

Chemisches Zentralblatt.

1928 Band I.

Nr. 15.

11. April.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

B. E. Read, *Chinesische Alchemie*. (Nature 120 [1927]. 877—78. Peking, Medical Coll.) E. JOSEPHY.

—, *Sir William Augustus Tilden*. 1842—1926. Nachruf. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 117. I—V.) KRÜGER.

Theodor Wulf, *Eine Umarbeitung des Gerätes zur Sichtbarmachung der Atombahnen nach Wilson*. Gewisse Unregelmäßigkeiten in dem Verh. des von dem Vf. früher (C. 1924. I. 1889) zur Sichtbarmachung der Atombahnen nach dem WILSONSchen Verf. konstruierten App. haben ihren Grund in dem Vorhandensein von Staubteilchen in der Luft der Kondensationskammer, die bei der ersten Entspannung als Kerne wirkend den Geh. der Luft an Wasserdampf herabmindern, so daß bei den folgenden Entspannungen, bei denen die α -Teilchen als Kerne dienen sollen, die Luft nicht mehr mit Wasserdampf gesätt. ist. Vf. hat daher den App. in der Weise umgebaut, daß die bei den ersten Verss. ausgeschiedenen Mengen W. vermindert werden, u. daß das Neu-eindringen von W. in die Kammer erleichtert wird, u. beschreibt die neue Form von ihm, die ebenfalls von der Firma E. LEYBOLDS Nachf., Köln, geliefert wird. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 41. 70—73. Valkenburg.) BÖTTGER.

J. Wilip, *Eine anschauliche Methode zur Demonstration der Dichtigkeitsverhältnisse des Wassers*. Ein rechteckiges Gefäß von der ungefähren Größe $9 \times 19 \times 30$ cm mit Wänden aus Spiegelglas ist durch eine Metallscheidewand in zwei gleiche gegeneinander abgedichtete Teile geteilt. Die Scheidewand besitzt oben u. unten viereckige Öffnungen, die sich durch einen Schieber gleichzeitig öffnen u. schließen lassen. Man kühlt das Gefäß auf $0-4^{\circ}$ ab, gibt bei verschlossenen Öffnungen in die eine Abteilung Eiswasser, in die andere gleichzeitig W. von $+4^{\circ}$ u. entfernt die Schieber von den Öffnungen zur gleichen Zeit, worauf sich nach 8—10 Min. das W. nach Maßgabe seiner verschiedenen D. derart schichtet, daß sich das kältere W. oben, das wärmere unten befindet, was durch Farbstoffzusatz weithin sichtbar gemacht wird. (Ztschr. physik. chem. Unterr. 41. 86—87. Tartu-Dorpat.) BÖTTGER.

Horst Brückner, *Die hydrolytische Spaltung des Kochsalzes als Versuch*. In einem gelbglühenden Pt-Tiegel wird eine Messerspitze NaCl geschmolzen; man fügt zu ihm 1 ccm W., welches sofort den sphäroidalen Zustand annimmt u. in verd. blaue Laekmuslg. gegossen wird, wenn ungefähr die Hälfte davon verdampft ist. Diese wird rot gefärbt, während das am Tiegel haften gebliebene geschmolzene Salz nach dem Erkalten alkal. reagiert. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 41. 92—93. Dresden.) BÖTT.

Th. de Donder, *Die Quantengleichung der Moleküle mit n elektrisch geladenen Teilchen*. (Vgl. C. 1928. I. 877.) Die vom Vf. abgeleitete Gleichung ist ident. mit der Gleichung von DE BROGLIE-SCHRÖDINGER. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 13 [1927]. 756—67.) E. JOSEPHY.

F. Wratschko, *Volumchemie. Spezieller Teil. III. Sauerstoffbindungen. 2. Die Carbonylgruppe*. (Vgl. C. 1928. I. 1001.) Berechnungen für Dioxoverbb. vom Typus $C_mH_{2m-2}O_2$, $C_mH_{2m-4}O_2$, $C_mH_{2m-10}O_2$, Trioxoverbb. vom Typus $C_mH_{2m-4}O_3$. Ferner Best. des E -Wertes für den Äthersauerstoff. Behandlung acycl. Äther vom Typus $C_mH_{2m+2}O$, $C_mH_{2m}O$, $C_mH_{2m-2}O$, Diäther vom Typus $C_mH_{2m+2}O_2$, $C_mH_{2m-2}O_2$, $C_mH_{2m-6}O_2$, Triäther $C_mH_{2m+2}O_3$, Tetraäther, $C_mH_{2m+2}O_4$ u. cycl. Äther. Bei letzteren einige Angaben über den E -Wert bei Verbb. mit O im Kern, ausführl. Angaben bei O in der Seitenkette u. zwar Äther vom Typus $C_mH_{2m-8}O$, $C_mH_{2m-8}O$ u. $C_mH_{2m-12}O$. — ΣE für den Äthersauerstoff im allgemeinen —5, bei Methyläthern —10. (Pharmaz. Presse 33. 36—39. 61—63.) L. JOSEPHY.

