden Stellen mit Haarrissen stark angegriffen. (Arch. Wärmewirtsch. 8 [1927]. 337—40. Gleiwitz.)

David Lawton Forrester, Globe, V. St. A., Vorrichtung für das Schaumschwimmterfahren. Innerhalb einer Kammer, welche einen in der Längsrichtung geneigten Boden besitzt, dessen Enden durch senkrechte u. dessen Seiten durch in der Querrichtung geneigte Wände begrenzt werden, von denen die letzteren sich in etwa <sup>2</sup>/<sub>3</sub> der Höhe der Kammer in senkrechter Richtung fortsetzen, befindet sieh eine unten zweckmäßig verjüngte, zweite, unten offene Kammer, welcher der mit einem Schaummittel vermischte Erzbrei u. durch eine Anzahl von senkrechten Röhren Luft zugeführt wird.

Der gebildete Schaum gelangt in die außere Kammer u. fließt über die senkrechten Fortsetzungen der geneigten Wande der äußeren Kammer in Sammelrinnen. (A. P. 1646 019 vom 29/7. 1925, ausg. 18/10. 1927.)

KUHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: Victor Engelhardt, Berlin-Charlottenburg), Entfernen von Chlorionen aus Erzlaugen oder ahnlichen Lözungen durch Ausfällung als AgCl, 1. dad. gek., daß die Chlorionen durch elektrolyt. Auflosung von Ag ausgefällt werden. — 2. dad. gek., daß die Stromstärke größer gewählt wird, als zur elektrolyt. Auflosung einer den vorhandenen Chlorionen aqui valenten Menge Ag nötig ist u. nach Ausfällung des Cl<sub>2</sub> als AgCl der Überschuß an in Lsg. gegangenem Ag kathod. ausgefällt wird. — Der Anodenverschleiß bei Verwendung von Bleianoden wird verringert. (D. R. P. 452 088 Kl. 40 c vom 1/1. 1926, ausg. 2/11. 1927.)

Patentaktiebolaget Gröndal-Ramén, Stockholm (Erfinder: G. Gröndal und E. Fornander), Reduktion von Erzen. Das zu reduzierende Erz wird durch einen wagerecht angeordneten, gedrehten oder oscillierenden Zylinder geleitet, welcher aus mehreren Röhren besteht, welche ungefähr in der Mitte des Zylinders durch einen Hohlraum getrennt sind. Aus diesem Zylinder gelangt das Erz in einen elektr. oder durch Gebläse beheizten Schmelzofen, dem gleichzeitig Kohle zugeführt wird. Das hier entstehende CO strömt dem durch den Zylinder geleiteten Erz entgegen, wärmt es vor u. reduziert es teilweise. (Schwd. P. 59 401 vom 13/12. 1923, ausg. 25/8. 1925.)

Ges. für Erzstaubbrikettierung G. m. b. H., Saarbrucken, Brikettieren von Hochofengichtstaub unter Verwendung von Salzen u. Säuren, dad. gek., daß dem zu verarbeitenden Gut fein verteiltes Aluminiumpulver zugesetzt wird. — Die Erzeugnisse besitzen eine Druckfestigkeit von etwa 200 kg je qem, der Abfall beträgt nur etwa 2—3°/0. (D. R. P. 451 930 Kl. 18 a vom 24/11. 1926, ausg. 31/10. 1927.) KÜHLING.

Samuel G. Allen, übert. von: Frank W. Davis, Milford, V. St. A., Hochofenbetrieb. (A. P. 1640 485 vom 4/10. 1924, ausg. 30/8. 1927. — C. 1927. II. 1616.) KÜIL.

A. V. Leggo, Melbourne, Röstofen. Der Röstofen besitzt mehrere übereinanderliegende Böden, welche das Gut im Gegenstrom zu den Röstgasen durchläuft u. eine dem Röstraum vorgeschaltete Kammer, in der die Temp., der Druck u. gegebenenfalls die chem. Zus. der Röstgase den jeweiligen Anforderungen angepaßt werden. (Schwd. P. 59 013 vom 1/2. 1922, ausg. 16/6. 1925.)

KÜHLING.

Joseph Warner, Marshville, Tennessee, Ferrophosphor. Man beschickt den Ofen mit einem Gemisch aus Ferrophosphor, Koks u. phosphathaltigem Material u. einem Metall (Fe), das nur in solcher Menge zugegeben wird, um als Flußmittel zu dienen. Das Metall verbindet sich mit vorhandener SiO<sub>2</sub>. (A. P. 1 646 268 vom 16/6. 1927, ausg. 18/10. 1927.)

Aktiebolaget Ferrolegeringar, Stockholm (Erfinder: B. M. S. Kalling und O. R. Drakenberg), Behandlung der Oberflache von Gegenstanden aus kohlenstoffarmen Ferrochrom. Die Gegenstande werden mit prakt. wasserfreien anorgan. Säuren, wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> oder Gemischen solcher Sauren, gegebenenfalls unter Zusatz von Säureanhydriden behandelt. (Schwd. P. 59 171 vom 12/3. 1924, ausg. 14/7. 1925.) KÜHL.

D. W. Berlin, Rasunda, Schweden, Ferrochrom und andere Eisenlegierungen. Aus dem zur Herst. der Legierungen bzw. Legierungsbestandteile erforderlichen Mischungen von Erz u. Kohle o. dgl. werden Elektroden geformt u. diese in ein geeignetes, mit Schlacke bedecktes Metallbad unter Stromzuleitung eingesenkt, wobei die Bldg. des oder der zu legierenden Metalle unter Red. der metallhaltigen Bestandteile erfolgt. (Schwd. P. 59 240 vom 26/7. 1922, ausg. 28/7. 1925.) KÜHLING.

teile erfolgt. (Schwd. P. 59 240 vom 26/7. 1922, ausg. 28/7. 1925.) KÜHLING. F. Krupp Akt.-Ges., Essen, Kohlenstoffarme Stähle. Zwecks Erhöhung ihrer Beständigkeit gegen Laugen, Kesselspeisew., Gase u. Dämpfe, wie NH<sub>3</sub>, werden die geschmolzenen Stähle so weit desoxydiert, als ohne Gefährdung ihrer Festigkeit beim anschließenden Altern möglich ist oder sie werden im festen Zustande von Tempp. oberhalb 650° abgeschreckt u. wieder auf Tempp. bis zu 750° erhitzt. (E. P. 276 615 vom 13/12. 1926, Auszug veröff. 19/10. 1927. Prior. 27/8. 1926.)

F. Walter Guibert, Detroit, V. St. A., Hitzebehandlung von Metallen, besonders

F. Walter Guibert, Detroit, V. St. A., Hitzebehandlung von Metallen, besonders Stahl. Die zu behandelnden Metalle werden in dichtschließende Behalter gebracht, diese evakuiert u. mittels Außenfeuerung oder elektr. erhitzt. Es wird die Bldg. von Oxydschichten auf den Oberflachen der Metalle vermieden. (A. P. 1 644 828 vom 24/10. 1925, ausg. 11/10. 1927.)

KÜHLING.

New Jersey Zinc Co., New York (Erfinder: F. G. Breyer, E. C. Gaskill und J. A. Singmaster), Zinkoxyd. (Schwed. P. 58 692 vom 26/5. 1922, ausg. 28/4. 1925. A. Prior. 27/5. 1921. — C. 1924. II. 2784.)

KAUSCH.

Grasselli Chemical Co., übert. von: Henry Howard, Cleveland, V. St. A., Reinigen von Cadmiumschwamm. Der bei der Reinigung roher Lsgg. von ZnSO<sub>4</sub> mittels metall. Zn erhaltene Schwamm wird mit einer Lsg. von NaOH gekocht, die Mischung gefiltert, der Rückstand gewaschen, in der eben ausreichenden Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gel., mit HNO<sub>3</sub> oxydiert u. mit CdO, Cd(OH)<sub>2</sub> oder CdCO<sub>3</sub> behandelt. Beim Kochen mit der Ätzalkalilsg, löst sich Zn, bei der Behandlung der oxydierten Lsg. mit CdO usw. fällt Fe. (A. P. 1644 431 vom 24/4. 1922, ausg. 4/10. 1927.)

KÜHLING.

J. B. Soellner Nachf. Reisszeugfabrik Akt.-Ges., übert. von: Willy Pieper, Nürnberg, Überziehen von Elektronmetall. (A. P. 1642 309 vom 22/5. 1924, ausg. 13/9. 1927. D. Prior. 4/7. 1923. — C. 1924. II. 2205.)

KUHLING.

Aladar Pacz, East Cleveland, V. St. A., Oberflüchenbehandlung von Aluminium oder aluminiumreichen Legierungen. (A. P. 1638 273 vom 10/2. 1926, ausg. 9/8. 1927. — C. 1927. I. 2604.)

KÜHLING.

General Motors Research Corp., übert. von: Harry M. Williams und Alfred L. Boegehold, Dayton, V. St. A., Legierungen. (A. PP. 1 642 348 vom 19/1. 1923 u. 1 642 349 vom 18/4. 1923, ausg. 13/9. 1927. — C. 1926. II. 2018.) KÜHLING.

Electro Metallurgical Co., West Virginia, übert. von: Michael G. Korsunsky (Corson), Jackson Heights, V. St. A., Legierungen. Ag wird in Sand-, Ton-, Graphito. dgl., aber nieht in Kohleformen unter einer, z. B. aus BaF<sub>2</sub> u. CaF<sub>2</sub> bestehenden Schutzdecke mit  $3-6^{\circ}/_{0}$  Si u. gegebenenfalls anderen Metallen, vorzugsweise Cd, Al, Zn, Sn oder Sb zusammengesehmolzen. Vor reinem Ag u. den bekannten Legierungen des Ag zeichnen sich die Erzeugnisse dadurch aus, daß sie sich in Atmosphären, welche H<sub>2</sub>S oder O<sub>2</sub> enthalten, nicht färben u. leichter bearbeitbar sind. (A. P. 1643 304 vom 16/5. 1924, ausg. 27/9. 1927.)

Charles A. Geatty, Elkridge, V. St. A., Legierung. 95 Teile Pb, 3 Teile Sb u. 2 Teile Cu werden zusammengeschmolzen u. in die Schmelze 5 Teile Schwefel gerührt. Die Legierung kann zu dünnen Bändern ausgewalzt werden, welche sich durch große Elastizität u. Festigkeit auszeichnen. (A. P. 1644 425 vom 14/4. 1925, ausg. 4/10. 1927.)

KÜHLING.

Aluminium Co. of America, übert. von Frank D. Shumaker, und J. J. Shumaker, Pittsburgh, V. St. A., Eisensilicium- und Aluminiumkupferlegierungen aus aluminiumhaltigen Erzen u. dgl. Bauxit, Ton, Alunit, Leuzit oder Aluminiumsilicat enthaltende Abfalle werden unter Zusatz von Koks, Flußmitteln, vorzugsweise MgO u. gegebenenfalls Fe oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im elektr. Ofen verschmolzen. Dabei sammelt sich am Boden des Ofens eine Fe, Si u. gegebenenfalls Ti enthaltende fl. Legierung, welche von Zeit zu Zeit abgelassen wird, die eisen- u. siliciumarme Schlacke wird mit Cu oder CuO vermischt u. bildet bei weiterer elektrotherm. Red. eine Aluminiumkupferlegierung. Der das Flußmittel u. geringe Mengen Al enthaltende Rückstand wird bei der Verarbeitung weiterer Rohstoffmengen verwendet. (A. P. 1 644 000 vom 7/3. 1923, ausg. 4/10. 1927.)

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, Galvanisieren. Beim Galvanisieren, besonders beim galvan. Verchromen, werden alle Teile der verwendeten Geräte, welche in Berührung mit dem Elektrolyten kommen, aus Al oder Aluminiumlegierungen hergestellt oder mit diesen überzogen. Bei Verchromungen können sie auch ständig oder zeitweilig mit dem positiven Pol einer Stromquelle verbunden werden, wobei sich auf ihnen ein Belag von Cr bildet, der die Widerstandsfähigkeit der Teile noch verstärkt. (E. P. 276 610 vom 16/10. 1926, ausg. 13/10. 1927. Prior. 28/8. 1926.)

Deutscher Ausschuß für technisches Schulwesen, Berlin, Gasschmelz-Schweißung. Gruppe 1, 2.
Berlin: Deutscher Ausschuß f. Techn. Schulwesen 1927. 8°. 1. (4 S.) M. —.30.

2. (6 S.) nn. M. —.40.

L. Descroix et S. Brull, Agenda Dunod 1928. Métallurgie. Coll. Agendas Dunod. Paris: Dunod 1927. (XXVIII, 400 S.) Rel. 17 fr.

William Guertler, Metallographie. Bd. 2, Tl. 2, Abschn. 7: Die thermische Leitfahigkeit von Alfred Schulze. Berlin. Lfg. 2. Berlin: Gebr. Borntraeger 1927. (XII, S. 149 bis 317) 40. nn. M. 12.40.

J. Roux-Brahic, Agenda Dunod 1928. Mines. Coll. Agendas Dunod. Paris: Dunod 1927. (XXVIII, 536 S.) Rel. 17 fr.

Victor Tafel, Lehrbuch der Metallhuttenkunde. Bd. 1. Leipzig: S. Hirzel 1927. 4°. 1. <Gold, Silber, Platin, Kupfer>. (XVI, 426 S.) nn. M. 25.—; Lw. nn. M. 27.—.

#### X. Farben; Färberei; Druckerei.

A. Wahl, Die Fortschritte in der Farbstoffindustrie. Vf. behandelt die Anwendung der Katalyse u. die Fortschritte in der Farbstoffabrikation. (Technique mod. 19 [1927]. 673—78. Saint-Denis.)

JUNG.

Georg Rudolph, Veränderung und Abmustern der Farben bei verschiedenem Licht. Hinweise für das Nachfarben u. Abmustern. Neben elektr. Licht kann man an Stelle von Tageslicht auch Moore-Licht gut verwenden. Prakt. ist, abwechselnd elektr. u. Moorelicht einzuschalten. (Kunstseide 9 [1927]. 561—65.) SÜVERN.

S. G. Barker, H. R. Hirst und G. C. Wardle, Die Bestimmung der farbenverändernden Kraft des Sonnenlichts im Laufe des Jahres. Die Aufstellung einer Lichtstärketabelle für das ganze Jahr ist erläutert, nach welcher sich die Belichtungszeit einer Probe in Stdn. Juni-Mittagssonne annähernd festlegen läßt. (Journ. Soc. Dyers Colourists 43 [1927]. 324—27.)

H. Wenzl, Zellstoffbleiche bei hoher Stoffdichte. (Vgl. E. Heuser u. R. S. Baker, C. 1927. U. 2011.) Steigerung der Stoffkonsistenz erhoht die Schwierigkeiten geeigneter Durchmischung u. Entlüftung. Die beim Thorneverf, benutzte Druckluft bietet keinen Ersatz für die beim Bleichholländer bestehende Dunstfläche, die durch den dieken Stoffbreisich pressenden Luftblasen stehen unter einem Überdruck, die Preßluft führt beträchtliche Wärmemengen ab. Eine Ersparnis an Cl<sub>2</sub> wird bezweifelt. Für die von Heuser u. Baker mitgeteilten Energieverbrauchsziffern müßte die Umtriebszeit angegeben werden. Das Thorneverf. verläuft wohl nur kontinuierlich, wenn ohne Bleichholländer gearbeitet wird. (Papierfabrikant 25 [1927]. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 686—87. Gretesch.)

A. St. Klein, Über das Thorne-Bleichverfahren. (Vgl. HEUSER u. BAKER, C. 1927. II. 2011.) Die Grundgedanken der Thorncanlagen haben bereits früher Anwendung gefunden, die nette Lsg. der techn. Einzelheiten ist anzuerkennen. Daß hohe Stoffdichte Cl.-Ersparnis mit sich bringt, ist unwahrscheinlich, dagegen kann das Auswaschen des vorgebleichten Stoffs zwischen der Vor- u. Nachbleiche bedeutende Ersparnis bringen. (Papierfabrikant 25 [1927]. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 687—88.)

Saburo Urano, Studien über Bleichmittel. VI. Über die thermische Zersetzung des Calciumhypochlorits. (V. vgl. C. 1927. II. 1503.) Die Zers. von Ca(ClO)<sub>2</sub> erfolgt nach den Gleichungen: Ca(ClO)<sub>2</sub> = Ca<sup>Cl</sup><sub>2</sub> + O<sub>2</sub>(1); 3 Ca(ClO)<sub>2</sub> = Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2 CaCl<sub>2</sub>(2); Ca(ClO)<sub>2</sub> + CaCl<sub>2</sub> = 2 CaO + 2 Cl<sub>2</sub>(3), von denen in Lsg. (1) + (2), in festem Zustand (+ etwas W.) hauptsächlich (1) + (2), teilweise auch (3) sich abspielen. Explosionen werden hervorgerufen durch den Initialprozeß (1) bei jäher Steigerung der Temp. über 150°. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 153—54.) HzG.

Karl Wagner, Der Griff an Textilgut. Die den Griff einer Ware beeinflussenden Faktoren werden besprochen. (Melliands Textilber. 8 [1927]. 868-70.) SUVERN.

H. Pomeranz, Kann die Menge der Flüssigkeit, die ein Gewebe während eines

H. Pomeranz, Kann die Menge der Flüssigkeit, die ein Gewebe während eines bestimmten Zeitabschnitts aufsaugt, ein Maßstab für Netzbarkeit sein? Zum Artikel von Seck und Lachmann. "Netzmittel". (Vgl. C. 1926. II. 2634.) Für die Technik ist wichtiger die Gleichmäßigkeit des Durchdringens der Fl. durch alle das Gewebe bildende Rohrchen, auch wenn diese Gleichmäßigkeit auf Kosten der Geschwindigkeit erlangt wird. Nur muß die innige Berührung der Fl. mit den oberen Rändern der Röhrchen augenblicklich erfolgen. (Melliand Textilber. 8 [1927]. 868.)

SÜVERN.

E. Gisiger, Zicol in der Spulerei. Stuhlware, die beim Spulen mit Zicol behandelt ist u. gebleicht oder gefärbt wird, bietet besondere Vorteile. Zicol laßt sich aus der Ware leicht herauswaschen, seine Anwendung ist einfach. (Melliands Textilber. 8 [1927]. 880.)

M. Bergmann, Mitteilung über eine Anwendung von Neomerpin N (Pott). Für die Entfernung schwer entfernbarer Schlichten, besonders solcher, welche mittels Leinöl hergestellt sind (Garnier-Finish) u. da, wo stark alkal. Bäder zum Entschlichten nicht verwendet werden dürfen wie bei Wolle, Seide oder Celanese, leistet Neomerpin N (Pott) gute Dienste. (Melliands Textilber. 8 [1927]. 874.)

G. F. New, Eine Versuchsgarnappretiermaschine und einige damit erhaltene Resultate. Vf. beschreibt eine Versuchsapp. zur Herst, von Appreturen u. ihre Verwendung für Flachsgarne. Weiter werden Verss, über den Einfluß der Veränderung in der Konz. der Stärke, der Dauer u. der Temp. des Kochens u. der Eigg, der verwendeten Stärke besprochen. Bis zu einer gewissen Temp.-Grenze, die bei den verschiedenen Stärken variiert u. unter 100° liegt, wurden keine großen Unterschiede in den Eigg, der durch Kochen bei verschiedenen Tempp. erzeugten Stärke gefunden. Die Dauer des Kochens scheint nur einen geringen Einfluß zwischen 1/4 u. 6 Stdn. zu haben. Bei den meisten Verss, wurde 1 Stde. bei 100° gekocht. Die Zugabe von Ölen u. Fetten scheint eine Herabsetzung der schützenden Wrkg. der Stärke zu bewirken, während die Zugabe von Glycerin diese erhoht. (Journ. Textile Inst. 18 [1927]. T. 303—10.) BRAUNS.

B. Scheifele, Die Beziehungen zwischen Pigment und Bindemittel. Das Füllvolumen eines Pulvers setzt sich zusammen aus dem Eigenvolumen der Teilehen u. dem dazwischen verbleibenden Porenvolumen. Bei kub. Packung der gleichgroß kugelig angenommenen Teilehen ist das Porenvol. — dem Eigenvol. der Teilehen, bei tetraedr. Packung = ½ des Eigenvol. Unter der Annahme, daß in der Farbpaste beide Packungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit eintreten, müßte die zur Gewinnung einer Paste erforderliche Menge Bindemittel, die Verbrauchszahl, bei 65—68 Vol.-½ liegen, was auch mit prakt. Beobachtungen übereinstimmt. Abweichungen bei einzelnen Pigmenten sind auf Zusammenballungen u. Grenzflächenspannungen zurückzuführen. Die Größe der Farbkörperteilchen ist weniger für den Aufbau einer Farbpaste, als für die Beurteilung der Deckkraft u. Ausgiebigkeit einer Anstrichfarbe von Bedeutung. Die Deckkraft ist eine komplizierte Funktion der Korngröße mit einem Maximalwert bei einer bestimmten Partikelgröße. Die Oberflächendichtigkeit eines Farbfilms ist umgekehrt proportional der Teilchengröße des darin enthaltenen Pigmentes; bei abnehmender Teilchengröße wird jedoch infolge Vergrößerung der Berührungsfläche zwischen Bindemittel u. Farbkörper die innere Kohäsion des Farbfilms erhöht. Die Ausgiebigkeit von Anstrichfarben wächst mit zunehmender Kornfeinheit des Farbkörpers. Hinweis auf die Bedeutung der Konglomeratbildung, der Härte der Pigmentteilehen u. der chem. Beziehungen zwischen Bindemittel u. Pigment für die Farbenbereitung. (Farbe u. Lack 1927. 484—85. 495.) König.