John M. Ort, *Insulin und Aminosäurekatalyse*. (Vgl. C. 1927. I. 2794.) Früher war gezeigt worden, daß in Ggw. gewisser Aminosäuren die Einw. sehr verd. H_2O_2 auf *Deatrose* beschleunigt wird. Unter den Vers.-Bedingungen waren andere Amino-

säuren innerhalb 6 Stdn. ohne Wrkg. Vf. setzte diese Studien unter Benutzung der Oxydationspotentialmethode fort, wobei aber nicht nur die Aminosäurekatalyse der Wrkg. der H_2O_2 auf Dextrose, sondern auch auf *Lävulose* untersucht wurde. Der einzige Unterschied zwischen den Verss. bei Dextrose allein u. den bereits veröffentlichten Verss. bestand in einem rascheren Durchleiten von Stickstoff durch die Lsgg. Der Parallelismus zwischen der Gruppierung der Aminosäuren als Katalysatoren bei Dextrose u. der der dynam. Wrkg. entsprechenden Gruppierung ist strenger als bei den früheren Verss. *Tyrosin*, welches etwas höhere Oxydationspotentiale als die anderen Verb. gibt, bildet eine Ausnahme. Wenn diese höheren Potentiale mit Dextrose allein oder mit anderen Aminosäuren erhalten wurden, konnte beobachtet werden, daß das Red.-Vermögen des Zuckers zeitweilig paralysiert wurde, u. die Wiederkehr gegen negativere Potentiale verschoben war. Die Beziehung zwischen der Aminosäurekatalyse bei *Lävulose* u. der spez. dynam. Wrkg. war viel weniger streng als bei Glykose. Wurde Insulin zugefügt, so war die Wrkg. des H_2O_2 sowohl bei Glykose als *Lävulose* verzögert. Bei beiden Zuckern hatte Insulin keinen merklichen Einfluß auf die Aminosäurekatalyse. Eine gewisse Wrkg. konnte aber insofern beobachtet werden, als die Unterschiede zwischen den verschiedenen Aminosäuren etwas ausgeglichener waren. Weiter zeigte sich, daß in allen Fällen die maximale Spannungsänderung in Richtung der Wiederkehr des reduzierten Zustandes im Bereich zwischen etwa 0,5 u. 0,15 Volt platz greift, u. daß unter —20 Volt der Abfall ziemlich schnell gehemmt wird. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 420—25. Rochester, Minn., Mayo Foundation.) KINDSCHER.

Frederick Hurn Constable, *Über eine bei Kupferkatalysatoren bei mäßiger Temperatur vorkommende Selbstvergiftung*. (Vgl. C. 1927. II. 2145.) Wird ein Kupferkatalysator angewendet, um alkoh. Substanzen bei Temp. über 280° zu dehydrogenisieren, so nimmt die Aktivität desselben mit der Zeit ab. Der Katalysator ist beständig, wenn er allein auf die betreffende Temp. erhitzt wird, so daß die Vergiftung auf die *Einw. des Cu auf den Alkohol* zurückzuführen sein muß. Die Herstellungsweise des Katalysators beeinflusst nicht die Temp., bei welcher die Wrkg. bemerkbar wird, wohl aber scheint es, daß sie beträchtlichen Einfluß auf den Grad der Vergiftung hat. Denn die Abnahme von aus Kupferoxalat gewonnenem Katalysator ist etwa fünfmal größer als die bei aus Oxyd bei derselben Temp. durch Red. erhaltenem Cu. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2995—3000. Cambridge, Univ.) BLOCH.

Farrington Daniels, *Mathematical preparation for physical chemistry*. New York: McGraw-Hill 1928. (305 S.) 12°. (Internat'l chemical ser.) Lw. § 3.—

C. T. Kingzett, *Chemical encyclopaedia: an epitomized digest of chemistry and its industrial applications*. 4th ed. London: Bailliere 1928. (815 S.) 8°. 35 s. net.

Frank Sherwood Taylor, *Elementary practical physical chemistry*. London: Oxford Univ. 1928. (143 S.) 8°. 3 s. 6 d. net.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

J. Franck, *Energiestufen von Atomen und Molekülen und ihre Beziehung zur chemischen Bindung*. Zusammenfassender Vortrag. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 445 bis 459. Göttingen, II. Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

E. F. Barker, *Die Struktur des Atoms*. Populäre Darst. (Journ. Soc. automat. Engineers 21 [1927]. 402—08. Ann Arbor [Mich.], Univ. of Michigan.) RÖLL.

Raymond T. Birge, *Die Quantenniveaus und die sich daraus ableitenden Konstanten des Wasserstoffmoleküls*. (Vgl. C. 1928. I. 1495.) Vf. betrachtet krit. die Arbeiten der verschiedenen Forscher, speziell die umfangreichen Arbeiten von RICHARDSON (vgl. C. 1928. I. 788 u. früher) über das Wasserstoffmol. u. rechnet sämtliche Werte einheitlich für die alte Mechanik u. die neue Wellenmechanik um. Zusammenfassend ergibt sich für das neutrale Mol. das *Ionisationspotential* I_M zu 15,34 V, u. die *Dissoziationswärme* D zu 4,34 V, das *Ionisationspotential* des $H_2^+ I_M'$ zu 16,08 u. die *Dissoziationswärme* D' des Ions zu 2,54 V nach den Ausdrücken der alten Mechanik. In der neuen Wellenmechanik ist $I_M' = 16,22$ V, $I_M = 15,46$ V u. $D = 4,42$ Volt. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 12—19. Univ. of California.) E. JOS.

A. Sommerfeld, *Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik*. I. *Allgemeines, Strömungs- und Austrittsvorgänge* II. *Thermoelektrische, galvanomagnetische und thermomagnetische Vorgänge* Ausführliche Darstellung der Grundlagen u. Anwendungsmöglichkeiten der Elektronentheorie der Metalle (vgl. C. 1928. I. 294). (Ztschr. Physik 47. 1—32. 43—60. München.) E. JOSEPHY.

William V. Houston, *Die Elektronenemission kalter Metalle*. Es wird gezeigt, daß die SOMMERFELDSche Behandlung des Richardsoneffekts (vgl. vorst. Ref. u. C. 1928. I. 294) die beobachtete Elektronenemission kalter Metalle erklären kann unter der Annahme, daß das äußere Feld die Ablösungsarbeit der Elektronen vermindert. (Ztschr. Physik 47. 33—37. München.) E. JOSEPHY.

Carl Eckart, *Über die Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik, insbesondere über den Voltaeffekt*. (Vgl. SOMMERFELD, C. 1928. I. 294.) Der Voltaeffekt wird als ein rein physikal. Phänomen nachgewiesen u. definiert als Linienintegral des im Äußeren der Metalle herrschenden Feldes. (Ztschr. Physik 47. 38—42. München.) E. JOSEPHY.

C. Davisson und **L. H. Germer**, *Brechung von Elektronen an einem Nickelkristall*. Es wird die azimutale u. Breitenstreuung eines Elektronenstrahles mit Geschwindigkeiten bis 370 V bei der Brechung an der (111)-Ebene eines Ni-Einkristalles untersucht. Es werden dabei 30 Arten von Elektronenstrahlen gefunden, von denen 20 mit entsprechenden LAUE-Strahlen in Beziehung stehen, ohne aber mit diesen völlig gleiche Lage zu haben; vielmehr erscheint die Gitterebene gegenüber der mit LAUE-Strahlen beobachteten n. zur Oberfläche „kontrahiert“ u. zwar beträgt der „Kontraktionsfaktor“ je nach Elektronengeschwindigkeit 0,7—0,9. 6 Strahlen rühren von adsorbierten Gasen her, wobei 3 nur bei starker, 3 nur bei schwacher Gasbeladung auftreten. 3 Strahlen werden als Brechungsstrahlen aus der Streuung an einer einzelnen (111)-Schicht von Ni-Atomen angesprochen. In Übereinstimmung mit der Theorie von DE BROGLIE, die hier ihre experimentelle Bestätigung findet, ergibt sich, daß die Elektronenwellenlänge ihren krit. Wert (ca. 2,15 Å) hat bei einer kinet. Energie von 32,5 V. (Physical Rev. 30 [1927]. 705—40. New York, Bell Telephone Lab.) R. K. MÜ.