Johs. Scheiber, Über Sparanstriche. Die gegen die Sparanstriche, die Mitverwendung lyophiler Kolleide erhobenen Bedenken werden besprochen. Ein Übermaß an Quellkörpern kann Nachteile haben. Die Haltbarkeit des Gesamtanstrichs wird wesentlich durch den Bindemittelgehalt des Grundauftrages bestimmt. Bei den auch heute noch als brauchbar angeschenen Pb-Farben hat man unbewußt das gleiche Prinzip angewandt, welches heute bewußt der Spartechnik zugrunde liegt, da die gebildeten Pb-Seifen porenverstopfend wirken. Eine reine Zn-Farbe zeigt diese Erscheinung nicht. (Farbe u. Lack 1927. 540—42. Leipzig.)

Isabel H. Hadfield, Lichtquellen für die Prüfung der Echtheit von Farbstoffen. Die physikal. Eigg. der verschiedenen Lichtquellen werden besprochen. (Journ. Textile Inst. 18 [1927]. T 527—58.)

Société Alsacienne de Produits Chimiques, Paris, Herstellung nicht fürbender Thioderivate von Phenolen. Zu dem Ref. nach E. P. 215 012 u. F. P. 577 653; C. 1925. II. 771 ist folgendes nachzutragen: Zur Herst. einer Bevalsg. beim Färben von Kunstseide mit bas. Farbstoffen läßt man z. B. das sulfidierte Phenol in sd. wss. NaOH, gibt zu der Lsg. eine h. wss. Na-Phosphatlsg. hinzu u. verd. das Ganze mit W. Mit dieser Lsg. behandelt man während 1 Stde. bei 50—60° Kunstseide, wäscht dann mit k. W. aus u. färbt mit einem beliebigen bas. Farbstoff unter Zusatz von 2—3°/<sub>0</sub> CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H zu dem Färbebade. Die Faser wird hierbei in kräftigen Tönen angefärbt u. besitzt ein glänzendes Aussehen, während mit Tannin gebeizte Kunstseide durch bas. Farbstoffe nur schwierig angefärbt wird. (Schwz. P. 113 152 vom 7/10. 1924, ausg. 16/12. 1925. F. Prior. 3/11. 1923.)

I. R. Geigy, A.-G., übert. von: Karl Lüttin, Basel, Schweiz, Farbstofflösung. (A. P. 1635 628 vom 26/6. 1922, ausg. 12/7. 1927. D. Prior. 29/7. 1921. — C. 1922. IV. 1087.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Karl Jellinek und Wilhelm Christ, Offenbach a. M., Erzeugung von Eisfarben auf Baumwolle.(A. P. 1638 121 vom 15/1. 1925, ausg. 9/8. 1927. D. Prior. 25/2. 1924. — C. 1925. II. 857 [E. P. 230029].)

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: William Cotton, Höchst a. M., Echte Buntätzen auf echtem Grund. (A. P. 1 638 475 vom 16/1. 1926, ausg. 9/8. 1927. D. Prior. 19/1. 1925. — C. 1926. II. 650.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Gustav Petzold und Heinrich Rittner, Offenbach a. M., Erzeugung von Mischtönen auf der pflanzlichen Faser. (A. P. 1 640 802 vom 15/12. 1924, ausg. 30/8. 1927. D. Prior. 29/1. 1924. — C. 1925. II. 241.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Gustav Petzold und Heinrich Rittner, Offenbach a. M., Deutschland, Erzeugung von Mischtonen aus Azofarbstoffen und Küpenfarbstoffen auf der pflanzlichen Faser. (A. P. 1 640 803 vom 15/12. 1924, ausg. 30/8. 1927. D. Prior. vom 1/2. 1924. — C. 1925. II. 241.) Franz.

Henry Dreyfus, England, Färben und Bedrucken von Celluloseestern. (F. P. 627 427 vom 27/12. 1926, ausg. 4/10. 1927. E. Prior. 20/1. 1926. — C. 1927. II. 1205 [E. P. 269960].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Oskar Kaltwasser, Berlin, und Hermann Kirchhoff, Dessau, Anh., Deutschland, Fürben von Pelzen, Haaren, Federn usw. (A. P. 1 643 246 vom 9/8. 1926, ausg. 20/9. 1927. D. Prior. 10/7. 1925. — C. 1927. IL 331 [F. P. 618723].) FRANZ.

Blumann Rare Earths Chemical Co., Delaware, übert. von: Joseph Blumenfeld, London, Farbstoffe. (A. P. 1 639 423 vom 22/4. 1926, ausg. 16/8. 1927. E. Prior. 22/4. 1925. — C. 1927. I. 186 [E. P. 256 302].)

KÜHLING.

Durand & Huguenin, S. A., Basel, Schweiz, übert. von: Arthur Wolfram, Höchst a. M., Küpenfarbstoffderivate. (A. P. 1 639 206 vom 11/3. 1927, ausg. 16/8.

1927. D. Prior. 17/3. 1926. — C. 1927. II. 339 [E. P. 267952].)

Charles Henri Marschalk, Paris, Frankreich, Schwarze Schwefelfarbstoffe. (A. P. 1641 182 vom 11/3. 1924, ausg. 6/9. 1927. F. Prior. 16/3. 1923. — C. 1924. II. 2427.)

Th. Goldschmidt A.-G., Essen, Anstrichfarben. Man verreibt hochdisperse Pb-Oxyde mit Ol. (Schwz. P. 121 816 vom 1/3, 1926, ausg. 1/8, 1927. D. Priorr. 2/3. u. 13/3. 1925.) KAUSCH.

Zahner & Schiess & Co., St. Gallen, Schweiz, übert. von: Subox Akt. Ges. Electro-Chemische Fabrik, Metall- & Hüttenprodukte, Zürich. Metallanstrichmittel, bestehend aus fein verteiltem Pb-Pulver, einem Bindemittel (Leinol) u. einem oder mehreren Stoffen, die wie Sb, Bi, Oxydation des Pb-Pulvers verhindern (Al, Cd, Mn, Sn, Zn, Mg u. dgĺ.). (E. P. 276 643 vom 2/8. 1927, Auszug veröff. 19/10. 1927. Prior. 30/8. 1926.)

Paul Ruggli, Die Geschichte der Färberei. Basel 1927: E. Birkhauser & Cie. lt. Mit teilg.: Basel: Georg & Co. (S. 261—304) 8º. Aus Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel. Bd. 38. Fr. nn. M. 2.—.

#### XI. Harze; Lacke; Firnis.

C. Plonait, Versuche mit verschiedenen Sorten Pollopas (P. A, P.O, P. FF, P. 6 F.) An mehreren Sorten dieses organ. Glasersatzstoffes wurde festgestellt, daß sie das Glas nicht ersetzen können, da sie bis auf Pollopas 6 F wenig W.-bestandig u. formbeständig sind. Alle Sorten enthalten Schmutz u. Bläschen. Die Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht u. die Lichtbrechnung sind gering. Günstig sind die geringe D., die Bruchfestigkeit, Bearbeitbarkeit u. Splitterfreiheit. (Glastechn. Ber. 5 [1927]. 354-60.) SALMANG.

B. Scheifele, Etwas über die Rolle der Lösungs- und Verdunnungsmittel in Lacken. Beim Lösen tritt Quellung u. Dispersion ein, die dabei auftretenden Krafte sind wahrscheinlich chem. u. physikal. Natur. Die Struktur der Lacke ist durch die Teilchengröße allein noch nicht charakterisiert, die Kolloidteilchen sind von Lösungsmittelhüllen umgeben u. die Größe dieser Hüllen ist vor allem für den Viscositätsgrad maßgebend. Das Dispersitätsgleichgewicht wird erst in verhältnismäßig langer Zeit erreicht. Lacke werden als niedrig viscose, fließfähige Gallerten bezeichnet, in denen sich die disperse Phase u. das Dispersionsmittel gegenseitig durchdringen u. dabei die disperse Phase einen gewissen Zusammenhang bewahrt. Die Filmbldg. wird als Entsolvatisierung eines Gels bezeichnet. Dampfdruck u. Verdampfungswarme bzw. Verdunstungsgeschwindigkeit des Losungsm. bedingt die Geschwindigkeit, mit der sich die disperse Phase dichter u. dichter zusammenlagert, auch die Lösefahigkeit ist von Einfluß u. die Oberflachenspannung der Lackleg. Sie bildet die Adsorptionsschichten aus. (Farben-Ztg. 33 [1927]. 207—09.)

Maurice Deschiens, Über einige Acetylcelluloselacke für Metalle. Rezepte u. Anwendungsvorschriften für farblose u. für farbige Metallüberzüge auf Grundlage von Acetylcelluloselsgg., von denen die des Triacetats auch isolicrende Eigg. haben. (Chim. et Ind. 17 [1927]. Sonder-Nr. 479—82.)

A. Bresser, Die Herstellung von Kollodiumwolle für Nitrocelluloselacke. Das Nitrieren des Zellstoffs, weiter das Stabilisieren u. Bleichen der Nitrocellulose ist beschrieben. (Farbe u. Lack 1927. 547. Berlin.)

Otto Merz, Alterung von Nitrocelluloselackfilmen und Stabilität der Nitrocellulose. Die zur künstlichen Alterung verwendete höhere Temp. bringt Verhältnisse, die bei Nitrocelluloselackfilmen bedeutend mehr von den Beanspruchungen der Praxis abweichen als bei Ölfilmen, da bei höherer Temp. eine teilweise Zers. der Nitrocellulose eintritt. Die verschiedenen Stabilitätsprüfungen werden besprochen. Bei Prüfungsmethoden von Anstrichstoffen dürften selbst bei gehäufter u. gesteigerter Einw. keinesfalls die Grenzen überschritten werden, denen Filme in der Praxis selbst bei jahrelangem Gebrauch nicht ausgesetzt sind. Bei zu scharfer Stabilitätsbeanspruchung der Nitrocellulose durch höhere Tempp. kann im Nitrocelluloselackfilm nach der Alterung die Veränderung der Nitrocellulose soweit fortgeschritten sein, daß eine Identität mit der Nitrocellulose im Film der Praxis nicht mehr besteht, was dazu führen kann, Stoffe zu verwerfen, die für die Praxis noch durchaus brauchbar sind. (Farben-Ztg. 33 [1927].

André Gérard, Die Analyse der Farben und Lacke. Übersicht über die wichtigsten Methoden des In- u. Auslandes, von denen insbesondere denen des Burcau of Standards, Washington, hohe prakt. Bedeutung zukommt. (Chim. et Ind. 17 [1927]. Sonder-Nr. 464—69. Paris.)

B. Tütunnikow, Über die Analyse der Firnisse. Vf. bemängelt die bisherigen Prüfungsmethoden für Firnisse, die gowisse innezuhaltende Grenzen für Jodzahl, D. u. Trocknungszeit vorschreiben, da es moglich ist, durch geeignete Behandlung gemischten Firnissen die vorgeschriebenen Eigg. von Leinölfirnis zu geben. Z. B. bleibt ein Firnis, da aus einem mit Luft geblasenen Gemisch von 70% Leinöl u. 30% Sonnenblumenöl hergestellt ist, noch innerhalb der für reinen Leinölfirnis vorgeschriebenen Grenzen. Vf. untersucht daher, ob sich die von EIBNER für trocknende Ole empfohlenen Prüfmethoden auch auf Firnisse anwenden lassen. Die "Thermoprobe", die darin besteht, daß ein trockener Firnisfilm in Capillaren erhitzt wird, wobei der F. bzw. Zers.-Punkt beobachtet wird, ist sehr empfindlich, indem Beimengungen von 5% anderen Firnisses den F. von (in reinem Zustand unschmelzbarem) Leinölfirnisfilm auf 135—140° herabsetzen. Die zweite von Eibner angegebene Probe, die Prüfung der Ä.-Löslichkeit des Ölfilms, erwies sich für Firnisse als ungeeignet, da selbst Zusätze von 20-30% anderer Firnisse zu Leinölfirnis nicht erkennbar waren. Die dritte Probe, die sogenannte "Überstrichprobe", die darauf beruht, daß mit einer feinkörnigen Farbe angerührte Leinölanstriche auf Mennigegrund zusammenhängende Schichten bilden, während andere Öle beim Trocknen reißen, ergab bei ihrer Anwendung auf Firnisse, daß nicht nur Gemische von Leinölfirnis mit anderen, sondern auch reine Nichtleinölfirnisse gut zusammenhängende, rißfreie Filme geben, so daß auch daran eine etwaige Mischung nicht festgestellt werden kann. Über diese Erscheinung sind weitere Verss, noch im Gange. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1927. Nr. 1. 17-20. Charkow.)

K. Würth, Die Viscosität der Druckfirnisse, ihr Wesen, ihre Wirkung und ihre Bestimmung. Über die physikal. u. chem. Ursachen der Viscosität u. der Fadenbildung von Firnissen ist man nicht völlig unterrichtet, weil vor allem das Leinöl selbst chem. noch nicht so durchforscht ist, um sicher die vorwiegend an den genannten Eigg. beteiligten Bestandteile angeben zu können. Über den Polymerisationsprozeß selbst, ferner über die Bldg. fester oder flüssiger Polymerisationsprodd., endlich über die Frage der katalyt. Rkk. beim Leinölkochen weiß man noch nichts Genaues. Auch ist die Kenntnis vom Verh. der Körperfarben zu den Bindemitteln noch gering. Zum Schluß werden die Best. der Viscosität u. einige der dazu nötigen App. beschrieben. (Farben-Ztg. 33 [1927]. 269—72.)

John J. Kessler, St. Louis, Missouri, V. St. A., Harten von porösen Gegenständen. Man tränkt Holz, Zemeut, Gips, Papier mit einem fl. Gemisch von einem natürlichen Harz, wie Kolophonium, Kopale usw. mit Phenolen u. Aldehyden, wie Hexamethylentetramin, polymerisierten Formaldehyd usw. Die Gegenstände werden dann auf 120 bis 200° erhitzt, wobei die Kondensation des Phenols mit dem Formaldehyd erfolgt. (A. P. 1613894 vom 24/8. 1925, ausg. 11/1. 1927.)

William Tod, jr. & Co. (1923) Ltd., Polton, Midlothian, Schottland, Gegenstunde aus Phenolformaldehydkondensationsprodukten und Cellulose. (Holl. P. 16 542 vom 14/5. 1924, ausg. 15/7. 1927. E. Prior. 15/5. 1923. — C. 1926. II. 113 [E. P. 218793].) Fr.

William Tod jr. & Co. (1923), Ltd., Polton, Schottland, Phenolformaldehydkondensationsprodukte. (N. P. 41 228 vom 13/5. 1924, ausg. 14/4. 1925. — C. 1926. II. 113 [E. P. 218793].)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Walter Kropp, Elberfeld), Darstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus aromatischen Aminen und Crotonaldehyd. Zu dem Ref. nach E. P. 270 433 u. F. P. 612 758; C. 1927. II. 984 ist nachzutragen, daß das Kondensationsprod. aus Crotonaldehyd u. β-Naphthylamin ein in Bzl., Aceton u. Leinöl ll., nach vorherigem Erweichen bei ca. 70° schm. Harz ist. — Das Harz aus Crotonaldehyd u. α-Naphthylamin von ähnlichen Loslichkeitseigg, ist rötlichgelb getärbt. Die Harze aus Crotonaldehyd u. Anilin, F. 83°, bzw. o-Toluidin sind unl. in W., l. in Ä., Bzl., Essigester, Solventnaphtha, Terpentinöl u. Leinöl. (D. R. P. 451 734 Kl. 12 q vom 15/5. 1925, ausg. 28/10. 1927.) Schottl.

#### XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

United Shoe Machinery Corp., Paterson, New Jersey, übert. von: Herbert W. Kelley, Winchester, und William D. Wolfe, Newton, Massachusetts, V. St. A., Behandeln von Kautschukmilchsaft. NH<sub>3</sub> enthaltender Kautschukmilchsaft wird mit Borsaure u. einer organ. Polyoxyverb., wie Glycerin, Zucker usw. versetzt; hierdurch wird der NH<sub>3</sub>-Geruch beseitigt u. die Viscosität erhöht, das Prod. soll als Klebmittel in der Schuhindustrie verwendet werden. (A. P. 1644730 vom 16/3. 1925, ausg. 11/10. 1927.)

William Burton Wescott, Dover, Massachusetts, V. St. A., Gewinnung von Kautschuk aus Kautschukmilchsaft. Man konzentriert Kautschukmilch in der Schleuder, wäscht mit NH<sub>3</sub>-enthaltendem W. u. trocknet durch Zerstäuben. (A. P. 1 630 411 vom 27/6. 1925, ausg. 31/5. 1927.)

St. Helens Cable & Rubber Co., Ltd., Slough, und C. H. Harrison, Taplow, Buckinghamshire, Formen von Kautschuk. Man preßt in Kreppkautschuksohlen ein in einem Rahmen gespanntes erwärmtes Metalldrahtnetz u. entfernt das Drahtnetz nach dem Erkalten, man kann auch die Kreppsohle vorsichtig mit warmem W. erwärmen u. den Rahmen k. einpressen; man kann die Kreppsohlen unvulkanisiert lassen oder an der einen Seite nach dem Peachey-Verf. vulkanisieren, die Stellen, die nicht vulkanisiert werden sollen, werden durch Überziehen mit Leim, Casein usw. geschützt. Man kann hiernach auch Kautschukmatten mit einer rauhen Oberfläche versehen. (E. P. 276 763 vom 17/6. 1926, ausg. 29/9. 1927.)

Hevea Corp., übert. von: Chauncey C. Loomis, Yonkers, und Horace E. Stump, Brooklyn, New York, Herstellung von geformten Gegenständen aus Kautschukmilchsaft. Man suspendiert die Füllstoffe, wie Sägemehl, ZnO, in W., gibt den zur Vulkanisation nötigen Schwefel u. erforderlichenfalls einen Vulkanisationsbeschleuniger zu. Zu dieser Suspension gibt man Kautschukmilch u. versetzt dann allmählich unter Rühren mit einem Koagulationsmittel. Nach dem Absitzen entfernt man das W., trocknet bei niedriger Temp., formt u. erwärmt unter Druck. (A. P. 1634 293 vom 22/8. 1923, ausg. 5/7. 1927.)

Norwalk Tire & Rubber Co., Norwalk, V. St. A., Vulkanisieren von Kautschuk. (Holl. P. 16 969 vom 26/4. 1923, ausg. 15/9. 1927. A. Prior. 26/4. 1922. — C. 1923. IV. 607.)

Syndicat Franco-Neerlandais, Paris, Regenerieren von Kautschuk. Man behandelt gewebehaltigen Altkautschuk mit den bei der Dest. von Abfallkautschuk entstehenden Ölen, hierauf das Gewebe zur Polymerisation des Öles mit HCl, wäscht mit W. u. entfernt den Kautschuk vom Gewebe. (E. P. 276 626 vom 16/6. 1927, Auszug veröff. 19/10. 1927. Prior. 25/8. 1926.)

Dunlop Rubber Co., Ltd., London, A. Lakeman und F. C. Macabe, Erdington, Birmingham, Überziehen von Metalloberflächen mit Kautschuk. Man verwendet Kautschukmischungen, die etwa 75% Abfalle von Kautschukreifen enthalten. Man vermischt z. B. 28 Teile zerkleinerte gebrauchte Radluftreifen, 29 Teile Kautschuk, 28 Teile zerkleinerter Vollreifenabfall, 10 Teile Schwefel, 2 Teile Mineralöl, 2 Teile braunen Faktis, 1 Teil Stearinsaure. Die Metallfläche wird zunachst gereinigt, dann mit einer Mischung aus 10 Teilen Kautschuk, 2 Teilen Harz, 10 Teilen Bleiglätte, 10 Teilen Kalk, 24 Teilen Kreide, 34 Teilen Schwefel, 10 Teilen MgCO<sub>3</sub> überzogen, hierauf bringt man die Kautschukmischung auf u. vulkanisiert unter Druck. (E. P. 276 705 vom 29/4. 1926, ausg. 29/9. 1927.)

Hercules Powder Co., Wilmington, Delaware, übert. von: L. T. Smith, Kenvil, New Jersey, V. St. A., Wiedergewinnen von Kautschuk. Man erwarmt Altkautschuk oder Kautschukabfälle mit einem Terpenderiv., Kp. 160—200°, D. 0,86, u. trennt von dem Gewebe, das nochmals mit dem Lösungsm. behandelt werden kann; das Lösungsm. wird nach dem Abdestillieren vom Kautschuk durch Behandeln mit NaOH vom Schwefel befreit. Man erhält das Lösungsm. aus der bei der Holzdestillation bei 160—200° übergehenden Fraktion, die hauptsächlich aus Dipenten, Pinen, Terpinen, Terpinelen usw. besteht. Man kann auch Kienöl verwenden, das mit Fullererde, I oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt worden ist. (E. P. 274 797 vom 25/9. 1926, Auszug veröff. 14/9. 1927. Prior. 20/7. 1926.),

Thermatomic Carbon Co., Pittsburgh, übert. von: Roy H. Uhlinger, Mount Lebanon Township, Allegheny, County, Pennsylvania, V. St. A., Kautschukmischungen. Als Füllmittel für Kautschukmischungen verwendet man ein nach den Verff. der A. PP. 1478730 u. 1520115 herstellbaren Ruß. (A. P. 1638 421 vom 8/8. 1925, ausg. 9/8. 1927.)

Skandinaviska Gummiaktiebolaget, Viskafors (Erfinder: G. Håkanson), Hart-kautschukmassen. (Schwed. P. 58 428 vom 29/11. 1922, ausg. 10/3. 1925. — C. 1925. II. 245.)

# XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Jules Zamaron, Über den Einfluß des Engerlings auf die Entwicklung der Rübe. Vf. berichtet über die Ergebnisse seiner Unterss. über die außerst starken Schädigungen, die der Engerling (ver blanc, mulot, Larve des Maikāfers), auf die Entw. der Zuckerrübe ausübt. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 44 [1927]. 437—40.) RÜHLE.

von Morgenstern, Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und ihre Verwendungsmöglichkeit in der Zuckerindustrie. Besprechung ihrer Bedeutung für die Ausfällung der Kolloide aus Zuckersäften bei Gelegenheit eines Vortrages. (Dtsch. Zuckerind. 52 [1927]. 1145—46.)

J. Dědek und B. Tůmová, Die Schichtenadsorption des Dicksaftes. Es sollten die für den Dicksaft angewendeten akt. Kohlensorten in ihrer Wrkg. ausprobiert werden. Die Anstellung der Verss. u. ihre Ergebnisse werden erörtert. (Listy Cukrovarnické 46. 1; Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52 [1927]. 65—75.) RÜHLE.

Josef Vašatko, Die gleichzeitige Adsorption von Saccharose und Zuckerfarbstoffen durch Adsorptionskohle. Auf Grund der Arbeit des Vf. über die Adsorption der Saccharose (C. 1927. II. 2478) wurde an die Unters. der Adsorption von Saccharose und Zuckerfarbstoffen (colorimetr. gemessen) gegangen. Es zeigte sich, daß der Saccharose, die in Lsg. vorhanden ist, eine sehr große Bedeutung für die Entfarbung der Zuckersäfte im Fabrikbetriebe zukommt; ihre Ggw. schwächt die Entfarbungsfähigkeit der Kohle. Die teilweise Erhöhung der Saccharoseadsorption in Ggw. von Farbstoffen wird von einer erhöhten Fähigkeit der Kohle, aus diesen Lsgg. mehr W. aufzunehmen, begleitet (Filtration von Zuckersäften mittels Kohle). Mit steigender Temp. wächst die Farbstoffadsorption, die mit einem Abfalle der Kohlenimbibition verbunden ist (irreversible Adsorption). Sämtliche Reinigungsvorgange verlaufen in Zuckerlsgg. um so schneller u. günstiger, je verdünnter diese Lsgg. sind, oder je weniger Saccharose sie enthalten. (Listy Cukrovarnické 45. 499; Ztschr. Zuckerind. Echoslovak. Rep. 52 [1927]. 45—52.)

H. Claassen, Stoffwechselvorgange und Stoffbilanz bei der Vergärung der Melasse nach dem Lufthefeverfahren. Bei diesem Verf. hat die Lüftung den Zweck, den Hefezellen eine starke Bewegung zu geben u. eine starke Wrkg. des O<sub>2</sub> u. schnelle Entfernung der CO<sub>2</sub> hervorzurufen. Hierdurch wird die Ernahrung der Hefezellen, sowie

deren Vermehrung u. Wachstum gefördert, aber die Stoffwechselvorgänge u. die Eigg. u. die Beschaffenheit der Hefe sind andere als bei der üblichen Vergärung ohne Luftzutritt. So verwendet die Hefe bei Luftzutritt einen erheblichen Teil des Zuckers zur Bldg, der eigenen Körpermasse u. vermag selbst den aus dem Zucker entstandenen A. zum Teil zu verarbeiten. Um den Einblick in diese Vorgange zu vergrößern, hat Vf. eine Anzahl Verss. u. Beobachtungen teils im großen Betriebe, teils mit einem kleinen Versuchsapp. angestellt, worüber berichtet wird. Die Verss. beziehen sich auf die Best. der Alkoholverluste bei der Lüftung, auf die Inversion des Zuckers während der Vorbereitung der Melasse u. der Lüftung der Würze, auf die Einw. der Starke der Belüftung, auf die Ausbeute u. Beschaffenheit der Hefe, auf den Nachweis der bei der Garung u. Lüftung auftretenden Veränderungen nach Art u. Menge, u. auf die Aufstellung einer Stoffbilanz. Auf die Ausführung der Verss. im einzelnen u. deren Ergebnisse kann hier nicht eingegangen werden. Auf die aus den Verss, abgeleitete Übersicht zur Berechnung der Verdunstung des A. aus Würzen mit verschiedenem Gehalte an A. u. bei verschiedenen Tempp. je cbm durchgeleiteter Luft u. je Stde. wird verwiesen. Die invertierende Wrkg. der Hefe wird durch die Belüftung stark erhöht. Die Ausbeute an Hefe wächst mit der Stärke der Belüftung bis zu einem Punkte, von dem ab sie dann gleich bleibt. Die Hefe ist um so N-armer, je starker die Belüftung ist. Die Garkraft der Hefe nimmt mit zunehmender Belüftung ab, woran auch der Zusatz von NH, -Salzen nichts ändert. Im Laufe der Garung nimmt die Hefe, besonders beim Ausreifen zum Schlusse, an Na-Gch. u. an Garkraft ab; diese bleibt aber immer so hoch, daß der Trieb voll befriedigt. - Der im großen Betriebe durchgeführte Vers. über die Stoffbilanz u. den Stoffwechsel bei der Vergarung unter Luftzufuhr ergab: Der Invertzucker ist nach 4 Stdn. am Schlusse des Ablauterns zu 40% vergoren, nach 8 Stdn. fast ganz. Solange noch Invertzucker vorhanden ist u. vergärt, bleibt der Geh. an A. bezogen auf die vergorene Menge des Invertzuckers etwa gleich; nach der völligen Vergarung des Zuckers nimmt der Geh. an A. erheblich ab (nicht eingerechnet der Verlust infolge Verdunstung), es werden also von diesem Zeitpunkte ab von der Hefe erhebliche Mengen A. aufgenommen u. verarbeitet. Auch von dem Zucker wird bis zur Beendigung des Ablauterns ein Teil nicht in A. u. CO, verwandelt, sondern zum Aufbau der Hefe benutzt. Nach der Garung sind mehr organ. Nichtzuekerstoffe vorhanden als in den eingeführten Rohstoffen vorhanden waren. Dieser Zuwachs kann nur aus dem Zucker kommen u. in der Hauptsache auch nur der Zuwachs an organ. Nichteiweißstoffen in der Hefe sein. Ein Teil der organ. Nichtzuckerstoffe kann auch aus den Nichtzuckerstoffen der Melasse stammen, im Austausch gegen nichtflüchtige, aus dem Zucker entstandene Stoffwechselprodd. der Hefe. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1927. 607-22.) RUHLE.

W. Windisch, P. Kolbach und H. Ruckdeschel, Über die Bildung von Milchsäure aus Zucker durch Einwirkung von Alkalien. Vff. beschäftigen sich mit der Spaltung von Hexosen in Milchsaure auf chem. Wege durch Einw, von Alkalien unter Ausschluß von Oxydationsmitteln; insbesondere ist es Zweck der Arbeit, die Fragen nach der Kinetik der Milcheäurebildung, die eingehend noch nicht geprüft worden sind, planmäßig durchzuarbeiten; es war dabei zu erwarten, daß sich wichtige Einblieke in den Mechanismus der Zuckerspaltung ergeben wurden. Die Arbeit, die sich der Wiedergabe in einem kurzen Referate entzicht, behandelt die Methodik der Milchsaurebest., die Rk. zwischen Invertzucker u. Alkalien (Einw. der Temp., der Konz. des Alkalis u. des Zuckers auf die Milchsaurebildung, sowie die Einw. verschiedener Alkaliarten darauf, u. ferner von konz. NaOH u. Ba(OH)2 bei hohen Tempp.); die Rk. zwischen Glucose u. Alkalien u. zwischen Fructose u. Alkalien. Die Best. der Milchsaure erfolgte nach dem Verf. von FURTH-CHARNASS (ABDERHALDEN, Handbuch 5. 1257), bei dem Milchsaure mit sehr verd. Lsg. von KMnO<sub>4</sub> zu Acetaldehyd oxydiert u. dieser durch Bindung an KHSO<sub>3</sub> quantitativ bestimmt wird. Zum Ausziehen der Milchsaure aus Lsg. diente ein PARTHEIL-ROSEscher App. bestimmter Ausmaße, der ein sicheres u. genaues Arbeiten gestattete. — Was die Einw. der Tomp. angeht (die Versuchsleg. betrug bei 25° genau 100 ccm u. enthielt 10 g Invertzucker u. 10 g NaOH [2,5-n.]), so farbt sich das alkal. Zuckergemisch stets tief schwarzbraun unter Bldg. von viel in A. l. Harzen; das Milchsauremaximum ist bei 120-1800 schon nach 1/2 Stde. erreicht u. geht wie bei den Tempp. unter 100° nicht über 50°/0 hinaus. Die Einw. der Konz. des Alkalis wurde bei 250 studiert; es zeigte sich, daß die hochste Ausbeute an Milchsaure bei Anwendung einer größeren Alkalikonz. (1,25bis 5-n. NaOH auf 10% ig. Invertzuckerlsg.) steigt u. zwar über 50%. — Die Verss.

mit wechselnder Zuckerkonz. (0,5 bis 10%) ig. auf 1,25- bis 2,5-n. NaOH) wurden stets bei 25% ausgeführt. Der Hochstwert für die Ausbeute an Milchsaure steigt mit abnehmender Zuckerkonz. — Bei der Einw. von 2,5- bis 15-n. NaOH auf 10% ig. Invertzuckerlsg. ist zu einer Zeit (nach ½ Stde.), wo die Bldg. der Milchsaure noch sehr gering ist (2,42%), schon eine große Menge Zucker (16,58%) verbraucht u. in Stoffe verwandelt, die an NaOH gebunden sind, aber nicht Milchsaure sind. (Restprodd.); nach 144 Stdn. beträgt die gebildete Milchsaure 50,6%, die Restprodd. 49,4%. — Weitere Verss. ließen erkennen, daß KOH u. NaOH in bezug auf die Milchsaure ausbeute untereinander keine spezif. Wrkgg. zeigen, dagegen müssen dem Ba(OH), solche zugesprochen werden. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wirkt, soweit es die Bldg. von Milchsaure betrifft, mindestens 50-mal so langsam als freies Alkali, außerdem reagiert es mit Hexosen in ganz anderer Weise als dieses, es entstehen dabei nur geringe Mengen Milchsaure, sehr viel in Ä. l. Harze u. viele andere, noch unbekannte Reaktionsprodd. (Wehschr. Brauerei 44 [1927]. 405—10. 417—22. 429—34. 441—46.)

Soc. an. des Ateliers de Construction M. Pingris, Frankreich (Nord), Schwefligsäure-Wascher für Zuckersaft, bestehend aus einem zylindr. Gefaß, das durch mehrere Scheidewande derart abgetrennt ist, daß der Zuckersaft mehrmals auf- u. absteigen muß, bevor er in die Ablaufkammer mit Ablaufrohr gelangt u. wobei er mit der SO<sub>2</sub>. die durch eine Schnatterschlange am Boden des Gefaßes eingeleitet wird, in innigste Beruhrung kommt. Dies wird noch weiter erreicht durch eine aufgesetzte Rieselkolonne, die mit drei Paaren Tropf- u. Prelltellern verschen ist, wo der von oben her eingeleitete Zuckersaft herabtropf der abziehenden SO<sub>2</sub> entgegen. Die Zuleitung der SO<sub>2</sub> u. des Zuckersaftes geschicht durch einen automat. Schwimmregler. (F. P. 626 947 vom 31/12. 1926, ausg. 22/9. 1927.)

Joseph James Ragg, Lautoka, Fidschi-Inseln, Filtrieren von Zuckerlösungen durch einen Trichterfilter, dessen kon. Boden mit einem Filtertuch überzogen ist, bedeckt mit einer Schicht feuchten MgCO<sub>3</sub>. Über dem Konus ist ein zylindrischer Filtereinsatz angeordnet, dessen Boden mit Filtertuch überzogen ist, darüber lagert eine Schicht Entfärbungskohle evtl. gemischt mit anderen Entfärbungsstoffen, die mit Watte bedeckt ist. (Holl. P. 16 651 vom 21/6. 1924, ausg. 15/7. 1927.) M. F. M.

Aquilino R. Vila, Havana, Kuba, Apparat zum Verdampfen und Verkochen von gereinigtem Zuckersaft, bestehend aus einem Vakuumverdampfer, der mit zwei ganz dicht seitlich angeordneten u. gegenüberliegenden Heizrohrverdampfern verbunden ist. Die Flüssigkeits- u. Dampfräume der drei Verdampfer sind miteinander verbunden. Die nierenförmigen Heizrohrnebenkessel sind mit mehreren Reihen senkrecht angeordneten Heizrohren versehen u. in der Mitte durch eine Langsscheidewand getrennt, die in der oberen Halfte mit einem Spalt versehen ist, damit der in die Rohrkammern eintretende Zuckersaft, der zwischen den Rohreihen auf- u. absteigt, auch in seitliche Zirkulation kommt u. sich schnell erhitzt u. verdampft. Die Dampfe werden durch eine gemeinsame Ableitung abgesaugt. (Holl. P. 16 897 vom 29/5. 1925, ausg. 15/9. 1927.)

Jesse H. Leftwich, Chicago, Illinois, Behandlung von Melasse zur Herst. von Futtermitteln, dad. gek., daß man Entfärbungs- oder Absorptionskohle in feinster Form zu der Melasse, insbesondere Rohrzuckermelasse, zusetzt u. daß man die Kohle nicht entfernen braucht. Die Melasse wird unter Rühren mit einer Mischung von Entfärbungskohle u. W. unter Zusatz einer geringen Menge Phosphorsäure bei 95° ca. 30 bis 45 Min. verrührt. Während die mit der Rohmelasse behandelten Futtermittel, wie Getreidekörner, grüne Luzerne, eine schmutzigbraune Farbe haben, sind die mit der gereinigten Melasse behandelten Prodd. hell u. behalten ihre Naturfarbe. (A. P. 1 643 666 vom 31/5. 1924, ausg. 27/9. 1927.)

M. F. Müller.

James B. McNair, Sugar and sugar-making. Chicago: Field Mus. 1927. (34 S.) 8°. pap-50 c.
 Sugar Manual. London: Cifra, Ltd. 1927. 8°. 2 s. 6 d. net.

# XV. Garungsgewerbe.

F. Stockhausen und F. Windisch, Einfluβ der Aufbewahrungstemperatur von Bier-Hefe unter Wasser auf Gärung, Vermehrung, Säurebildung in Ausschlagwürze.

Die Gärung kommt am stürmischsten an bei einer Temp. von 1°; mit steigender Temp. vergart die Hefe, die zu den Verss. diente, in abfallenden Stufen niedriger. Allen Versuchsreihen ist ein ungewöhnlich starker p<sub>H</sub>-Abfall in den ersten 24 Stdn. gemeinsam; danach fand keine wesentliche Aciditätsänderung mehr statt. Der höchstvergärende Hefeanteil (1°) hat am ersten Tage auch das kräftigste Wachstum; am vierten Tage aber gelangt die Zellenvermehrung bei allen Verruchsreihen zu einem ungefähren Gleichstand der Zellenzahl in der Volumeneinheit. Bestätigen sich diese bei Laboratoriumsverss. gemachten Ergebnisse im Gärkeller, so erlangen sie prakt. Bedeutung auf dem Bottich. (Wehschr. Brauerei 44 [1927]. 478—81. Berlin.)

Erich Walter, Alkoholschwund bei der Lagerung von Branntwein. Um den Schwund möglichst herabzusetzen, muß man die Fässer entweder spundvoll halten oder zum Lagern Steinzeug verwenden. Es ist falsch, einen Durchschnittsschwund anzunehmen, da der Schwund durchaus von den Lagerbedingungen abhängt, die sehr verschieden sein können. (Getränke-Ind. 1927. 2—3.)

RÜHLE.

L. T., Herstellung von absolutem Alkohol durch Destillation unter Druck. Beschreibung einer Verbesserung des Verf. von Young durch Anwendung von erhöhtem Druck bei der Dest. (Rev. Produits chim. 30 [1927]. 721—26.)

Jung.

Rüdiger, Obstweinbereitung mit Reinhefe und mit Sulfithefe. Die volle Ausnutzung der reinigenden Wrkg. der SO<sub>2</sub> oder des K-Pyrosulfits bei der Kelterung von Obstweinen, namentlich der besonders empfindlichen Birnenweine, ist erst mit der Einführung von Reinhefen, die an SO<sub>2</sub> gewöhnt sind, also von Sulfithefen moglich geworden, die eine n. Gärtätigkeit auch in stark geschwefelten Weinen entfalten. Bei der Weinbereitung aus den sauren Beerenarten ist die Verwendung des K-Pyrosulfits von weniger Bedeutung, bei Brennobstmaische ist es besser, sie zu unterlassen, da der Branntwein durch mit übergegangene SO<sub>2</sub> leicht einen kratzigen Geschmack annimmt. (Getränke-Ind. 1927. 1—2.)

Arthur Steinmetz, Ein weiterer Beitrag zur Berechnung der Ausbeute bei der Essigerzeugung. Es wird auf verschiedene Fehler, die hierbei vorkommen, aufmerksam gemacht. (Dtsch. Essigind. 31 [1927]. 381—82.)

RÜHLE.

- O. Wille, Über die Einwirkung des Essigs beim Garmachen auf den Fisch. Der Essigsauregeh. der Garmachbäder sinkt, gleichgültig wie hoch er war u. wie lange das Bad einwirkte, auf im Mittel 51,5%, also auf etwa die Hälfte u. bleibt dann bestehen. Ebenso fällt der NaCl-Geh. auf etwa die Hälfte. Protein wird dem Hering zu etwa 10% des Gesamtproteins entzogen. Weder die Konz. des ursprünglichen Essigs noch die Lagerdauer spielen dabei eine Rolle. Die gebildete Menge NH3 ist sehr gering, sie nimmt mit der Lagerdauer zu, da das in Lsg. gegangene Protein allmählich weiter abgebaut wird. Der P der Knochensubstanz wird sehon durch 3% Essig im Garmachebade völlig gelöst. (Dtsch. Essigind. 31 [1927]. 382.)
- H. Suida, Essigsaurekonzentration. Entwicklung des direkten Verfahrens. (Chem. Trade Journ. 81 [1927]. 439—40. C. 1927. I. 1364.)

  Jung.
- E. G. Dresel und O. Stickl, Blei- und Arsenbestimmungen in Trinkweinen nach Behandlung der Reben mit Blei-Arsenpräparaten. Es wurde die Frage geprüft, ob nach der Behandlung der Reben mit Pb-As-Verbb. zur Bekämpfung des Heu- u. Sauerwurms solche Mengen von Pb u. As in die Weine übergehen, daß ihr Genuß für den Mensehen schädlich wird. Die Unterss. derartiger Weine ergab, daß sie durch den Gärungs- u. Reifungsprozeß prakt. frei von Pb u. As geworden waren u. unbedenklich genossen werden konnten. Zur Klarung der Frage empfehlen Vff. aber noch die Anstellung weiterer Versuchsreihen. (Münch. med. Wehschr. 74 [1927]. 1859—61. Greifswald, Univ.)
- D. Schenk, Mostuntersuchung und Weinverbesserung. Besprechung der Bestst. des Weingesetzes u. der Vorgänge beim Werden des Weines. Methode zur Unters. des Mostes u. Verbesserung des Weines. (Pharmaz. Ztg. 72 [1927]. 1409—11. Crefeld, Offentl. chem. Laboratorium.)

  L. JOSEPHY.

Fritz Plato, Tafel zur Umrechnung der Raumprozente in Gewichtsprozente und der Gewichtsprozente in Raumprozente bei Branntweinen. Nach d. amtl. Zahlen d. Reichsanstalt f. Maß u. Gewicht berechnet. 8. Aufl. Berlin: Julius Springer 1927. (XIX. 12 S.) gr. 8°. M. --.90.

# XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

J. Hromádka, Die Sojabohne und ihre Bedeutung als Nahrungsmittel. (Allg. Ölu. Fett-Ztg. 24 [1927]. 535—37.)

Andrew K. Schwartz, Extraktion der Sojabohne. Der in Deutschland eine Zeit lang betriebene Elevatorenextraktor mit Bzl.-A. als Lösungsm., seine Arbeitsweise u. Ausbeuten sind beschrieben. (Journ. Oil Fat Ind. 4 [1927]. 284—88.) Heller.

Max Riegel, Abacterin, ein neues Konservierungsmittel für Fruchtsäfte, Gürungsgemüse und zur Rohkonservierung. Bericht über günstige Ergebnisse mit Abacterin, bestehend aus Citronensäure, Ameisensäure u. Benzoesäure. (Konserven-Ind. 14 [1927]. 541—43.)

GROSZFELD.

Chr. Elsaßer, Wird durch die innerliche Verabreichung von Chinosol das Fleisch unserer schlachtbaren Haustiere in bezug auf Farbe, Geruch oder Geschmack beeinträchtigt? Es geschicht nicht, auch nicht bei Verabreichung des Chinosols in verhältnismüßig großen Mengen. Die großen Körperparenchyme werden durch das Mittel in keiner Weise geschädigt. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 38 [1927]. 26—28.)

Arthur Scheunert und Elfriede Wagner, Über den Einfluß der Erhitzungsdauer auf den Nährwert einer gemischten unter Zugabe von roher und verschieden erhitzter Milch verabreichten Kost. Fütterungsverss, an jungen Ratten ergaben keinerlei schädigenden Einfluß der küchenmäßigen Erhitzung auf den Nährwert einer gemischten, gemeinsam mit roher u. verschieden lange erhitzter Milch gereichten Kost. Die ernährungs-physiolog. u. wirtschaftlichen Schlüsse Friedbergers (vgl. Münch. med. Wehschr. 37. 1573; C. 1927. II. 2205) konnten demnach in keiner Weise bestätigt werden. (Klin. Wehschr. 6 [1927]. 2176—79. Leipzig, Univ.)

M. A. Joslyn, Die Warmefortpflanzung in Beziehung zur Pasteurisation. Verss. über Wärmefortpflanzung, deren Geschwindigkeit von Größe, Form des Behälters u. Leitfähigkeit der Behälterwand, ferner von Viscosität des Inhaltes u. deren Änderung mit der Temp. abhängig ist. Zuckergeh. war bei kleinen Konzz. nur von geringem, bei über 50° Balling von großem Einfluß, entsprechend der Viscositätszunahmo. Kleine Behälter zeigten weit geringere Unterschiede als große oder sehr große. Pektin- u. Gummigeh. verzögerte die Leitung bedeutend. Bei Gallerten große Verzögerung der Warmeleitung, wobei der Zuckergeh. nur wenig Einfluß hatte, wenn er zur Gelierung ausreichte. Säure bewirkte an sich eine Beschleunigung der Wärmeleitung, außer wenn sie Gelierung bedingte. Messung der Innentempp. mit Thermoelementen aus Cu-Konstantandrähten in Bakelitisolierung. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 7 [1927]. Nr. 2. 9—11. California, Univ.)

Northwestern Yeast Co., Chicago, Illinois, übert. von: Charles B. Hill, Glencoe und George L. Tintner, Chicago, Herstellung von Brot mittels Trockenhefe, die vor dem Teigansatz durch Zusatz von Nährstoffen, W. etc. u. durch Stehenlassen belebt u. gärkräftig gemacht wird, um bei der Herst. des Brotteiges diesen schnell durchzugären u. die Arbeitszeit herabzusetzen. 7Teile Trockenhefe, 3,5 Teile Zucker, 3,5 Malz, 1,75 Teile (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 Teil Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 1 Teil CaSO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O, 6 Teile Stärke u. 120 Teile W. von 40° werden gut durchgerührt u. 15 Stdn. bei 35—40° stehen gelassen. Diese vorbereitete Hefe wird dann zu dem Brotteig zugesetzt, der nunmehr nicht mehr Zeit als bei Verwendung von Preßhefe erfordert, leichter zu verarbeiten u. ausgiebiger ist. (A. P. 1643 011 vom 10/9. 1925, ausg. 20/9. 1927.)

Frank Kerr Chisholm, Kippilow, Neu Sud-Wales, Australien, Tabakersatzmittel als Pfeifen- oder Zigarettentabak aus den Blättern von Eucalyptusarten, die Eucalyptol oder Piperiton enthalten, d. s. insbesondere citriodora, dives, phellandra, australiana, globulus u. polybractea. Die ausgesuchten fehlerfreien u. vom Stiel befreiten Blätter werden schwach getrocknet, gewalzt u. mit einer Lsg. von Glycerin u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, in der das Glycerin teilweise durch Melasse oder Honig ersetzt werden kann, maceriert. Nach dem Abtropfen werden die Blätter auf 38—93° 3 Stdn. erhitzt u. dabei durchgeschüttelt, dann bei 142 at zu Kuchen gepreßt u. nicht über 100° erhitzt. Durch eine Lagerung von 6 Wochen wird der Preßtabak gealtert, um dann gebrauchsfertig zerschnitten zu werden. (Aust. P. 173/1926 vom 18/1. 1926, ausg. 3/2. 1927. F. P. 626 265 vom 15/12. 1926, ausg. 2/9. 1927. Aust. Prior. 18/1. 1926.) M. F. M.

Società Industria Globeite, Mailand, Italien, übert. von: Alfred Sternberg, Berlin-Grunewald, Behandlung von Blut. Kurzes Ref. nach F. P. 603 964; C. 1926. II. 506 [Sternberg]. Nachzutragen ist folgendes: Vor der Zerstäubung des Blut-

koagulums durch schnell rotierende Metallbürsten wird es soweit vorgetrocknet, daß sein Geh. an W. 30-60% beträgt. Das Filtrat vom koagulierten Blut bildet ein wertvolles Nebenprod. Man erhält aus ihm beim Eindampfen im Vakuum ein dem Fleischextrakt völlig gleichendes Prod. (A. P. 1 632 321 vom 4/12. 1924, ausg. 14/6. 1927. D. Prior. 29/9. 1923.) SCHOTTLANDER.

Nestle & Anglo-Swiss Condensed Milk Co., Vevey, Schweiz, Ausscheiden und Trocknen von in Flüssigkeiten gelösten oder suspendierten festen Körpern. Ein Flüssigkeitsstrahl wird in einen Strahl h. Zerstaubungsluft eingeführt, der als Kern von einem Luftstrom als Mantel umgeben ist u. dessen Geschwindigkeit geringer ist als die des h. Luftstrahles. (Schwz. P. 121 800 vom 14/7, 1926, ausg. 1/8, 1927. N. Prior. 29/6. 1925.) KAUSCH.

Anton Burr, Kurzer Grundriß der Chemie der Milch und Milcherzeugnisse. Hildesheim: Molkerei-Zeitg. 1927. (87 S.) 8°. nn. M. 1.80.

Rutherford Jay Posson, Improved sanitation in milk production. Washington: D. C. Gov't Pr. Off.; Sup't of Doc. 1927. (8 S.) 8°. (U. S. Dep't of Agri, leaflet no. 3) pap. 5 c.

#### XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

S. Talanzew, Über "neue" Säuren der Hydrierung. Bei der Fetthärtung entstehen verschiedene Isomere der Oleinsaure, von MIDDLETON u. BARRY "neue Sauren der Fetthärtung" genannt. Ihr Anteil an dem durch die Hydrierung entstehenden Sauregemisch ist sehr erheblich, etwa 45% bei Sonnenblumenöl. Vf. schreibt diesen Isomeren einen günstigen Einfluß auf die Qualität der aus Pflanzenölen hergestellten Seife zu, da sich aus nicht vorbehandeltem Öl ebensowenig wie aus restlos hydriertem, keine ungesätt. Säuren mehr enthaltenden Öl eine gute Seife gewinnen läßt. Zur Erzielung eines geeigneten Öles ist indes Hydrierung nicht nötig, da bereits längere Erwarmung auf 100° oder kurze Einw. von Stickoxyden poly- bzw. isomerisierend wirkt u. ein Prod. gibt, das unmittelbar die Herst. von fester Seife crlaubt. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1927. Nr. 1. 23—27. Nishni-Nowgorod.) Röll.

Herman Aspegren, Was ist ein raffiniertes Öl? Aufzählung der chem. u. physikal. Operationen, deren Gesamtheit den Raffinationsprozeß darstellt, u. welchen Anforderungen die so erzielten Prodd. genügen. (Journ. Oil Fat Ind. 4 [1927]. 298 bis 303.)

C. E. Klamer, Der Entmischungspunkt von Rüböl-Anilin. Die Entmischungstemp. des Gemisches 1:4 wird stark durch die Ggw. freier Fettsauren erniedrigt, Einfluß von Rübölfettsauren u. Sojaölfettsauren ungefahr gleich. Durch Oxydation auch bei gleichbleibendem Säuregrade sinkt ebenfalls der Entmischungspunkt. (Chem. Weekbl. 24 [1927]. 556-57. Groningen, Provinz. Keuringsdienst.) GROSZFELD.

S. Schmidt-Nielsen, Orientierende Untersuchung über die Löslichkeit von Gasen in Fetten. Baumwollsamenöl, Dorschlebertran, Heringsöl, Leinöl, Maisöl u. Olivenöl lösten bei 20° u. Atmosphärendruck von 4,7 (Maisöl) bis 10,1 ccm Luft/100 g (Leinöl), das ist 2,5 bis 5,4-mal so viel wie W. unter denselben Bedingungen. Bei 50° wurden annahernd die gleichen Werte gefunden. Die aufgenommene Luft enthielt von 10,8 bis 32,4% O2. Proben von trocknenden oder halbtrocknenden Ölen, die langere Zeit der Einw. der Luft ausgesetzt waren, enthielten noch sauerstoffarmere Luft, in einem Fall (Heringsöl) sogar reinen N2. Von CO2 losten Dorschlebertran, Heringsöl, Leinöl u. Olivenöl bei 200 u. Atmospharendruck von 117 bis 160 ccm/100 g, das ist 1,3- bis 1,8-mal so viel wie W. unter denselben Bedingungen. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A. [Komppa-Festschrift.] 29 [1927]. Nr. 12. 7 Seiten. Sep.)

Sogi Haga, Katalytische Zersetzung von Sojabohnenöl durch aktive Kohle. mit Tierkohle (MERCK) gecracktes Sojabohnenöl war gelb gefärbt, stechend ricchend u. hatte SZ. 11,5 u. [n]D = 1,4551. Es enthielt 14,70/0 Gasolin (Zus.: 71,10/0 gesatt. KW-stoffe, 3,7% aromat. KW-stoffe u. 24,6% nichtbenzol. ungesätt. KW-stoffe), 34,7-38% Kerosin (Zus.: 72% Paraffin-KW-stoffe, 5% aromat. KW-stoffe u. 22% ungesätt. KW-stoffe nichtbenzol. Natur), sowie 38—46,6% Neutralöl. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 157—58. Tokyo, Waseda Univ.) HERZOG.

J. S. Long, W. S. Egge und P. C. Wetterau, Einwirkung von Hitze und Blasen auf Leinsamen- und Perillaöle und Glyceridderivate derselben. (Vgl. C. 1927. II. 1771.) Vff. syn-

thetisieren Linolensaureglycerid aus Perilla- u. Leinöl u. untersuchen den Einfluß des Erhitzens u. des Blasens sowohl auf das synthet. Prod., wie auch auf Perilla- u. Leinöl selbst. Bei 225° beginnt das Glycerid sich zu verdicken, wobei es in isomere Prodd. überzugehen scheint, bei 250° finden Kupplungs- u. Kondensationsrkk. statt, u. bei 293° zers. es sich unter Bldg. von Acrolein, CO<sub>2</sub> u. W. Blasen begünstigt die Rk., wobei der ungesätt. Charakter bei verhältnismäßig geringer Mol.-Gew.-Zunahme abnimmt. Erhitzen begünstigt die Kupplungs- u. Kondensationsrkk. Weiter wird eine noue Methode zur Herst. von Ölfilmen beschrieben, bei den das in etwas V. M. P.-Naphtha gel. Öl auf einer Quecksilberoberfläche dem Trocknen ausgesetzt wird. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 903—06. Bethlehem, Pa.)

Robert P. Bennett, Trockenbehandlung tierischer Produkte. Apparatur u. Arbeitsweise einer Anlage zur Gewinnung tier. Fette (Talg) sind, teilweise an Hand von Abbildungen, beschrieben, bei denen das Rohmaterial mit direktem Dampf nicht in Berührung kommt. Weitere Bedingungen für Erzielung hochwertiger Prodd., wie niedrige Tempp. u. Luftabschluß, sind gewürdigt. (Journ. Oil Fat Ind. 4 [1927].

275-83.)

John P. Harris, Die Vorteile rein adsorptiv wirkender Kohle beim Entfarben. Beziehung zur Entfernung emulgierender Stoffe. Vf. halt die Bleichung mittels Fullererde oder aktivierter Bleicherde für eine Oxydationsrk., zufolge deren dem Öl O, wenn auch in geringen Mengen zugeführt u. dadurch sowohl sein Geschmack, wie seine Haltbarkeit ungünstig beeinflußt werden. Er empfiehlt die ausschließliche Verwendung einer neutralen Aktivkohle, durch die weder Geschmacksverschlechterung, noch Ranzidität bedingt werden, wohl aber Entfärbung u. Neutralisation letzter Spuren von freier Säure zu erzielen sind. (Journ. Oil Fat Ind. 4 [1927]. 273—74.)

zu erzielen sind. (Journ. Oil Fat Ind. 4 [1927]. 273—74.)

H. Marcelet, Die Lokalisation der Entnahmestelle eines Fettes beim Studium der Seetieröle. Sie ist für die genaue Definition von Seetierölen wichtig. Aus einem Kopf von Delphinus Delphis Lin. isolierte Vf. drei verschiedene Fettpartien, die als Kopf-, Nasen- u. Kinnbackenöl unterschieden werden. Die physikal. u. ehem. Eigg. dieser dem gleichen Kopf entstammenden Öle erwiesen sich als ganz beträchtlich voneinander unterschieden. So war np<sup>17</sup> = 1,4790 bzgl. 1,4640 bzgl. 1,4548; die krit. Lösungstemp. nach Crismer: 135 bzgl. 106,5 bzgl. 8,5; VZ. 212, 259 u. 267; Jodzahl (WIJS) 133,56, u. 17; Unverseifbares 1,77°/0, 6,07°/0 u. 16,30°/0! — In der Besprechung des Vortrags wird bemerkt, daß CCl4 die höchsten Werte für das Unverseifbare liefert. (Chim. et Ind. 17 [1927]. Sonder-Nr. 463.)

N. Pantjuchow, Die Arbeiten der Thermokammer bei der Herstellung von Eschwegerseife. Vf. vergleicht nach der früher (vgl. C. 1927. I. 1385) beschriebenen Methode hergestellte Eschwegerseifen mit den nach der gewöhnlichen Methode gewonnenen. Es finden sich keine Unterschiede. An Hand einer Rentabilitätsberechnung zeigt Vf., daß so hergestellte Eschwegerseife mit gewöhnlicher Kernseife hinsichtlich der Selbstkosten konkurrieren kann. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1927. Nr. 1. 10—14. Leningrad)

Robert J. Quinn, Flüssiges Atznatron. Die Vorteile der Verwendung von fl. NaOH, ihre techn. Handhabung, Aufbewahrung, Bemusterung u. Analyse sind auseinandergesetzt. (Journ. Oil Fat Ind. 4 [1927]. 289—97.)

HELLER.

Rahder, Die Bestimmung der Jodzahl. Die bromometr. Methode nach Moszler-Winkler wird empfohlen. (Farben-Ztg. 33 [1927]. 209—10.) Süvern.

S. C. L. Gerritzen und M. Kauffman, Der Nachweis von gehartetem Fett im Rindsfett mittels der Jodzahlen der nach dem Verfahren von Twitchell abgeschiedenen

S. C. L. Gerritzen und M. Kauffman, Der Nachweis von gehärtetem Fett im Rindsfett mittels der Jodzahlen der nach dem Verfahren von Twitchell abgeschiedenen festen Fettsäuren. Die Jodzahl lag in guter Übereinstimmung bei den Fettsäuren aus Rindsfett nicht über 6, war aber bei Schaffett sehr schwankend, bei 70 Proben unter 6,1 bei 30 zwischen 6,1 u. 12,4 vielleicht durch das Arbeitsverf. bedingt. (Chem. Weekbl. 24 [1927]. 554—56. Rotterdam, Provinz. Keuringsdienst.)

Karl Braun, Schmelzpunkt nach Pohl und Bichromatverfahren nach Steinfels. Zwei Richtigstellungen. Berichtigung von zwei Irrtumern in dem Buche von DAVIDSOHN, Untersuchungsmethoden der Öle, Fette und Seifen (Berlin 1926): Die Schnelbest. des F. nach Pohl stammt nicht von diesem, sondern von A. Terrell (Bull. Soc. chim. France 1879). — Die Best. des Glycerins in Unterlaugen nach der Bichromatmethode, die den Namen von Steinfels trägt, stammt ursprünglich vom Vf. u. muß mithin "Braun-Steinfels-Verf." heißen. (Dtsch. Parfümerieztg. 13 [1927]. 314 bis 315. Berlin SW 61.)

Rene Fabre, Frankreich, Bouches-du-Rhone, Extraktion von Fetten und Ölen mittels Losungsm., dad. gek., daß nach beendeter Extraktion das fl. Lösungsm. durch

ein Bodenventil abgelassen wird, während von oben her Dampf statt wie bisher Luft in den Extraktionsapp. eingelassen wird, der zugleich das Lösungsm. herausdrückt. Daneben tritt eine Erwärmung des in dem Extraktionsgut zurückgebliebenen Lösungsm. ein, so daß dieses zum Sieden kommt, worauf der Zugang zum Kühler, der am Bodenende des Extraktionsapp. einmündet, geöffnet u. der Abfluß zur Sammelvorlage geschlossen wird. Durch diese Anordnung wird an Zeit, Dampf u. Lösungsm. gespart. (F. P. 626 016 vom 30/11. 1926, ausg. 25/8. 1927.)

M. F. MÜLLER.

Dr. Otto Sprenger Patentverwertung Jirotka m. b. H., Vaduz, Liechtenstein, Schmelzen von Hartfetten. (Schwz. P. 119 991 vom 3/5. 1926, ausg. 2/5. 1927. — C. 1927. I. 1387 [F. P. 614 626].)

Raoul Maxime Berline, Frankreich, Gewinnung von Öl aus ölhaltigen Früchten, insbesondere Oliven, dad. gek., daß die Früchte, evtl. entkernt, bei Ggw. von w. W. sehr fein zerkleinert werden, z. B. in Kolloidmühlen, u. daß die wss. Suspension durch eine öldurchlässige Schicht, wie Kollodiummembran oder ölfeuchtes Tuch, filtriert oder zentrifugiert wird. Die Rückstände sind fast ölfrei u. lohnen nicht aufgearbeitet zu werden. (F. P. 626 888 vom 30/12. 1926, ausg. 21/9. 1927.) M. F. MÜLLER.

Kléber Poulain und Georges Martin, Frankreich, Seine, Seifenpaste, hergestellt aus Schmierseife unter Zusatz von 10—95°/<sub>0</sub> Meudon-Weiβ. Eine Mischung von 33°/<sub>0</sub> Schmierseife u. 66°/<sub>0</sub> Meudon-Weiß liefert eine Industrieseife, die zur Entfernung von Schmutz, Fett, Teer u. Tintenflecken dient. Zusätze von 70—95°/<sub>0</sub> Meudon-Weiß liefern eine härtere Seife, die zu Metallputzzwecken dient. Das Meudon-Weiß kann auch durch andere natürliche oder künstliche weiße Prodd., wie Kreide, ersetzt werden. (F. P. 625 952 vom 25/2. 1926, ausg. 24/8. 1927.)

M. F. MÜLLER.

N. V. Algemeene Chemische Productenhandel, Haag, Holland, übert. von: Wilhelm Adolf Meyer, Entfetten von Wolle u. dgl. Man behandelt die Wolle mit organ. Fettlösungsm. in kontinuierlichem Betriebe u. verjagt die dann an der Wolle anhängenden Fll. durch einen Luft- oder Gasstrom, der nach dem Abkühlen unter den Gefrierpunkt des W. durch geeignete Fll. oder großoberflächige Körper zur Adsorption gebracht wird. (Aust. P. 1703/1926 vom 5/5. 1926, ausg. 30/9. 1926.)

Christian van Loon, Dordrecht, Katalytische Umsetzung von Triglyceriden höherer Fettsauren untereinander oder mit anderen beliebigen Estern im Vakuum oder in einer indifferenten Gasatmosphäre, dad. gek., daß man als Katalysatoren verwendet Cd, Sn, Zn oder deren Verbb., Alkali- oder Erdalkaliverbb. oder organ. Sulfosauren. 25 Teile Tristearin, 75 Teile Sojaöl u. 1/20/0 Sn(OH)2 oder SnCl2 werden im Vakuum bei 2250 1 Stde. lang gerührt. Der Schmelzpunkt des Gemisches ist dabei von 60,10 auf 30—330 gesunken. (Holl. P. 16 703 vom 30/7. 1924, ausg. 15/8. 1927.) M. F. M.