E. E. Witmer und **L. Rosenfeld**, *Über die Beugung der de Broglieschen Wellen an Kristallgitter*. (Vgl. DAVISSON u. GERMER, C. 1928. I. 295.) Für die Photoelektronen sind am Kristallgitter Beugungserscheinungen zu erwarten, welche dem DAVISSON-GERMERSchen Effekt völlig analog sind. Im Gegensatz dazu sollte die Bremsstrahlung keine Beugung aufweisen, außer vielleicht bei streifendem Austritt. Einen diesbezüglichen Vers. werden die Vff. ausführen. (Naturwiss. 16. 149. Göttingen, Univ.) E. JOSEPHY.

E. Brüche, *Bemerkungen über Zusammenhänge zwischen Wirkungsquerschnitt und Quantensprüngen*. Vf. weist auf die Zusammenhänge zwischen Wirkungsquerschnitt u. Quantensprüngen hin. Die Querschnittsbegriffe werden in ihrer Bedeutung für Anzahl u. Ausbeute der Stöße diskutiert. Es wird gezeigt, daß sich die einzelnen Quantensprünge auf die Wirkungsquerschnittskurve wahrscheinlich als kleine Sprünge auswirken müssen, u. daß Querschnittsunters. prinzipiell die Best. von Ausbeuten gestatten. Maxima der Querschnittskurven können durch den Einfluß von Quantensprüngen bedingt sein. (Ztschr. Physik 47. 114—30. Danzig-Langfuhr.) E. JOSEPHY.

F. M. Durbin, *Absorption von Kaliumionen in verschiedenen Gasen*. Vf. läßt K^+ -Ionen durch Luft, H_2 , N_2 , He, O_2 u. Ar gehen u. bestimmt in jedem Falle den Intensitätsabfall der Strahlen. Die Metallteile der App. sind vollkommen in Glas eingeschlossen. Die von einem K-Nd. auf Pt gelieferten K^+ -Ionen werden durch Potentialdifferenzen von 9—350 V beschleunigt u. dann durch ein Magnetfeld von 4750 Gauss abgelenkt. Die Intensitätsabnahme mit dem Druck ist für die einzelnen Gase bei verschiedener Ionenbeschleunigung graph. dargestellt, daraus wird weiter das Verhältnis der beobachteten mittleren freien Weglänge zu dem Wert aus der kinet. Theorie abgeleitet, das sich bei jedem einzelnen Gas mit wachsender Ionenbeschleunigung einem Grenzwert nähert. Es ist bei He etwa 10, bei O_2 etwa 1,4, auf Ar berechnet. Die Neutralisationswrkg. wird überlagert von der Streuung u. Verzögerung der Elektronen. (Physical Rev. 30 [1927]. 844—47. Chicago, Univ.) R. K. MÜLLER.

J. B. Seth, *Änderung des Brechungsindex von Luft beim Durchgang einer elektrischen Glühentladung*. Die Änderung des Brechungsindex von Luft, in der eine leuchtende Entladung stattfindet, wird durch Beobachtung der Interferenzstreifen auf Jaminplatten untersucht. Die Änderung ist nur gering, sie ist am größten, wenn der Luftdruck im Entladungsgefäß 2,5 cm Hg beträgt, sie ist örtlich beschränkt auf das Gebiet der leuchtenden Entladung. Ionisation der Luft durch Röntgenstrahlen oder Teslaentladungen bewirken keine Änderung des Brechungsindex. (Nature 120 [1927]. 880. Lahore, Government Coll.) E. JOSEPHY.

K. G. Emeleus und **N. M. Carmichael**, *Der Aston'sche Dunkelraum*. Die D. des Stroms der positiven Ionen in dem von ASTON entdeckten Dunkelraum in der Nähe

der Kathode bei einer Geisslerentladung kann mit Hilfe der LANGMUIRSchen Formel für einen ebenen Kollektor berechnet werden, da der Potentialabfall im ASTONschen Dunkelraum gleich dem Ionisationspotential des betreffenden Gases ist. (Nature 121. 14.) E. JOSEPHY.

James Taylor und Wilfrid Taylor, *Eine neue Form der elektrischen Hochfrequenzentladung*. Vff. haben bei elektr. Entladungen mit Wechselströmen von 4×10^7 Cycles pro sec im Hg-Dampf bei Drucken von 10^{-3} mm in einem Kugelgefäß mit einem Hals 2 verschiedene Entladungsformen beobachtet, im 1. Fall wurde im ganzen Gefäß Leuchten beobachtet, im 2. Fall wurde nur im Innern der Kugel das Leuchten wahrgenommen, nicht an den Wänden u. im Hals des Gefäßes. (Nature 121. 171—72. Cambridge, Trinity Coll.) E. JOSEPHY.