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

Rud. Taubitz, Das Wasserdichtmachen der Stoffe. Verschiedene in der Praxis eingeführte Verff. sind beschrieben. Angaben über Reißfestigkeit u. Gewichtszunahme in verschiedenen Stadien der Impragnierung. (Ztsehr. ges. Textilind. 30 [1927]. 697 bis 699. 716—18.)

Albert Ogrizek, Ein Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der Wolle. Unters. auf Tragkraft, Dehnbarkeit, Durchmesser mittels Defordenapp. u. Haardynamometer. Tabellen zur Berechnung der Verhältnisse von Durchmesser zu Tragkraft u. Dehnung. (Ztsehr. f. Tierzücht. u. Zuchtungsbiol. 7 [1926]. 345—64; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 325—26. Ref. PINKUS.) HAMB.

Ernst Tänzer, Weitere Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der Wolle. Zusammenfassung diesbezüglicher Arbeiten von Basler, Abderhalden, Mc Murtries, Hermann, Amsler-Schaffhausen, Polanyi, Karger, Schmid, Lewis, Krais, Kronacher, Mark u. a. u. vom Materialprüfungsamt. (Ztschr. f. Tierzücht. u. Züchtungsbiol. 7 [1926]. 419—42; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 326. Ref. Pinkus.)

F. Wyß, Der Doppelhollander, System Huber, im Vergleich mit neueren Großhollandern. Im Anschluß an die Arbeit von Mallikh (C. 1927. II. 2580) bespricht
Vf. den Doppelhollander, System Huber, u. die Vorzuge desselben im Vergleich mit
den neueren Großhollandern. (Wehbl. Papierfabr. 58 [1927]. 1329—31.) Brauns.

Erik Oeman, Harzleimung von Papier. Forts. von C. 1927. II. 1418. Vf. schildert weiter den Einfluß des Geh. des Sulfitzellstoffes an für die Leimung schädlichen Stoffen die Rolle des Al bei der Leimung u. elektroendosmot. Verss. an Sulfitzellstoff, die Einw. von verd. Säuren u. Alkalien auf Sulfitzellstoff, den Verlauf der Leimung im Holländer, u. gibt zum Schluß eine ausführliche Zusammenstellung der benutzten Literaturstellen. (Papierfabrikant 25 [1927]. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 407—11. 436—40. 489—93. 503—06. 518—21. 535—37. 548—50. Stockholm, Techn. Hochschule.)

von Possanner, Lignocellpapier. Es wird auf ein neues der Firma CARL WEISS-HUHN u. Söhne in Troppau patentiertes Holzdampfverf., das sogenannte Lignocellverf., hingewiesen, an mehreren Mikrophotographien der Charakter des Lignocell gezeigt u. die Eigg. daraus hergestellter Papiere mit solchen aus Zellstoff u. Braunschliff verglichen. (Papierfabrikant 25 [1927]. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 601—03.)

A. H. Hooker, Kalk für die Absorption von Chlor für die Bleichlauge in Papierfabriken. (Paper Trade Journ. 85 [1927]. Nr. 7. 52—53. — C. 1927. II. 1909.) Brauns.

W. Schmid, Ungleichseitigkeit von Papier. Vf. bespricht die Ursachen der Ungleichseitigkeit von Papieren, die besonders bei Offsetdruck zu Schwierigkeiten führen, u. ihre Beseitigung. (Papierfabrikant 25 [1927]. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 620—22.)

Yrjö Kauko, Über die Verbrauchsgeschwindigkeit der Lauge bei der Aufschließung von Stroh bei gewöhnlicher Temperatur. Vf. hat das Verh. von Natronlauge beim Aufschließen von Stroh (für Fütterungszwecke) bei gewöhnlicher Temp. nach dem Verf. von Beckmann in Abhängigkeit von Zeit u. Temp. u. den Charakter der Wrkg. experimentell untersucht. Die Konz. der übriggebliebenen Lauge kann unter der Annahme, daß eine reine Laugelsg. vorliege, aus der elektr. Leitfähigkeit der Reaktionsflüssigkeit ermittelt werden. In den ersten 30 Min. findet der Verbrauch der Lauge der Diffusionsgeschwindigkeit entsprechend durch eine bedeutende Absorption der Lauge u. Aufschließung nebst Neutralisation der Kieselsäure statt. Später werden Lignin u. Kohlenhydrate aufgelöst. Diese werden bei höheren Tempp. u. Laugekonzz. verhältnismäßig mehr angegriffen als die Inkrusten gleichzeitig aufgelöst werden. Deswegen werden die niedrigsten Laugekonzz. u. tiefe Tempp. empfohlen. Wenn auch die Reaktionsfl. verfüttert werden kann, fällt dieser Einfluß der Temp. fort, u. es können noch geringere Laugenkonzz. angewandt werden. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A. [KOMPPA-Festschrift.] 29 [1927]. Nr. 7. 30 Seiten. Sep. Dorpat, Univ.)

J. D. Rue, S. D. Wells, F. G. Rawlings und J. A. Staidl, Ein halbchemisches Kochverfahren. Beschreibung eines halbchem. Holzkochprozesses, bestehend in einer milden chem. Behandlung des Holzes in Kombination mit einer mechan. Zerkleinerung, u. dessen Anwendung zur Herst. von Zeitungspapier u. Pappe. (Chem. metallurg. Engin. 34 [1927]. 611—13. Madison, U. S. Forest. Prod. Lab.)

Milton J. Shoemaker, Viscoseseide. Beschreibung der chem. u. mechan.-technolog. Grundlagen der Viscoseseidenindustrie, die durch 5 Abbildungen der Firma Courtaulds Ltd. in Coventry (England) erläutert wird. (Journ. chem. Education 4 [1927]. 1260—68.)

Bayer, Übersicht über die Patentliteratur der letzten 10 Jahre auf dem Gebiete der Viscoseherstellung. Patentliteraturübersicht betreffend das Ausgangsmaterial für Viscose, die Mercerisation, die Vorreife, das Sulfidieren, das Losen, das Reinigen, das Entlüften u. Zusatze zur Viscose. (Melliands Textilber. 8 [1927]. 262—64. 876—78.) Brauns.

Herbert Evers, Eigenschaften von Kunstseiden aus Gemischen von Cellulosenitraten und -acetaten. Bei Fäden, die aus verschiedenen Mischungen von Nitro- u. Acetylcellulose hergestellt sind, fällt die Festigkeit der Nitrocellulose mit steigendem Geh. an Acetylcellulose sowohl in trocknem, als auch in nassem Zustande erst steil, dann allmählich. Die Festigkeit der Acetylcellulose nimmt mit steigendem Geh. an Nitrocellulose zu. Die nassen Fäden sind im Mittel um 50% weniger fest. Die nicht denitrierte Nitroseide zeigt dieselben Dehnungswerte wie die Acetatseide. Durch Zusatz von Acetylcellulose zur Nitrocellulose wird die Dehnung kaum beeinflußt. In nassem Zustande sind die Dehnungswerte im Mittel um 12% größer. Sämtliche Fäden zeigen ein nur geringes Quellungsvermögen in W. Die mkr. Querschnitte sämtlicher Fäden weichen nur wenig voneinander ab. Die Entflammbarkeit der gemischten Fäden ist beträchtlich, schon ein Zusatz von 5% Nitrocellulose zur Acetylcellulose steigert

9.

die Brennbarkeit fast bis zur Entflammbarkeit. (Melliands Textilber. 8 [1927]. 873. Berlin-Dahlem.) Stvern.

Hellmuth Schupp, Acetat-Kunstseide. Die Ausgangsstoffe, die Herst. der Acetatseide, ihre Eigg. u. ihr Verh. beim Färben sind eingehend geschildert. (Melliands Textilber. 8 [1927], 864—68.)

Textilber. 8 [1927]. 864—68.) SÜVERN.

Alois Herzog, Zur Schnellherstellung von Faserquerschnitten. (Vgl. C. 1927. II. 192.) Ein in Kollodium eingebettetes Faserbundel wird quer durchgeschnitten, an einem Stabilitklötzchen befestigt u. die Querschnittsfläche unter Beleuchtung mit einer Lampe der opt. Werke C. REICHERT, Wien betrachtet. In etwa 2 Minuten kann so eine erschöpfende Vorstellung über die Formverhältnisse von Kunstseide u. tier. Fasern erhalten werden. (Kunstseide 9 [1927]. 558—61.) SÜVERN.

Harry Le B. Gray und Cyril J. Staud, Einige Faktoren in der Kupferzahlbestimmung der Cellulose. (Vgl. Ind. engin. Chem. 17. 741; C. 1925. II. 1821.) Vf. beschreibt einige Verss. über den Einfluß des Zerkleinerungsgrades der Cellulose auf die Cu-Zahlbest. u. über den Einfluß der Einw. der getrennten Komponenten der Fehlingschen Lsg. auf die Cu-Zahl. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 854—55. Rochester, N. Y.) BRAUNS.

A. Kiesel und N. Semiganowski, Eine Methode zur Bestimmung von Cellulose durch quantitative Umwandlung in Glucose. 2½-std. Digerieren bei Zimmertemp. mit der 7—10-fachen Menge 80%-oig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, darauffolgendes Verdünnen mit 15 Volumen W. u. 5-std. Erwärmen im Wasserbade führt Cellulose quantitativ in Glucose über, die nach den üblichen Glucoseanalysen bestimmt werden kann. Anwesende Ketosen oder Pentosen müssen vorher durch 3-std. Behandlung des zu untersuchenden Materials mit 2%-oig. HCl im sd. Wasserbade entfernt werden. Eiweiβstoffe sind nicht störend, aber bisweilen doch besser vor der Zuckerbest. zu entfernen. (Trudy naučnogo chimiko-farmacevticĕskogo instituta 1927. 83—94 [Russ.]; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 301. Autoref.)

Hermann Bubeck, Erfahrungen und Versuche über Holzgummibestimmung an Zellstoffen. Auf das Ergebnis der Holzgummibest. ist der Zerkleinerungsgrad des Zellstoffs u. die Temp., bei der die Extraktion des Holzgummis aus dem Fasermaterial vorgenommen wird, von weitgehendem Einfluß. Bei genauer Einhaltung einer bestimmten Temp. u. bei Verwendung des Zellstoffs in Form von Watte, bei der schon nach 1-std. Einw. der Lauge die Extraktion beendet ist, gelingt es, gut übereinstimmende Werte zu erhalten. Die Best. des Holzgummis im Laugenauszug erfolgt durch Oxydation mit Chromsaure statt durch Fallung mit Saure u. A. u. Wägung. Dadurch gelingt es, die Zeit der Holzgummibest. auf 2—3 Stdn. herabzusetzen. Daraus ergibt sich folgende Vorschrift: 5 g geraspelter Zellstoff werden mit 100 ccm 5 Vol.-%ig. NaOH 1—2 Stdn. bei 18° stehen gelassen, faserfrei abgesaugt, 25 ccm des Filtrats in einem 250 ccm-Meßkolben mit 8—10 ccm 1½-n. K2Cr2O7-Lsg. in schwefelsaurer Lsg. oxydiert, auf 250 ccm aufgefüllt u. in 50 ccm die nicht verbrauchte Chromlsg. jodometr. bestimmt. 1 ccm 1½-n. Bichromatlsg. entsprechen 10,13 mg Holzgummi. (Papierfabrikant 25 [1927]. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 617—20. Rottweil a. Neckar.)

Werner Enz, St. Gallen, Veredeln von Tuch durch einen galvanischen Mctallniederschlag. (D. R. P. 451 963 Kl. 48 a vom 16/1. 1925, ausg. 29/10. 1927. — C. 1927. II. 886.)

Improved Office Partition Co., Elmhurst, Long Island, übert. von: Alexander Winogradoff New York, V. St. A., Mischung zum Feuersichermachen von Faserstoffen, Holz usw. Man vermischt eine 15% ig. Lsg. von MgSO4 mit einer 10% ig. Lsg. von KHCO3 bei gewöhnlicher Temp. (A. P. 1645 173 vom 22/12. 1926, ausg. 11/10. 1927.)

"Snia" Societa di Navigazione Industria e Commercio Reparto Viscosa, Turin (Erfinder: G. Lazzarini, O. Severini und G. Elvardo), Spinnbad. (Schwed. P. 59 332 vom 3/4. 1922, ausg. 11/8. 1925. It. Prior. 7/4. 1921. — C. 1923. IV. 472.) KAU.

Bernhard Loewe, Zürich, Töten der in den Seidenraupenkokons enthaltenen Larven oder Puppen, dad. gek., daß man die Kokons der Einw. von Lsgg. von Alkalien, Erdalkalien, neutralen alkal. oder sauren Salzen, mineral. oder organ. Sauren oder von in A. oder Ä. emulgierten oder gel. Ölen oder sulfurierten Ölen o. dgl. gegebenenfalls unter Druck oder Vakuum, aussetzt, worauf die Kokons getrocknet u. entweder sofort oder später mittels eines beliebigen Verf. abgehaspelt werden können, wobei die Bäder, gegebenenfalls nach Wiederherst. ihrer ursprünglichen Konz. wiederholt verwendet

werden können. (D. R. P. 451 363 Kl. 29 b vom 30/1. 1923, ausg. 25/10. 1927. Zus. zu D. R. P. 413 093; C. 1925. II. 367.)

KAUSCH.

Wallerstein Co., Inc., ubert. von: Leo Wallerstein, New York, Entgummieren von Seide. Die Seide wird mit einem proteolyt. Enzym, das wirksam in einem neutralen, schwach sauren oder schwach alkal. Mittel ist, behandelt. (A. P. 1644764 vom 15/4. 1922, ausg. 11/10. 1927.)

KAUSCH.

World Bestos Corp., Paterson, New Jersey, übert. von: John Allen Heany, New Haven, Connecticut, Herstellung von Asbestpapier aus Asbestfasern, die mit einer Lsg. von Kalk, Soda u. Stärke im Holländer zu einem Brei verarbeitet werden, der nach dem Passieren von Siebwalzen als dünne Schicht auf ein Band aufgetragen, abgepreßt, entwässert, nachgepreßt u. aufgerollt wird. Das Papier ist weich, biegsam u. hat gute absorbierende Eigg. (A. P. 1642 495 vom 15/2. 1924, ausg. 13/9. 1927.)

Bertrand S. Summers, Port Huron, Michigan, Herstellung von Papiermasse aus pflanzlichen Fasern, wie Flachs, durch Aufschließen mittels Sulfitlauge unter Zusatz von Phosphorsäure oder l. Phosphaten, wie saures oder neutrales Na-Phosphat, insbesondere Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, wodurch die Fasern vor vollständiger Auflösung geschützt werden. Durch Zusatz von Kalk wird nach beendeter Kochung die H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Ca-Salz abgetrennt u. gesondert mit Alkalisulfat wieder in Alkaliphosphat zurückverwandelt. (A. P. 1643 826 vom 22/12. 1923, ausg. 27/9. 1927.)

M. F. MÜLLER.

Robinson Fibre Corp., Wilmington, Delaware, übert. von: Clarence R. Robinson, South Orange, New Jersey, Herstellung von Papiermasse. Zu dem Ref. nach E. P. 265 055; C. 1927. II. 350 ist nachzutragen, daß durch den Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zusatz zu dem Cellulosebrei die Harz- u. Ligninprodd. zerstört werden. Es wird ein beim Liegen nicht gelb u. bröckelig werdendes u. eine gleichmäßige Dicke aufweisendes Papier erhalten. (A. P. 1 644 447 vom 6/2. 1925, ausg. 4/10. 1927.)

M. F. MÜLLER.

J. J. H. Sturmey, Coventry, Massen aus Papierbrei. Die aus Papierbrei geformten hohlen Gegenstände werden durch Behandeln mit geschmolzenem Al-Resinat in der Form wasserdicht u. fest gemacht. (E. P. 276 395 vom 19/4. 1926, ausg. 22/9. 1927.)

E. Blank, Eitorf a. Sieg, Köln a. Rh., Deutschland, Verpackungshüllen. Hüllen aus Papier, Pappe usw. zum Verpacken von Verbandsstoffen, Medikamenten usw., werden durch Überziehen mit Celluloseesterlsgg. vollkommen dicht abgeschlossen. Man vermischt z. B. 1000 Teile einer Lsg. von 100 Teilen Nitrocellulose in 1000 Teilen Ä.-A. u. 100 Teilen einer Lsg. von 10 Teilen Celluloid in 1000 Teilen Aceton, der Mischung kann man noch Ricinusöl als Weichmachungsmittel zusetzen. (E. P. 276 501 vom 26/8. 1926, ausg. 22/9. 1927.)

26/8. 1926, ausg. 22/9. 1927.)

Hamersley Manufacturing Co., Garfield, New Jersey, übert. von: Harold A. Smith, Passaic, New Jersey, Herstellung von fettdichtem Papier, dad. gek., daß man das in üblicher Weise mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelte u. noch feuchte Papier in eine 2 bis 20°/oig. Lsg. von Stärke, stärkehaltige Prodd. oder Dextrin bei 60—120° eintaucht, darauf das Papier durch eine Walzenpresse leitet zur Entfernung der überschüssigen Lsg. u. dann trocknet. Die Weichheit u. Biegsamkeit wird durch Zusatz von hygroskop. Substst., wie MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> oder Glycerin, zu der Stärkelsg. erhöht, ebenso die Wasserfestigkeit durch Zusatz von Harzleim u. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, während durch H-CHO oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COONa das Papier konserviert u. durch Phenol antisept. wird. (A. P. 1 644 451 vom 15/8. 1925, ausg. 4/10. 1927.)

Mary E. Pennington, St. Davids, Pennsylvan., und Alex Brooking Davis, Cincinnati, Ohio, Strohpappe. Zerkleinertes frisches Stroh wird im Wasserdampf dest. u. dann mit O<sub>3</sub> behandelt. Hierdurch wird das Prod. geruchlos u. steril. (A. P. 1 645 997 vom 18/4. 1925, ausg. 18/10. 1927.)

Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof und Adolf Schneider, Kelheim, Nutzbarmachung des Heizwerts von Sulfitablaugen. u. dgl. durch Mischung mit heizkräftigen Brennstoffen, dad. gek., daß die Ablaugen mit festen Brennstoffen gemahlen u. daß die dadurch entstehende Trübe eingedampft wird. — 3 weitere Ansprüche betreffen Ausführungsformen des Verf. (D. R. P. 450 719 Kl. 10 b vom 21/5. 1924, ausg. 14/10. 1927.)

Brown Co., übert. von: George A. Richter und Milton O. Schur, Berlin, New Hampshire, Gewinnung von  $\alpha$ -Cellulosefaser durch Kochen von ungebleichter Sulfit-cellulosemasse mit einer Mischung von gelöschtem Kalk u. NaOH, wodurch  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Cellulose, sowie Lignin u. andere farbende Substst. aufgelöst u. entfernt werden. Es ist

vorteilhaft, den Cellulosebrei zuerst mit Kalkmilch, die die β- u. γ-Cellulose lost, zu kochen u. später die Lauge zuzusetzen, um Lignin u. die Farbstoffe zu lösen. Z. B. wird ein  $10^0/_0$ ig. Sulfiteellulosebrei mit Kalkmilch versetzt, die 6— $8^0/_0$  CaO auf trockne Cellulosemasse berechnet enthält, u. unter Rühren bei  $115-120^0$  5 bis 8 Stdn. gekocht, darauf werden 1-2º/o NaOH in Form einer 1-5º/oig. h. Lsg. zugefügt u. nach 1 Stde. wird die α-Cellulosemasse abgetrennt u. ausgewaschen. Durch nachfolgende Behandlung mit  $4-6^{\circ}/_{0}$  Ca(OCl)<sub>2</sub> wird eine sehr weiße  $\alpha$ -Cellulose erhalten. Ausbeute  $94^{\circ}/_{0}$ . Faserlänge 0,9-1,1 mm. Es ist gut, vor der Behandlung mit Kalk u. Lauge eine Cl<sub>2</sub>-Behandlung vorzuschalten, da dadurch nachher weniger Zusätze notwendig sind u. die Faser nicht so stark angegriffen wird, insbesondere wird ein länger faseriges Prod. erhalten. Die Lauge kann auch durch andere stark alkal. Substanzen ersetzt werden, wie Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, KOH. (A. P. 1643 355 vom 9/4. 1925, ausg. 27/9. M. F. MÜLLER. 1927.)

Manchester Oxide Co. Ltd., Manchester (Erfinder: R. H. Clayton, J. Huebner und H. E. Williams), Behandeln von Cellulose. (Schwed. P. 59 199 vom 9/1. 1919, ·ausg. 21/7. 1925. E. Priorr. 1/12. 1917 u. 27/6. 1918. — C. 1923. II. 591.) KAUSCH.

Augustin Pellerin, Trouville, Wollahnliches Celluloseprodukt. Man unterbricht die Spannung der aus dem Fällbade kommenden Fäden u. vermindert die Zugspannung derart, daß die Fäden gezwungen sind, in der Länge zurückzugehen. (Schwz. P. 121 072 vom 3/5. 1926, ausg. 1/7. 1927. F. Prior. 30/12. 1925.) KAUSCH.

F. N. Burt Co. Ltd., Toronto, Canada, übert. von: Marc Darrin, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., Herstellung von Gegenständen aus Faserstoffen und Schwefel. Man vermischt Faserstoffe, wie Zellstoff mit Schwefel u. formt; man kann die Gegenstände auch erst aus Zellstoff formen u. dann mit geschmolzenem S tränken; um die Viscositat des geschmolzenen S zu vermindern, vermischt man ihn mit Naphthalin, Diphenyl, Diphenylmethan, Benzyläther, Dibenzylketon, Fluoren, Carbazol, Naphthole, Naphthylamine, Tetrahydronaphthaline, Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-chlornaphthaline, Chinolin, Anthracen, Triphenylmethan, Triphenylphosphat. (A. P. 1644711 vom 10/6. 1924, ausg. 11/10. 1927.)

Hugo Manovill, New York, Verzieren von Gegenständen aus Celluloid. Man vermischt die Farbstoffe mit einem Lösungsm. für Celluloid zu einer dünnfl. Mischung u. spritzt sie unter so starkem Druck auf das zu verzierende Celluloid, das die Farbmischung in die Oberflache des Celluloid eindringt. Zur Erzeugung von Perlmuttermuster spritzt man auf die Celluloidgegenstände eine Mischung von Fischschuppentinktur mit Aceton auf, zweckmäßig in mehreren Schichten, nach dem Trocknen überzieht man das Ganze mit einer Celluloidlsg. (A. P. 1636523 vom 10/3. 1926, ausg. 19/7. 1927.) FRANZ.

H. E. B. Greene und J. H. Greene, Liverpool, Verzieren von Gegenstanden. Man taucht die Gegenstände in Mischungen aus Pigmenten u. flüchtigen Losungsmm., wie Lsgg, von Celluloseestern u. Farbstoffen; man kann das Eintauchen mehrfach wiederholen; zur Erzeugung von marmorahnlichen Verzierungen werden die Gegenstände nach dem Eintauchen gedreht; man kann die Gegenstände nacheinander in verschieden

gefärbte Bader tauchen. (E. P. 276 864 vom 8/11. 1926, ausg. 29/9. 1927.) FRANZ.

Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik, übert. von: Albert Beyler, Mannheim-Neckarau, Deutschland, Herstellung von Puppen und Puppenbestandteilen aus Cellulosederivaten. Man vermischt Celluloid oder ein anderes Cellulosederiv. mit einem weißen Pigmentfarbstoff u. setzt eine geringe Menge eines grünen Farbstoffes zu, nach dem Formen farbt man mit der Lsg. eines blutroten Farbstoffes; man erhalt fleischfarbene Massen. Man vermischt 100 Teile Nitrocellulose, Celluloseacetat oder ein anderes Cellulosederiv. mit 30 Teilen Campher oder einem Campherersatz, 1,5 Teilen Bleiweiß, Zinkweiß usw. u. 0,03 Teilen eines grünen Farbstoffes, nach dem Formen besprüht man mit der Lsg. eines blutroten Farbstoffes in Bzl., A., Bzn. usw. (A. P. 1645 275 vom 29/9. 1926, ausg. 11/10. 1927. D. Prior. 19/10. 1925.) Franz. Emil Czapek und Richard Weingand, Bomlitz bei Walsrode, Deutschland,

Herstellung von filmähnlichen Bändern aus Celluloselösungen. (A. P. 1 641 322 vom 15/1. 1926, ausg. 6/9. 1927. D. Prior. 15/10. 1921. — C. 1927. I. 1091.) FRANZ. Carbide and Carbon Chemicals Corp., übert. von: Joseph G. Davidson, Yonkers, New York, V. St. A., Celluloseesterlösungen. (A. PP. 1 644 417 u. 1 644 420

vom 13/6. 1924, ausg. 4/10. 1927. — C. 1926. I. 1076.)

Barrett Co., übert. von: Charles S. Reeve, Grantwood, New Jersey, V. St. A., Plastische Massen. Man vermischt etwa 1 Teil der nach Abdestillieren des Anthracens übergehenden Steinkohlenteerolfraktion mit etwa 1 Teil eines 40% flüchtige Stoffe enthaltenden fein pulverisierten Ölschiefers. Die Mischung wird dann 10—15 Stdn. unter Rückfluß auf 300—400% erhitzt. Das so erhaltene Prod. schm. nicht bis 500%, es ist elast. als Pech, es kann als Bitumen verwendet werden. (A. P. 1643 521 vom 24/1. 1922, ausg. 27/9. 1927.)

Cincinnati Grinders Inc., Cincinnati, Ohio, ubert. von: Fred. M. Kern, Detroit, Michigan, Schleifen von Faserstoffe enthaltenden Kunststoffen. Gegenstände aus Zellstoff, gemahlenem Papier, Holz, Gewebe, die mit Phenolformaldehydkondensationsprodd. imprägniert wurden, werden mit unter Verwendung von Petroleum als Schleiffl. geschliffen. (A. P. 1637 487 vom 5/11. 1923, ausg. 2/8. 1927.) FRANZ.

Respro Inc., Providence, übert. von: Royal K. Abbott, Cranston, Rhode Island, V. St. A., Kunstleder. Man tränkt Schichten von unverwobenen faserigen Stoffen, wie Baumwolle usw., mit einer Kautschuklsg. u. überzieht dann mit einer Lsg. von Nitrocellulose in Amylacetat oder Essigsäureäthylester oder von Celluloseacetat in Aceton, vor dem Aufbringen der letzten Überzüge kann man die Schichten kalandern, Mustern usw. (A. P. 1642 394 vom 30/3. 1926, ausg. 13/9. 1927. E. P. 276 392 vom 7/4. 1926, ausg. 22/9. 1927.)

Soc. Industrielle Des Matières Plastiques, Paris, Härten von Caseinmassen. Man vermischt Casein in der Kälte mit CH<sub>2</sub>O, Formaldehydbisulfit, Trioxymethylen u. A., preßt erst k., dann warm. Der Mischung kann man Quellungsmittel, wie Alkalien, Carbonate, Borate, Phosphate usw. zusetzen. (E. P. 276 542 vom 1/12. 1926, aug. 22/9. 1927.)

B. & H. Engineering Laboratories, Oakland, Californ., übert. von: Ira C. Barrows, Oakland, Mittel zum Rauhen von Bremsbändern, bestehend aus (85 Teilen) Ricinusol, (5 Teilen) Wassergasteer, (5 Teilen) Harz, (2 Teilen) Kresol u. (3 Teilen)-Schmieröl. (A. P. 1 645 682 vom 31/10. 1925, ausg. 18/10. 1927.) KAUSCH.

E. Arnould, Catéchisme du fabricant de papier. Traité classique d'enseignement de la fabrication du papier. Fontainebleau: Cuënot Bourges 1927. (327 S.) 8°. 75 fr. Lehr- und Handbuch der Pappenfabrikation. Tl. 1 u. 2. 2. Aufl. Unter Mitw. von A. Maste u. a. Fachleute bearb. von Ernst Kirchner. Biberach a. d. Riss, Wttbg.: Guntter-Staib 1926 (IV, 192, 69 S.) 4°. Lw. M. 15.—

Hermann Wenzl, Zellstofferzeugung mit Hilfe von Chlor. Berlin: Gebr. Borntraeger 1927. (IV, 81 S.) 4°. M. 7.50.

# XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Ryuji Kada, Entzündungstemperaturen von Hausbrandstoffen. (Journ. Fuel. Soc. Japan 6 [1927]. 63—65.)

BÖRNSTEIN.

J. Henselmann, Der Abstichgenerator Bauart Georgsmarienhütte. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 31 [1927]. 503—09. Georgsmarienhütte.) BÖRNSTEIN.

Edmond Marcotte, Moderne Verfahren zur Verkokung bei niederer Temperatur. Der neue Marcel Migeon-Ofen. Vf. beschreibt eine Verbesserung des Marcel Migeon-Ofens (vgl. Technique mod. 18. 691 [1927]), ausgeführt in Oberdoff, Österreich, zur Verkokung minderwertiger Brennstoffe (Torf, Holz, Braunkohle, Schiefer). Bei dem Ofen wird der Brennstoff durch Abgase vorgetrocknet, auf mehrere Retorten verteilt, in denen er einer Dest. unterworfen wird. Die Dest. Gase werden in den einzelnen Stufen abgezogen, die fl. Bestandteile kondensiert u. mittels eines Metallbades fraktioniert. Aus diesen Retorten gelangt der Brennstoff in Retorten zur Verkokung bei hoher Temp. (Technique mod. 19 [1927]. 682—86.)

F. E. Frey und W. P. Yant, Kohlenwasserstoffe im Gas der Tieftemperaturverkokung von Kohle. Die bei der Tieftemperaturverkokung einer in Utah gewonnenen Kohle erhaltenen Gase wurden unter besonderer Berucksichtigung der darin enthaltenen KW-stoffe untersucht, u. eine Anzahl niedrigerer KW-stoffe mengenmaßig ermittelt. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 488—92.)

Chozo Iwasaki, Über die Namengebung der Kohlenarten. Vf. schlägt eine Klassifikation der Kohlenarten vor, die etwa der deutschen Einteilung in Glanzkohle, Mattkohle u. Faserkohle entspricht. (Journ. Fuel Soc. Japan 6 [1927]. 66—67.) BÖRNST.

G. Stadnikow und N. Proskurnina, Ein Beitrag zur Abgrenzung der Begriffe Steinkohle, Braunkohle und Torf. Erwiderung auf KREULENS (C. 1927. I. 212) Ausführungen über die Beziehung zwischen der physikal. Natur von Kohlenproben u: der Größe der Adsorption. (Brennstoff-Chem. 8 [1927]. 305-06. Moskau, KARPOWS-Inst.)

BÖRNSTEIN.

D. J. W. Kreulen, Über die Beziehung zwischen der physikalischen Natur der Kohlenproben und der Größe der Adsorption. Erwiderung auf die Abhandlung von G. Stadnikow u. N. Proskurnina. Replik zur obigen Arbeit. (Brennstoff-Chem. 8 [1927]. 306. Rotterdam.)

Walter Fuchs, Über die Einwirkung von Bakterien auf Kohle. Zusammenstellung der alteren Literaturangaben über die Frage. (Brennstoff-Chem. 8 [1927]. 324—26. Mülheim-Ruhr, Kaiser Wilhelm-Inst. für Kohlenforschung.) BÖRNSTEIN.

Tadaji Shimmura und Yoshikiyo Oshima, Reaktionsfähigkeit von Koks. Es wurde die Rk.-Fähigkeit von 3 fein gesiebten Koksproben bei  $900^{\circ}$  gegenüber  $CO_2$  bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten ermittelt mit Hilfe des gebildeten CO, der Berührungsdauer u. der nach der Formel von CLEMENT, ADAMS u. HOSKINS (Bureau of Mines, Bull. 7. 1911) errechneten Rk.-Geschwindigkeiten  $k_1$  u.  $k_2$ . Die Rk.-Fähigkeiten der 3 Proben differieren untereinander vermutlich infolge der verschiedenen Zellstruktur u. dem Grade der event. nebenbei einhergehenden katalyt. Prozesse. Die Unterschiede der Konstanten  $k_2$ , welche die eigentlich in allen Fällen gleiche Zers.-Geschwindigkeit von CO vorstellt, sind hervorgerufen vermutlich durch Zers. von CO nach Passieren der Koksschicht im Rohr. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 166—67. Imp. Fuel Res. Inst.)

C. Krauch, Technische und wirtschaftliche Betrachtungen über Kohleveredelung unter besonderer Berücksichtigung der Hochdruckverfahren. (Petroleum 23 [1927]. 1213—16. 1240—48. — C. 1927. II. 1317.)

BÖRNSTEIN.

H. I. Waterman und J. N. J. Perquin, Beitrag zur Kenntnis des Berginverfahrens und Studie zur technisch-chemischen Erforschung von Kohlenwasserstoffgemischen. I. Unters. einer Anzahl käuflicher KW-stoffe nach physikal. Methoden auf ihre Reinheit. Durch gleiche Methoden wurde festgestellt, daß festes Paraffin beim Durchleiten durch die 10 m lange eiserne Spirale eines Gasphasen-Cracking-App. bei 450—460° unverändert blieb, weil der jeweilige Aufenthalt in der hohen Temp. nur 4 Sek. dauerte. — Durch Cracken von Paraffin unter Zusatz von 10—12°/<sub>0</sub> AlCl<sub>3</sub> auf 250—260° während 1—4 Stdn. wurde 25—30°/<sub>0</sub> Gasolin gebildet, während ca. 56°/<sub>0</sub> unverändertes Paraffin zurückerhalten wurden. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 13 [1927]. 413—23. Delft, Techn. Univ.)

S. A. Wikner, Teerdestillationsanlagen und Verfahren in Newcastle. Vortrag. Beschreibung der Fabrikanlagen der "Newcaste and Gateshead Gas Company". (Chem. Trade Journ. 81 [1927]. 444—45.)

Jung.

Hugo Kiemstedt, Über die Beseitigung des Schwefels in Handelsbenzolen. Es empfiehlt sich, den als SH<sub>2</sub> auftretenden S gleich nach der Dest. mit NaOH oder h. Sodalsg. auszuwaschen. (Brennstoff-Chem. 8 [1927]. 326—27. Bochum, Wissenschaftlich-techn. Abteilung des Benzolverbandes.)

BÖRNSTEIN.

schaftlich-techn. Abteilung des Benzolverbandes.)

T. Koch und A. Burrell, Herstellung von Amylacetat aus Erdgas. Die Herst. von Amylacetat aus den Pentanen des Erdgases durch l. Fraktionierung der Pentane aus dem Erdgas, 2. Chlorierung der Pentane, u. 3. Veresterung des Amylchlorids zu Amylacetat mit Na-Acetat wird beschrieben. Die Spaltung des Amylchlorids in Amylen u. HCl ließ sich durch Anwendung von akt. Kohle als Katalysator vermeiden. Kosten u. Ausbeuten werden angegeben. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 442—45.) Typke.

Franz Fischer und Helmut Pichler, Über die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Braunkohlenkoks bei 500°. Die Ergebnisse der Unters. von Hofmann u. Groll (C. 1927, I. 2256) ließen sich bei Wiederholung der Verss. nicht bestätigen. (Brennstoff-Chem. 8 [1927], 307—09. Mülheim-Ruhr.)

Chem. 8 [1927]. 307—09. Mülheim-Ruhr.)

H. Minssen, Quickbornit, ein fossiles Harz aus dem Himmelmoor in Holstein.

Das Material bildete schmutzigweiße, gelbliche, graue u. braunliche, bis zu 3 mm starke harzartige Krusten u. Borken, teils krystallin., teils verwittert amorph. L. in A., aus dem beim Verdunsten ein mit weißen Krystallen durchsetztes braunrotes, dickes, beim Erkalten erstarrendes, schwach aromat, riechendes Harz verbleibt. Die Krystalle bilden nach öfterem Umkrystallisieren aus A. u. Chlf. drusenartig gelagerte farblose Nadeln u. Schuppen, F. 195—196°, wl. in k. A., Il. in h. A., Ā., Chlf. u. Eg., l. in PAe. N u. S nicht vorhanden. Bruttoformel C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Es handelt sich um ein fossiles Torfharz, welches vielleicht aus Butyrit durch Oxydation entstanden ist. (Landwirtschl. Jahrbch. 65 [1927]. Erg.-Bd. I. 186—90. Bremen.)

GRIMME.

R. E. Gilmore, Gasolin aus Schieferöl und Ölsanden. Kanad. Ölschiefer u. -sande, nach den Crackverff. von Dubbs oder Cross verarbeitet, können bei steigendem Verbrauch von Kraftstoffen als Ergänzung der eingeführten Erdölprodd. wirtschaftliche Bedeutung gewinnen. Gasolinausbeuten von 60 Vol.-% von Schieferöl bzw. 40% von entwässerten Bitumen wurden erhalten. Die Prodd. arbeiten im Motor ohne Klopfen. (Oil Gas Journ. 26 [1927]. Nr. 23. 154—56.)

M. Wittlich, Fluorescenz von Ölschieferschwelprodukten. Die Urteere aus estländischem, mandschurischem Ölschiefer u. estländischem Dictyonemaschiefer u. ihre Destillate zeigen im Lichte der Quarzlampe Fluorescenzfarben, die nach Vf. bei der Unters. der Schwelprodd. nützliche Hinweise betreffend Herkunft, Arbeitsverf., Reinigung etc. geben können. (Brennstoff-Chem. 8 [1927]. 309—10. Tartu.) BÖRNST.

G. Egloff und J. C. Morrell, Erdölverarbeitung im Versuchslaboratorium. Genaue Beschreibung des jetzt in amerikan. Erdöllaboratorien eingehaltenen Arbeitsganges. (Petroleum 23 [1927]. 1299—1303. Ref. von L. SINGER-Wien.) BÖRNSTEIN.

Michael Freund, Korrosionserscheinungen bei der Erdölverarbeitung. Die Reservoire u. deren Armaturen, durch Benzin jeder schützenden Fetthaut beraubt, unterliegen der Verrostung, zu der auch in den Destillaten aufgelöste CO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> beitragen, ferner H<sub>2</sub>S u. organ. S-Verbb. Die Destillationsapparatur wird durch aus NaCl oder MgCl<sub>2</sub> entwickelte HCl, ferner durch CO<sub>2</sub> u. Luftsauerstoff aus dem Dampfkesselspeisewasser usw. stark angegriffen. Ein 100 t-Kessel verliert z. B. in einer Charge 4—5 kg Fe. (Petroleum 23 [1927]. 1347—48.)

W. C. Mitchell, Die thermodynamischen Verhältnisse bei der Ölraffinerie in ihrer Einwirkung auf die Form der Apparatur. Besprechung der neueren Einrichtungen u. Methoden in der Erdölverarbeitung. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 13 [1927]. 481—86.)

N. Tschernoshukow, Uber die Destillation von Erdölprodukten im Strom von verschiedenen Gasen. Entgegen der theoret. Erwartung fanden DOBRJANSKI u. MATUS-SOWSKI (Petroleumind. [russ. Neftjanoe Chozjajstwo] 10. 236; C. 1926. II. 303), daß die Verdampfungsgeschwindigkeit von Erdol in einem Gasstrom der Quadratwurzel aus der Gasdichte proportional ist. Vf. glaubt, daß dieses Resultat dadurch vorgetäuscht wurde, daß das kühlere Gas eine Kondensation der Dampfe bereits im Destillierkolben bewirkte; die Dest. dauerte deshalb desto langer, je höher die spezif. Warme des Gases war. Vf. leitete durch Bzn. (Fraktion 100-150°), das in einem bei 20° gehaltenen Wasserbad, in einem zylindr. Scheidetrichter sich befand, einen 20° warmen Gasstrom u. stellte fest, daß die abgetriebene Menge von der Gasart (Luft, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) unabhängig ist, wenn die Gase mit gleicher Volumgeschwindigkeit strömten. Bezieht man die verdampfte Menge auf gleiche durchgeleitete Massen Gas, so erscheint dementsprechend die Verdampfungsgeschwindigkeit desto höher, je leichter das Gas ist. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 63-65. Warmetechn. BIKERMAN. Inst. GRINEWETZKI u. KIRSCH.)

C. K. Francis, Neuerungen in der Behandlung der Leichtöle. Beschreibung der für die Reinigung u. Entfärbung der verschiedenen Leichtölfraktionen neuerdings angewandten Methoden. (Oil Gas Journ. 26 [1927]. Nr. 18. 201. 394—96.) Börnst.

I. Polsik, Dampfdruck von Benzinen. Vf. hat den Dampfdruck p verschiedener Benzinsorten bei verschiedenen Tempp. gemessen. Außer von der Temp. hängt p von Handelsbzn. auch vom Verhältnis "Dampfvolumen: Vol. der Fl." ab; je größer dieses Verhältnis ist, desto steiler steigt p mit der Temp. T an. Dagegen ist p engerer Fraktionen vom obigen Verhältnis unabhängig. Die Kurven "log p—log T" dieser Fraktionen verlaufen parallel mit solchen individueller KW-stoffe. Die Eindeutigkeit dieser Kurven gestattet, die molare Verdampfungswärme der Fraktionen nach der TROUTONSchen Regel, sowie nach HILDEBRAND (C. 1915. II. 384) zu berechnen. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 12 [1927]. 829—37.) BIKERMAN.