R. A. Millikan und G. H. Cameron, *Neue Ergebnisse über kosmische Strahlen*. Nach einer zusammenfassenden Übersicht über die bisherigen Ergebnisse der verschiedenen Forscher über kosm. Strahlen teilen Vff. die aus ihren neuen Messungen in den Anden 1926 u. in kaliforn. Gebirgsseen 1927 folgenden Resultate mit. Als Absorptionskoeffizienten für die härteste Strahlung finden die Vff. 0,23 pro m W., das entspricht einer Wellenlänge von 0,000 21 Å. Die Gesamtenergie der kosm. Strahlen in der Atmosphäre der Erde wird zu $3,1 \times 10^{-4}$ Erg cm^{-2} sec^{-1} oder zu $\frac{1}{10}$ der gesamten Energie, die sich in Form von Strahlung in der Atmosphäre der Erde befindet, berechnet. (Nature 121. 19—26.) E. JOSEPHY.

Henri Jędrzejowski, *Über die Ladung der von einem Gramm Radium pro Sekunde ausgesandten α -Strahlen*. Breitere Ausführung der in C. 1927. II. 2736 bereits referierten Arbeit. Vf. beschreibt ferner noch eine Methode zur Herst. sehr intensiver RaB + C-Quellen von sehr kleinen Dimensionen. In üblicher Weise wird die RaEm in eine kleine Glaskugel gedrückt. Der nach Zerfall der Em an den Glaswänden befindliche akt. Nd. wird dann mit kochender, konz. HCl unter Zusatz von Spuren von HNO₃ abgelöst u. die Lag. auf einer kleinen, schwach erwärmten Glasplatte verdampft. Es gelingt so, bis 80% des akt. Nd. auf eine Platte von 4—5 mm Durchmesser zu bringen. Vf. weist allerdings darauf hin, daß er sehr konz. Em-Präparate (300 Millicurie) benutzt habe, u. daß dadurch vielleicht die Auflösung des akt. Nd. mit HCl intensiver erfolgt ist. (Ann. Physique [10] 9. 128—85.) PHILIPP.

H. Jędrzejowski, *Über das Phänomen der Umkehr im Biotit unter der Wirkung der α -Strahlen*. Vf. versucht die Vermutung von JOLY experimentell zu bestätigen, daß bei den pleochroit. Höfen im Biotit auch ein Umkehreffekt entsprechend demjenigen bei überbelichteten photograph. Platten auftreten könne, u. daß daher die Best. des Alters an Mineralien aus diesen Höfen zu Irrtümern führen könne. Der Vf. hat ein sehr kleines Fläschchen (4 mm Länge u. 0,4 mm Durchmesser) mit 590 Millicurie RaEm gefüllt u. auf eine Biotitfolie von 0,015 mm Dicke gelegt. Während der Dauer der Bestrahlung von 5 Tagen hat er nun die Schwärzung des Biotits in Abhängigkeit von der Zahl der aufgetroffenen α -Teilchen mit einer Photozelle gemessen. Die aufgenommene Kurve zeigt tatsächlich den Umkehreffekt u. zwar fällt die Menge des durchgelassenen Lichtes zunächst sehr rasch bis zu einem Minimum ab, steigt dann aber langsam wieder an. Bei direkter Beobachtung sieht man, daß die Stelle, wo das Fläschchen auf dem Biotit gestanden hat, im ersten Stadium sich als dunkelbrauner Fleck auf hellgrünem Untergrund, im zweiten Stadium als hellgelber Fleck auf braunem Untergrund markiert. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 135—37.) PHILIPP.

Haraprasad De, *Der schiefe Einfall von Alphateilchen auf Glimmer*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit von BOSE (C. 1923. I. 1109) läßt Vf. α -Teilchen aus Mesothorium C in schiefer Winkel auf Glimmer auftreffen. Die photograph. aufgenommenen Teilchenspuren zeigen immer eine Abzweigung parallel zu dem geladenen Glimmerplättchen u. zwar an der Grenze der Zone, wo keine Kondensation stattfindet; diese Zone ist in H₂ größer als in Luft. Während BOSE diese Erscheinung durch adsorbierte Gashäutchen erklärte, führt sie Vf. auf die Abstoßung der durch die α -Teilchen gebildeten Ionen an der Glimmerplatte zurück, die gerade dort, wo keine Kondensation u. darum auch keine Trennung der Ionen stattfindet, zu solchen Ablenkungen Anlaß gibt. (Physical Rev. 30 [1927]. 960—62. Calcutta, Univ.) R. K. MÜLLER.