N. Tschernoshukow, Bestimmung der latenten Verdampfungswärme von Fraktionen des Benzins von Grosnyi. (Vgl. vorst. Ref.) Da die ursprüngliche u. die von Hildeberand modifizierte Troutonsche Regel nur die molare Verdampfungswärme zu berechnen gestatten, während für die Technik die spezif. Verdampfungswärme maßgebend ist, die sich aus der molaren nicht ermitteln läßt, weil das Mol.-Gew. der Benzinfraktionen unbekannt ist, leitet Vf. aus der Hildebrandschen Formel eine (falsche [Ref.]) Beziehung zwischen dem Mol.-Gew. u. der Druckabhängigkeit des Kp. ab, mit deren Hilfe er die Mol.-Geww. der Fraktionen berechnet. (Petroleumind. [russ.:

Neftjanoe Chozjajstwo] 12 [1927]. 838—39. Moskau, Warmetechn. Inst. GRINEWETZKI u. Kirsch.)

Bikerman.

S. Wyschetrawski, Über die Zusammensetzung des sowjetrussischen Exportbenzins. Ergebnisse der fraktionierten Dest. zahlreicher Proben. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 42—49.)

G. Stadnikow, Über die Klassifikation und Definitionen von Bitumen und bitumi-

G. Stadnikow, Uber die Klassifikation und Definitionen von Bitumen und bituminösen Substanzen für die russische chemische Technologie. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 12 [1927]. 845—52. Moskau.)

BIKERMAN.

C. E. Reistle jr., Über die Behandlung paraffinreicher Rohöle. Über Entstehung u. Verhütung von Paraffinausscheidungen u. Verstopfungen in Brunnen u. Leitungen paraffinreicher Erdölquellen. (Oil Gas Journ. 26 [1927]. Nr. 22. 124. 182—92.) BÖRNST.

B. Tarassow, Herstellung von Zylinderölen für überhitzten Dampf aus den gereinigten Masuten. Man behandelt den Masut mit einer mäßigen Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (z. B. 8°/<sub>0</sub>) u. filtriert ihn dann durch Silicagel. Das Filtrat wird mit überhitztem Dampf destilliert; das Destillat auf die Viscosität, D. usw. untersucht. Die nach ENGLER bestimmten Viscositäten verschiedener Fraktionen gleichen sich bei hohen Tempp. (z. B. 150°) fast völlig aus; die absol. Zähigkeiten (Ausflußzeit einer G e w i e h t s m e n g e) sind aber auch bei hohen Tempp. ebenso verschieden für verschiedene Fraktionen, wie bei tiefen. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 13 [1927]. 70—75. Grosnyi, "Grosneft".)

J. M. Wadsworth, Kontaktfiltration für Schmierole. Beschreibung der Methode der Schmierölentfarbung durch Filtration über Ton. (Oil Gas Journ. 26 [1927]. Nr. 18. 56. 102.)

BÖRNSTEIN.

Michael Otto, Über die Gewinnung von Ölen aus Äthylen und seinen Homologen. Durch Behandlung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (u. Homologen) mit BF<sub>3</sub> in Ggw. metall. Katalysatoren, besonders Ni, unter Druck bei gewöhnlicher Temp. lassen sich dickfl. KW-stoff-Gemische herstellen, die in ihren physikal. Eigg. besten Schmierölen durchaus gleichkommen. (Brennstoff-Chem. 8 [1927]. 321—23. Breslau, Kohlenforschungsinst.) BÖRNST.

Leon Poincare, Das Problem der Motorole. Welche Ersparnisse kann man durch Verbesserung der Verbrennung erreichen? (Technique mod. 19 [1927]. 648—52.) BÖRNST.

Michiaki Hasuda, Benzol als Motorbrennstoff. Beim Vergleich von Benzol mit Gasolin als Motorbrennstoff stellt Vf. die gleiche Leichtigkeit des Angehens, die calor. Überlegenheit des Bzl. bezogen auf das spezif. Gewicht, das günstigere Kompressionsverhältnis von Bzl. (6,90) gegenüber Gasolin (4,85) u. den geringeren Brennstoffverbrauch von Bzl. bezogen auf die Wegeinheit fest. Nach einem Hinweis auf kommende günstigere Ausbeuten an dem derzeit spärlichen Bzl. aus Kohle werden Vergleichsdaten beider Treibmittel tabellar. wiedergegeben. (Journ. Fuel. Soc. Japan 6 [1927]. 78—79.)

Wawrziniok, Ergebnisse von Versuchen zur Feststellung der Korrosion durch Motorenkraftstoffe. (Zwischenbericht.) Verss. von M. Lindner. (Vgl. Mitt. d. Inst. f. Kraftfahrwesen 3. 26.) Kritik an dem Vortrag von Schmidt (C. 1927. II. 1615). W. als Bestandteil der Kraftstoffe veranlaßt starke Korrosionswrkgg. Wasserfreies Normalbzn. u. absol. A. sind in jedem Verhaltnis mischbar. Vf. berichtet über Verss. über die Korrosion von Werkstoffen durch Motorkraftstoffe (Tabellen im Original). Braunkohlenbzn., Holzin u. Aectalpraparat II griffen Weißblech erheblich an. Verzinkung u. Verbleiung sind als Schutzschicht wenig geeignet. Am widerstandsfahigsten haben sich Proben aus V<sub>2</sub>A-Stahl erwiesen. Auch gewisse Sorten Al erwiesen sich als sehr widerstandsfahig. In Ausführung begriffene Verss. ergaben, daß bewegte Fll. ganz anders angreifen als ruhende. (Auto-Teehnik 16 [1927]. Nr. 21. 23—25. Nr. 22. 19 bis 28.)

Werschen-Weißenfelser Braunkohlen-Akt.-Ges., Halle a. S., Trocknen wasser-haltiger Brennstoffe im Rolleofen, dad. gek., daß das Trockengut, in üblicher Weise von oben nach unten zwischen Zylinderwand u. Glocken herabgleitend, der Beheizung von außen durch die Heizzüge u. gleichzeitig von innen durch den Innenraum der Glocken ausgesetzt wird. — 3 weitere Ansprüche betreffen Ausführungsformen des Verf. (D. R. P. 451 654 Kl. 10a vom 18/7. 1926, ausg. 29/10. 1927.) KAUSCH.

Fritz Caspari, Gelsenkirchen, Trocknung wasserhaltiger Massengüter aller Art wie Rohbraunkohle u. Torf mittels Extraktion, 1. dad. gek., daß als Extraktionsmittel verflüssigte, bei gewöhnlicher Temp. gasförmige, in W. l. Stoffe, z. B. verflüssigtes SO<sub>2</sub>, verwendet werden. — 2. unter Abscheidung des W. als Eis aus Gemischen mit

tiefsd. Lösungsmm., darin bestehend, daß man den tiefsd. Bestandteil teilweise verdampft. (D. R. P. 450 659 Kl. 10 e vom 26/6. 1924, ausg. 13/10. 1927.) KAUSCH.

F. Seidenschnur, Freiberg, Sachsen, Pulverisierter Brennstoff. Kohle, Braunkohle o. dgl. wird auf etwa 500° erhitzt u. dabei mit einem Vol. an O2 freier h. Gase der bituminöse Geh. ausgetrieben. Es bleibt ein an flüchtigen Stoffen reicher Koks zurück, der grob gemahlen wird. (E. P. 276 455 vom 8/6. 1926, ausg. 22/9. 1927.) KAU. International Combustion Engineering Corp., New York, übert. von: Walter Runge, East Orange, N. J., Verkoken von Kohle. Pulverisierte Kohle wird verkokt

u. dann mit Rohkohle gemischt nochmals erhitzt. (Aust. P. 2277/1926 vom 10/6. 1926, ausg. 2/6. 1927. A. Prior. 17/6. 1925. Zus. zu Aust. Pat. 25793/1925.) KAUSCH.

Synthetic Ammonia & Nitrates, Ltd. R. E. Slade und C. F. R. Harrison, Billingham, Stockton-on-Tees, Verkokung bei tiefer Temperatur. Man behandelt C-haltige Materialien mit überhitztem Wasserdampf, trennt die organ. Verbb. vom Dampf bei verhältnismäßig hoher Temp. (150°) u. läßt den Dampf von neuem durch das Material strömen. (E. P. 276 522 vom 13/10. 1926, ausg. 22/9. 1927.)

Arthur James Waters, Melbourne, übert. von: Ernest Woodhouse Smith und Thomas Campbell Finlayson, London, Gaserzeugung. Bei der Herst. von Kohlengas wird eine oder mehrere kontinuierlich arbeitende, senkrechte Retorten mit Koks beschickt u. sodann unter Bedingungen der Herst. von Wassergas betrieben u. der nichtverbrauchte Koks abgezogen. (Aust. P. 1805/1926 vom 12/5. 1926, ausg. 30/6. 1927.)

Paul L. Hahn, Kassel-Wilhelmshohe, Gemisch brennbarer Dampfe und Gase. Man verdampft fl. Brennstoff unter Druck, gibt ihm dann Dampfe eines anderen Stoffes (überhitzter Wasserdampf) bei. (Schwz. P. 122 018 vom 5/9. 1925, ausg. 16/8. 1927.) KAU.

Richard Nübling, Stuttgart-Gaisburg, und Robert Mezger, Stuttgart, Herstellung von Starkgas im Kohlenwassergaserzeuger unter Einführung von in der Kühlereinrichtung abgeschiedenem Schwelteerol in den von den Heißblasegasen erhitzten, als Carburator dienenden Warmespeicher, dad. gek., daß das gesamte dem Schwelschacht entströmende Rohgas dem Reiniger zugeführt u. die Einführung der Zersetzungserzeugnisse der Carburieröle aus der Carburierkammer in den Gaserzeuger ohne Benutzung der dem Schwelschacht entströmenden Rohgase erfolgt. — Weitere 3 Ansprüche betreffen Ausführungsformen des Verf. (D. R. P. 451 608 Kl. 24e vom 12/4. 1925, ausg. 29/10. 1927.) KAUSCH.

Humphreys & Glasgow Ltd. und J. C. Stelfox, Westminster, Wassergusgeneratoren. Ein Kern hangt von einem Rahmen in die Mitte der Destillierkammer einer Totalvergasungsanlage u. vergrößert die Wandfläche, verhindert eine ungleichmäßige Verkokung u. hält den verkokten Brennstoff in einer ungebrochenen ringförmigen M. (E. P. 276 753 vom 4/6. 1926, ausg. 29/9. 1927.)

Robert D. Pike, San Francisco, Olgas. Man bringt Öl mit erhitzten Flächen

in Berührung in einem geschlossenen Raum, führt dann die erzeugten Gase, die Kohleteilehen mitführen, gemischt mit Dampf durch eine ebenso eingerichtete Kammer u. reichert dann das Endgas in einem geschlossenen Raum (mit Heizflächen) mit Ol an.

(A. P. 1 644 146 vom 2/5. 1923, ausg. 4/10. 1927.)

N. V. Werktuigenfabriek Rotator, Amsterdam (Erfinder: J. D. Filarski), Acetylenentwickler. (Schwed. P. 59 404 vom 15/6. 1923, ausg. 25/8. 1925. — C. 1924. II. 2725.)

New Souther Cross Motor Fuel Ltd., Melbourne, übert. von: Ernest Hilton Long, Murrunbeena, Victoria, Destillation von Schiefer u. dgl. Man führt inertes h. Gas (CO2) durch eine Kohlemasse in einer Retorte oder Destillationskammer, erhitzt dann die M. (Aust. P. 346/1926 vom 29/1. 1926, ausg. 30/12. 1926.)

John Lloyd Strevens, Sydney. Behandeln von Olschiefer. Man verflüssigt, entschwefelt u. entoxydiert die organ. Stoffe der Schiefer in Behalter durch Einwirkenlassen von Wassergas mit mehr als 45% H<sub>2</sub> auf die gemahlenen Schiefer unter Druck. (Aust. P. 424/1926 vom 14/2. 1926, ausg. 19/5. 1927.) KAUSCH. George Alexis Bronder, Tasmania, Austr., Destillation von Olschiefern u. dgl.

Man treibt ein erhitztes Gemisch von Hartgasen u. verbrannten Ofengasen in die

Retorte unterhalb der Charge u. zieht gleichzeitig die auftretenden Gase oben von der Charge ab. (Austr. P. 1089/1926 vom 22/3. 1926, ausg. 14/7. 1927.) KAUSCH.

Jefferson Construction and Oil Treating Co., übert. von: George W. Coggeshall und Arthur Reilly, Washington, Columbia, Trennung von Emulsionen, insbesondere von Rohpetroleum in Erdöl u. W. durch kräftiges Verrühren mit einer aromat.

oder aliphat. Sulfosaure oder deren Salzen u. durch späteren Zusatz einer Alkali- oder Erdalkalisalzlsg. Z. B. wird eine Lsg. aus 1 Teil einer aromat. Sulfosaure u. 9 Teilen W. mit 500 Teilen Emulsionsöl verrührt u. dann werden  $7^1/_2$  Teile Koch- oder Steinsalz in  $20^0/_0$ ig. wss. Lsg. zugesetzt. Nach tüchtigem Durchrühren trennt sich beim Stehen das W. von dem Öl. Die Sulfosauren können auch durch Seife ersetzt werden, so daß im Beispiel 1 Teil Sulfosaure durch 2 Teile Seife zu ersetzen ist. Bei schwer zu trennenden Emulsionen wird die M. auf 70—95° erwärmt. (A. PP. 1643698 u. 1643699 vom 10/11. 1924, ausg. 27/9. 1927.)

Axtell Research Laboratories Inc., Los Angeles, Californ., übert. von: Frank C. Axtell, Süd-Pasadena, Californ., Raffinieren von Petroleum zwecks Verminderung seines S-Gehaltes. Man behandelt das Petroleum mit rauch. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die mit einem aromat. KW-stoff (Bzl., Toluol, Xylol oder Gemische dieser) versetzt ist. (A. P. 1645 679 vom 27/12. 1926, ausg. 18/10. 1927.)

KAUSCH.

Standard Development Co., Delaware, übert. von: James Ray Carringer,

Standard Development Co., Delaware, übert. von: James Ray Carringer, Elizabeth, N. J., Kontinuierliche Destillation von Kohlenwasserstoffen in einer Vielzahl von in Reihen angeordneten Blasen mit je einem Fraktionskondensator usw. (A. P. 1644 324 vom 6/5. 1921, ausg. 4/10. 1927.)

Gasoline Products Co., Inc., New York, übert. von: Walter M. Cross, Kansas City, Miss., Umwandlung von Öl. Man bringt das Öl auf eine Cracktemp. in einer Heizphase u. führt es durch eine Umwandlungsphase, u. hält es unter dem erforderlichen Druck durch die sich dabei entwickelnden Dāmpfe fl. u. läßt es durch eine Verdampfzone gehen u. trennt dort die Fl. u. die Öldämpfe, die man fraktioniert kondensiert. (A. P. 1644 991 vom 3/4. 1923, ausg. 11/10. 1927.)

Texas Co., New York, übert. von: René de M. Taveau, Elizabeth, N. J., Behandeln von Kohlenwasserstoffen, um aus höher sd. KW-stoffen niedriger sd. zu gewinnen. Man hält in einer Blase eine Menge Öl aufrecht u. führt dem Boden der Blase Warme zu, so daß das Öl auf die Verdampfungstemp. kommt, während eine bestimmte Menge von AlCl<sub>3</sub> zurückgehalten wird, die vom erhitzten Boden der Blase sich entfernt. (A. P. 1645 553 vom 16/3. 1923, ausg. 18/10. 1927.) KAUSCH.

M. Singer, Bukarest, Destillieren von Ölen. App. zum Dest. von KW-stoffen. (E. P. 276 302 vom 19/4. 1927, Auszug veröff. 19/8. 1926. Prior. 19/8. 1926.) KAUSCH.

J. F. P. de la Roboisière, New York, Cracken von Kohlenwasserstoffen. Die Dampfe einer Blase, in der Mineralöle oder Gemische von Kohle, Braunkohle o. dgl. mit Roh- oder Brennol, Teer, Pech o. dgl. gecrackt werden, leitet man durch eine Zone, in der eine konstante Temp. (410—460°) durch Einführen einer Fl. wie W. oder Bzl. oder eines Flussigkeitsgemisches von konstantem Kp. mit den Dämpfen gehalten wird. (E. P. 276 532 vom 12/11. 1926, ausg. 22/9. 1927.) KAUSCH.

Aktiebolaget Separator, Stockholm (Erfinder: E. A. Forsberg), Reinigen von Ol. (Schwed. P. 59 250 vom 18/3. 1924, ausg. 28/7. 1925. — C. 1926. I. 3448.) KAU.

Mineral Akt.-Ges. Brig, Brig, Schweiz, Emulsionen bituminöser Stoffe. Die, vorzugsweise geschmolzenen, bituminösen Stoffe wie Teer, Asphalt u. dgl., werden mit Emulsionen neutraler bzw. neutralisierter Glyceride, wie Knochenfett, Fischöl, Wollfett, Palmöl o. dgl., in Soda- oder Pottaschelsg. gemischt. Dem bituminösen Stoff können 1—5% eines flüssigen KW-stoffes, wie Petroleum, Bzn., CCl., o. dgl. zugesetzt werden. (E. P. 276 543 vom 3/12. 1926, ausg. 22/9. 1927.)

KÜHLING.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procedes Thomson-Houston, Frankreich, Seine, Herstellung von Emulsionen aus Asphalt oder Teer, wie Gilsonit, mit Ölen, wie Leinel, unter Zusatz von Kautschuk. 85 Teile oxydiertes Leinel, 85 Teile chines. Holzel, 50 Teile Kautschuksaft, 10 Teile Ruß, 10 Teile Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden 2 Stdn. auf 250° erhitzt. Zu dieser homogenen Mischung werden 150 Teile Gilsonit, 10 Teile Harz u. evtl. 5 Teile Schwefel zugesetzt u. die M. 1 Stde. auf 250° erhitzt, wobei vollständige Leg. eintritt. Hierzu wird sd. W. gesetzt, wodurch eine Emulsion erhalten wird. Der Zusatz des Kautschuks kann auch zu der fertigen Emulsion stattfinden. Gegenstände, die durch Eintauchen mit der Emulsion überzogen werden, sind gegen Korrosion geschützt u. deren Oberfläche besitzt eine größere Haftfestigkeit. (F. P. 32 161 vom 3/8. 1926, ausg. 12/9. 1927. Zus. zu F. P. 577488.) M. F. Müller.

32 161 vom 3/8. 1926, ausg. 12/9. 1927. Zus. zu F. P. 577488.) M. F. MÜLLER.
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Pungs, Ludwigshafen a. Rh. und Michael Jahrstorfer, Mannheim), Verbesserung der Eigenschaften von Montanwachs nach D. R. P. 409 420, dad. gek., daß man geringe Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder saure Salze oder beides zusetzt. (D. R. P. 451 187 Kl. 23 b vom 14/9.

1926, ausg. 21/10. 1927. Zus. zu D. R. P. 409420; C. 1925. 1. 1831 [Bad. Anilin-& Soda-Fabrik].)

KAUSCH.

Aktiebolaget Separator-Nobel, Stockholm (Erfinder: H. O. Lindgren), Gewinnung von Paraffin aus flüssigen Kohlenwasserstoffen. (Schwed. P. 58 706 vom 28/11. 1923, ausg. 28/4. 1925. — C. 1925. I. 2352.)

KAUSCH.

28/11. 1923, ausg. 28/4. 1925. — C. 1925. I. 2352.)

Sun Oil Co., Philadelphia, übert. von: Arthur E. Pew jr., Bryn Mawr, und Henry Thomas, Ridley Park, Pennsylvan., Apparat zum völligen Abtrennen von Gasolin aus Mineralol, bestehend aus einer langen Destillationsblase, die eine Menge Ol aufzunehmen vermag, Vorr. zum Aufnehmen u. Verteilen des Öles im oberen Teil des Behälters, einer Öltransportvorr., die aus einer Reihe gereingter Pfannen im oberen Teil des Behälters besteht u. durch die das Öl in den Behälter in dünner Schicht fließt. (A. P. 1645 969 vom 23/2. 1924, ausg. 18/10. 1927.)

KAUSCH.

Burmah Oil Co. Ltd., Glasgow, übert. von: Paul Fraser, Syrien, Burma, Raffinieren von Mineralölen und deren Destillaten. Man behandelt die Öle mit reinem Phenol, das 5% W. enthält u. trennt sodann das Öl vor dem Waschen ab. (Aust. P. 1015/1926 vom 16/3. 1926, ausg. 9/12. 1926.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Reinigen von Ölen. Man befreit gecrackte Öle von den ungesättigteren Bestandteilen durch Erhitzen mit wasserhaltigem FeCl<sub>3</sub>. (E. P. 276 427 vom 26/5. 1926, ausg. 22/9. 1927.)

KAUSCH.

FeCl<sub>3</sub>. (E. P. 276 427 vom 26/5. 1926, ausg. 22/9. 1927.)

James Albert Burton, Brooklyn, N. Y., Schmiermittel, bestehend aus einem Gemisch eines Schwerols, von Rohöl, raffiniertem Öl, A., Amylacetat u. Graphit in unfühlbarer Form o. dgl. (Aust. P. 2020/1926 vom 25/5. 1926, ausg. 7/10. 1926.)

KAUSCH.

Anglo-European Co., Ltd., London, und Britische Holz-Agentur A.-G., Wien, Herstellung eines leicht biegsamen Holzes. Das Holz wird gekocht oder gedämpft u. vor der Aufstapelung in der Richtung der Faser in die gewünschte Form gepreßt. (E. P. 275 058 vom 25/11. 1926, ausg. 25/8. 1927.)

Western Union Telegraph Co., New York, übert. von: Leo P. Curtin, Freehold, V. St. A., Holzkonservierung. Man imprägniert das Holz mit einer wss. Lsg. von Salzen, welche unter Einfluß des Luft-O<sub>2</sub> stark giftige ll. Verbb., z. B. CuHAsO<sub>3</sub>, bilden. Als besonders geeignet hat sich eine Lsg. aus 1000 Tln. CuSO<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O, 240 Tln. NaHSO<sub>3</sub>, 305 Tln. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1500 Tln. NaCl, 200 Tln. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u, 170 Tln. NaF erwiesen. (A. P. 1620 152 vom 24/6. 1925, ausg. 8/3. 1927.)

Ralph Howard Haudy, Berkeley, Californien, Holzkonservierungsmittel. Das Mittel besteht aus einer Wasser- u. Ölemulsion von besonders folgender Zus.: 37,1% Mineralol, 1,83% Kresol, 57,75% W., 2,89% ZnCl<sub>2</sub>, 0,43% NH<sub>4</sub>OH. (A. P. 1 633 095 vom 3/2. 1925, ausg. 21/6. 1927.)

Satin Finish Hardwood Flooring Co., Ltd., Weston, übert. von: William Cecil Gardiner, Toronto, Ontario, Canada, Behandlung von Bauholz. Um das Sichwerfen, Verbiegen usw. von Holz zu verhüten, werden die Bretter o. dgl. zwischen Walzen durchgeführt, wobei man sie einer Behandlung mit einer M. aus denaturiertem A., Terpentin u. Kopal aussetzt. (A. P. 1635 665 vom 29/10. 1925, ausg. 12/7. 1927.)

Gilbert Gunn, Glasgow, England, Impragnierungsmasse für Bauholz und andere Stoffe. Die M. besteht aus einer mittels CH<sub>3</sub>COOH angesauerten wss. Lsg. von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (5,6°/<sub>0</sub>), CuSO<sub>4</sub> (5,6°/<sub>0</sub>). Das mit dieser Fl. behandelte Holz kann noch mit h. Holzoder Rindenextrakt, wie aus Catechu oder Quebracho, gewaschen oder besprengt werden. (E. P. 273 007 vom 26/3. 1926, ausg. 21/7. 1927.)

Société de Recherches et de Perfectionnements Industriels, Frankreich, Verfahren zur Holzimprägnierung. Die zur Imprägnierung verwendete M. besteht 1. aus Stoffen von rein antisept. Wrkg. (Kreosot, Phenole, Kresole u. dgl.), 2. solchen von starker Eindringungsfähigkeit (Petroleum, Masut, Schieferöle, Harze u. dgl.), u. 3. aus Prodd. von viscoser Beschaffenheit (Steinkohlenpech, Petroleumpech u. dgl.). (F. P. 592 827 vom 9/4. 1924, ausg. 11/8. 1925.)

Roger Jumentier, Frankreich, Holzkonservierungsmittel. Die M. besteht aus 750—900 Gewichtsteilen Teer, 70—120 Gewichtsteilen Harz u. 20—70 Gewichtsteilen S. Zum Schutz von Gegenständen, welche besonders W. oder großer Feuchtigkeit ausgesetzt sind, fügt man der M. noch etwa 50 Gewichtsteile Graphit hinzu. (F. P. 617 263 vom 20/10. 1925, ausg. 16/2. 1927.)

Richter, Gutzwiller & Co., Schweiz, Regenerierung von Hartholz. Holz, z. B. solches von Fenstern, Türen u. dgl., welches den Ulbilden der Witterung ausgesetzt

ist, wird mit einer M. aus W., A., Oxalsäure, Glycerin, Citronen- u. Weinsäure bei bestimmter Temp. behandelt. (F. P. 627 227 vom 6/11. 1926, ausg. 29/9. 1927.) Schütz.

Thomas Lancelot Allison, Kilburn und Bernard Brown, New Southgate, England, Verfahren zum Widerstandsfähigmachen, zur Erhöhung der elektrischen Isolierfähigkeit und zum Wasserdichtmachen von porösen Stoffen, wie Holz, Papier u. dgl. Die zweckmäßig getrockneten Stoffe werden mit fl. S bei über 150°, evtl. im Vakuum oder unter Druck, behandelt. (E. P. 272781 vom 16/12. 1926, ausg. 14/7. 1927.) Schütz.

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., übert. von: Ewald von Retze, Konstanz i. B., Gewinnung von konzentrierter Essigsäure aus rohem Holzessig. Man entfernt den CH<sub>3</sub>OH aus dem Holzessig, setzt A. hinzu, verestert die im Holzessig enthaltenen Säuren vollständig mit dem A., trennt den Essigsäureäthylester von den Estern der homologen Säuren ab, verseift das Äthylacetat durch Zugabe beschränkter Mengen W. zum Teil, dest. den unzers. Ester u. abgespaltenen A. aus dem Hydrolysat ab u. dest. zum Schluß die konz.  $CH_3CO_2H$  über. (Can. P. 266 537 vom 14/6. 1926, ausg. 7/12. 1926.)

Gulf Refining Co., Pittsburgh, übert. von: Samuel P. Marley, Pittsburgh und William A. Gruse, Wilkinsburg, Pennsylvan., Brennstoffmischung, bestehend aus flüchtigen Petroleumölen u. einem Alkoxyderiv. einer aromat. Aminoverb. (Anisidin, Phenetidin). (A. P. 1 645 109 vom 28/7. 1924, ausg. 11/10. 1927.) KAUSCH.

Arthur Einest Everest, The higher coal-tar hydrocarbons. London: Longmans 1927. (348 S.) 8°. 18 s. net.

Leopold Richter, Benzelabscheider. München: R. Oldenbourg 1927. (11 S.) 4°. = Gesundheits-Ingenieur. Beihefte. Reihe 2, H. 5. nn. M. 1.80.

# XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Tadeusz Urbanski, Photographische Untersuchungen des Detonationsverlaufes brisanter Sprengstoffe. Photograph. Feststellung des Verlaufs der Detonation von Sprengstoffen, die, in Glasröhren eingefüllt, freihängend mit einer Sprengkapsel Nr. 8 zur Entzündung gebracht wurden. Die Unterss. erstreckten sich auf Ammonite, Trinitrotoluol, Pikrinsäure, Dynamit, Bradyte (Wettersprengstoffe mit NaCl) u. Nitroglycerin. Die Lichterscheinungen setzen sich nicht gleichmäßig durch die Sprengstoffsäule fort, sondern es entstehen dunkle u. helle Stellen, welche Vf. auf Temp.-Unterschiede in der Explosionsstrecke als Folge der ehem. Rkk. zwischen den Zers.-Prodd. zurückführt. Die Schlieren ziehen sich mitunter deutlich spiralförmig durch das Rohr, was für eine spiralförmige Fortpflanzung der Detonationswelle spricht. Aus dem Rohre tritt die Explosionsflamme strahlenformig aus. Durch Unterbrechung der Sprengstoffsäule wurden Detonationswellen durch Explosionsstöße erzeugt. Sie wurden ident. mit den durch Initialzündung entstandenen Explosionswellen befunden. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 22 [1927]. 270—73.)

Arnold Schmid, Glykoldinitrat als Basis gelatinöser Sprengstoffe. Verss. des Vf. über einen Ersatz des Nitroglycerins in schwer gefrierbaren gelatinösen Sprengstoffen durch Verwendung von Nitroglykol als Sprengstoffbasis. — Bei Nitrierungsverss. von Glykol mit einer Mischsaure 50: 50 tritt als Vorteil gegenüber der Nitroglycerinerzeugung der raschere Verlauf der Scheidung des sauren u. besonders des neutralen Ols von der Abfallsäure in Erscheinung. Sehr unangenehm sind dagegen die physiolog. Wrkgg. des Nitroglykols. Der niedrigere Jodkaliumtest gegenüber dem Nitroglycerin ist auf die größere Flüchtigkeit zurückzuführen; eine geringere chem. Beständigkeit des Nitroglykols darf daraus nicht gefolgert werden. Das Nitroglykol zeigt im Vergleich zu Nitroglycerin eine viel höhere Gelatinierungsgeschwindigkeit für Nitrocellulose. Die Quellung erfolgt so schnell, daß die Flocken schon oberflächlich gelatiniert sind, bevor das Nitroglykol in das Innere eindringen kann. Dieser Nachteil laßt sich dadurch beheben, daß man die Temp. der Gelatinierung auf 0 bis —15° herabsetzt. Beim nachträglichen Ansteigen der Temp. auf 0 bis +5° tritt eine vollkommen homogene Gelatinierung ein. Gelatiniert man mit Mischungen von Nitroglycerin mit 30—50°/<sub>0</sub> Nitroglykol, so kann die Gelatinierung bei Normaltemp. leicht durchgeführt werden. Das Optimum der Löslichkeit, sowie das Maximum der Viscosität der erhaltenen Gelatinen liegen für Nitroglycerin u. Nitroglykol übereinstimmend bei einem N<sub>2</sub>-Geh. des Nitrocellulose von 12,1°/<sub>0</sub>. — Das Kneten u. Patronieren der Sprengstoffe ist bei mäßigen Tempp. auszuführen.

stoffen bei 35—38° zeigten bei allen Sprengstoffen eine große Verflüchtigung des Nitroglykols in unpatroniertem Zustande. Durch Patronierung wird dagegen die Flüchtigkeit sehr herabgesetzt u. ist nicht viel größer als bei Nitroglycerinsprengstoffen. Die Sprengstoffe mit Nitroglykol geben einen guten Test, ihre sprengehem. Konstanten sind denen der Dynamite gleich. Die Detonationsübertragungsfahigkeit ist sogar 2—3-mal besser als bei Nitroglycerinsprengstoffen. Die Handhabungssieherheit ist infolge der geringeren Schlagempfindlichkeit größer, die Gefrierbarkeit infolge des niedrigeren F. des Nitroglykols sehr herabgesetzt. (Ztschr. ges. Schießu. Sprengstoffwesen 22 [1927]. 273—76. Wien.)

H. Kast, Untersuchungen über den Ersatz des Nitroglycerins in Ammonsalpeter-sprengstoffen durch andere Zusätze, insbesondere Kaliumperchlorat, und über den Einfluβ solcher Zusatze auf die sprengtechnischen Eigenschaften dieser Sprengstoffe. Von den drei Möglichkeiten für einen Ersatz des Nitroglycerins in Ammonsalpetersprengstoffen - nämlich 1. Erhöhung des Geh. an Nitro-KW-stoffen, 2. Ersatz des Nitroglycerins durch Nitrocellulose u. 3. Ersatz eines Teiles des Ammonnitrats durch andere Sauerstoffträger - kommen 1 u. 2 infolge einer Herabsetzung der Schlagwettersicherheit u. einer stärkeren Giftigkeit der Nachschwaden der so erhaltenen Sprengstoffe nicht in Frage. Es bleibt also nur die 3. Möglichkeit u. Vf. stellte Verss. an, das Nitroglycerin in Kriegsdonarit (NH<sub>1</sub>NO<sub>3</sub> 80°/<sub>0</sub>, Dinitrotoluol 12°/<sub>0</sub>, gelatin. Nitroglycerin 4°/<sub>0</sub>, Holzmehl 4°/<sub>0</sub>) durch Zusatz von Kaliumperchlorat zu ersetzen. Es zeigte sich, daß die Menge des Perchloratzusatzes in den Grenzen von 10—30°/<sub>0</sub> weder auf die Empfindlichkeit gegen mechan. Einww. noch gegen Warmeeinww. einen wesentlichen Einfluß ausübt. In der Sprengwrkg. im Bleizylinder, sowie in der Brisanz (Stauchwrkg.) stehen die Perchloratmischungen den Vergleichssprengstoffen nicht nach. In der Detonationsempfindlichkeit dagegen stehen sämtliche Mischungen hinter normalem Donarit zurück. Während dieses mit einer 0,8-g-Sprengkapsel zur Detonation kommt, sind hierzu bei den Perchloratmischungen 1-g-Kapseln nötig. Die gunstigsten sprengtechn. Eigg. kommen einer Mischung von 72%, NH4NO3 mit 10% KClO<sub>4</sub>, 15°/<sub>0</sub> Dinitrotoluol u. 3°/<sub>0</sub> Holzmehl zu. Mischungen mit Zusätzen von Ammon-perchlorat unterscheiden sich in der Empfindlichkeit gegen mechan. Einww. u. in der Detonierbarkeit nicht von den KClO4-haltigen. Dagegen wird die Sprengwrkg. im Bleizylinder, nicht aber die Brisanz erhöht. - Ein Ersatz des Nitroglycerins durch Kaliumnitrat erhoht die Schlagempfindlichkeit der Sprengstoffe; das Verh. gegen Warmeeinww. wird ebenso wie bei der Verwendung von KClO4 nicht geandert. Beim Ersatz des fl. Dinitrotoluols durch festes wird die Schlagempfindlichkeit nur wenig crhoht, die Warmeempfindlichkeit bleibt ungeändert. — Es werden weitere Verss. über einen Ersatz von Ammonnitrat in Wetterbradit III (64% NH4NO3, 100% Trinitrotoluol, 2º/<sub>0</sub> Holzkohle, 10º/<sub>0</sub> KClO<sub>4</sub>, 14º/<sub>0</sub> NaCl) durch Zusatz von Nitroglycerin bzw. Änderung des Trinitrotoluolgeh. u. für eine Reihe in dieser Weise hergestellte Sprengstoffe die Lagerfahigkeit, Detonationsgeschwindigkeit, Sprengwrkg. im Bleizylinder, Stauchwrkg., Detonationsempfindlichkeit u. Detonationsübertragungsfähigkeit mitgeteilt. Schließlich wird über Verss. eines Ersatzes von Getreidemehl im Donarit durch Holzmehl, Holz- u. Braunkohle berichtet. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 22 [1927]. 208—13. 243—47. 279—83. Berlin, Chem.-techn. Reichsanstalt.)

D. L. Allan, Die bei einem Ersatz des Tauchverfahrens zur Nitrierung von Baumwolle entstehenden Vorteile. Vf. vergleicht das alte Tauchverf. zur Gewinnung von
Nitrocellulose mit dem sog. "Verdrängungsverfahren", das in Waltham Abbey angewendet wird. Das letztere Verf. zeichnet sich vor dem Tauchverf. durch eine große
Vereinfachung, geringere Belästigung durch nitrose Gase, geringeren Apparaturverschleiß usw. aus. (Journ. South African chem. Inst. 10 [1927]. Nr. 2. 16
bis 17.)

A. Colly, Vorkommnisse beim Gebrauch von Sprengstoffen in den Witswatersrandminen. Notiz über die Erforschung gewisser Versager. Kurze Erörterung über einige Fälle des Versagens von Sprengkapseln bei der Verwendung in Minen. (Journ. chem. metallurg. mining Soc. South Africa 28 [1927]. 38—40.)

METZ.

Chlopin, Militärische und sanitäre Grundlagen des Gasschutzes. Ausführliche Mitteilungen über den Gaskrieg u. die damit zusammenhängenden Fragen unter besonderer Berücksichtigung der russ. Verhältnisse. Es wird über Vorbereitung u. Art des Gaskrieges, Anwendungsart der Giftstoffe, Klassifikation u. Charakteristik der wichtigsten im Gaskriege verwandten Kampfstoffe, über Zusatzstoffe u. Rauch-

erzeuger, Wrkg. der chem. Kampfgase auf Uniformstoffe u. Nahrungsmittel, sowie über Schutzmaßnahmen gegen Giftgase berichtet. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 22 [1927]. 192—94. 227—30. 262—66. 297—302. Leningrad.) METZ.

A. S. Webb, Die Analyse von Nitroglycerinabfallsaure. Die Analyse der Abfallsaure erstreckt sich auf die Best. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Gesamtstickstoff, HNO<sub>2</sub> u. organ. Stoffen. Zur Best. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird eine Probe bei 125° im CaCl<sub>2</sub>-Bad 20 Min. lang unter Durchleiten von Dampf von HNO<sub>3</sub> befreit. Die zurückbleibende Lsg. enthält H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Letztere wird zunächst durch Titrieren mit KMnO<sub>4</sub>-Lsg. bei 60° bestimmt, anschließend wird die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit NaOH-Lsg. nach Zusatz von 1 cem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3°/<sub>0</sub>) für je 5 cem vorher verbrauchtes KMnO<sub>4</sub> ermittelt. Als Indicator dient Methylrot. Der Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hat den Zweck, die den Endpunkt der Titration verschleiernden organ. Stoffe zu zerstören. Die bei der Oxydation der H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durch KMnO<sub>4</sub> verbrauchte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird aus der zugegebenen KMnO<sub>4</sub>-Lsg. berechnet u. zu der alkalimetr. bestimmten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> addiert. — Gesamtstickstoff wird im Nitrometer bestimmt u. als HNO<sub>3</sub> berechnet. — HNO<sub>2</sub> kann, da in Nitroglycerinabfallsäuren leicht oxydierbare organ. Stoffe meist abwesend sind, durch Titrieren mit KMnO<sub>4</sub>-Lsg. ermittelt werden. — Die organ. Stoffe (Nitroglycerin) werden durch Erwärmen mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. oxydiert. Der Überschuß an K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wird nach Zusatz von KJ mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. festgestellt. (Journ. South African ehem. Inst. 10 [1927]. Nr. 2. 13—14.)

D. A. Copeman, Die Bestimmung von Aziden. Vf. bespricht die verschiedenen Methoden zur Analyse von Aziden. Die gewichtsanalyt. Methode der Abscheidung der Stickstoffwasserstoffsäure als Silberazid ist infolge der empfindlichen Natur dieses Salzes auszuschließen. Sie ist auch nicht anwendbar in Ggw. von Chloriden. — Die RASCHIGsche Methode durch abwechselndes Titrieren mit ½10-n. J- u. ½10-n. Thiosulfatlsg. gibt bei Natrium- u. Baryumazid, wohl infolge teilweiser Oxydation der Schwefelverbb. zu Sulfat, zu hohe Werte. Es ist beim Gebrauch dieser Methode stets ein Leervers. mit dem reinen Salz auszuführen. Durch Zers. der Azide mit H2SO4 kann HN3 freigemacht u. in titrierte NaOH-Lsg. überdestilliert werden. Diese Methode gibt bei Abwesenheit von Nitriten u. Carbonaten sehr genaue Werte. Durch Einw. von Ammoniumeerinitrat auf Azide entsteht freier N2, der gasvolumetr. bestimmt werden kann. (Journ. South African chem. Inst. 10 [1927]. Nr. 2. 18 bis 22.)

[russ.] S. Brouns, Die Technologie des Pulvers (Praktische Pulverfabrikation). II. Teil. Das rauchlose Pyroxylinpulver. Leningrad: 1927. (37 S.).
 Phokion Naoum, Schieß- und Sprengstoffe. Dresden: Th. Steinkopff 1927. (XI, 199 S.) S<sup>0</sup>. = Technische Fortschrittsberichte. Bd. 16. M. 12.50; geb. M. 14.—.

# XXIV. Photographie.

F. C. Toy, Der Mechanismus der Bildung des latenten photographischen Bildes. Vf. untersucht den inneren photoelektr. Effekt an bindemittelfreien Ag Br-Schichten verschiedener Dicke. Unter innerem photoelektr. Effekt wird die Erhöhung der elektr. Leitfähigkeit durch Belichtung verstanden. Bei dicken Schichten (etwa 0,7 mm) nimmt die Stärke des Effektes bei Belichtung mit 1 4385 bzw. 1 4060 bzw. 1 3650 in der genannten Reihenfolge ab, bei dünneren Schichten in umgekehrter Reihenfolge. Für 0,07 mm dicke Schiehten ist der Effekt bei 2 3650 etwa doppelt so groß als bei 2 4358. Die Wellenlangenabhangigkeit ist also bei dünnen Schichten analog der der photograph. Empfindlichkeit. Das Verh. der dickeren Schichten wird darauf zurückgeführt, daß das blaue Licht weiter ins Innere der Schicht gelangen kann als das violette u. ultraviolette. Da auch die langwellige Grenze der Empfindlichkeit für den inneren photoelektr. Effekt mit der langwelligen Grenze der photograph. Empfindlichkeit übereinstimmt, ergibt sich eine weitgehende Analogie zwischen photograph. u. innerer photoelektr. Empfindlichkeit. Im Gegensatz hierzu steht die Empfindlichkeit für den außeren photoelektr. Effekt (vgl. C. 1927. II. 1127). Die Ergebnisse bedeuten eine überzeugende Stütze für die Anschauung, daß der primare Prozeß bei der Entstehung des latenten Bildes in dem Übergang von Elektronen besteht, wodurch metall. Ag u. freies Br entsteht. (Nature 120 [1927]. 441. Phys. Dep., Brit. Phot. Res. Ass.) LESZYNSKI.