Frilley, *Spektrographie der γ -Strahlen durch Krystallbeugung*. Der Vf. beschreibt die von ihm verwandte Anordnung zur Messung der Wellenlänge der γ -Strahlen nach der Drehkrystallmethode entsprechend dem Vorgang von RUTHERFORD u. ANDRADE (C. 1914. I. 303). Auf einer 1,50 m langen Schiene befinden sich 3 Schlitten, die die Quelle + Spalt, den Krystall u. das ihn drehende Uhrwerk u. den Plattenkasten tragen.

Der Spalt ist aus Pb, 22 cm lang u. 0,3—0,6 mm breit. Zwischen seinen Backen kann zur Ablenkung der β -Strahlen eine Spannung von einigen 100 Volt angelegt werden. Der Krystall ist 3 cm breit, 9 cm lang u. 0,6—0,8 mm dick. Seine Stellung kann auf einem Teilkreis auf 1 Min. genau abgelesen werden. Das Uhrwerk ist so eingerichtet, daß in 24 Stdn. eine Drehung um einige Grade bis herab zu $\frac{1}{2}$ Grad erfolgen kann. Quelle, Spalt u. Krystall können durch Mikrometerschrauben sehr genau justiert werden. Der Abstand Quelle—Platte betrug 65—110 cm. Es wurden „Opta“ Lumièreplatten benutzt, deren Belichtung 2—5 Tage u. deren Entw. mit Glycerin 1—3 Stdn. dauerte. Bei der Aufnahme lagen 2 Platten Schicht an Schicht aneinander, beide in Berührung mit je einem Verstärkerschirm. Als Strahlenquelle diente ein Fläschchen mit RaEm, so daß die Wellenlängen der γ -Strahlen des RaB + C gemessen werden konnten. Es wurden auch zwischen 35 u. 284 X-Einheiten mehrere Wellenlängen in Übereinstimmung mit den Bestst. aus den β -Strahlspektren gefunden. Die kürzeste, noch sicher feststellbare Wellenlänge von 35 X-Einheiten (353 Kilovolt) entspricht einem Reflexionswinkel von 21,5 Min. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 137—39.) PHIL.

J. C. Jacobsen, *γ -Strahlenemission und radioaktives Zerfallsgesetz*. Gelegentlich anderer Verss. kommt Vf. zu der Vermutung, daß die in der früheren Arbeit (C. 1924. I. 2087) benutzte Anordnung insofern eine Fehlerquelle enthält, als die in der Apparatur vorhandenen Blenden als Falle für die Rückstoßatome wirken, u. daher der gefundene exponentielle Abfall der Zahl der in Abhängigkeit von der Entfernung der Quelle beobachteten, von den Rückstoßatomen ausgesandten α -Teilchen nicht reell ist. Tatsächlich findet Vf. in einer Apparatur mit nur einer, aber verschiebbaren Blende eine völlig andere Kurve, bei der die Zahl der α -Teilchen von Null bis zu einem Maximum steigt u. dann wieder abfällt. Diese Kurvenform scheint zunächst sehr überraschend. Vf. versucht sie durch die Annahme zu erklären, daß auch der Vorgang der γ -Strahlenausendung, der bekanntlich nach dem Zerfall des RaC-Atoms stattfindet, nach einem Exponentialgesetz erfolgt. Vf. nimmt versuchsweise an, daß die γ - u. α -Strahlen von 2 aufeinanderfolgenden radioaktiven Substanzen ausgesandt werden u. superponiert die beiden Vorgänge, u. zwar erhält man die experimentell gefundene Kurvenform, wenn man die fiktive Zerfallskonstante der γ -Strahlenausendung von derselben Größenordnung wählt wie die des RaC'. (Nature 120 [1927]. 874—76. Kopenhagen, Univ., Inst. Theoret. Physik.) PHILIPP.

Edvin Jönsson, *Absorption von Röntgenstrahlen in verschiedenen Elementen*. Nähere Erläuterung der Formel des Vfs. (vgl. C. 1928. I. 882) u. Hinweis auf den numer. Unterschied zu der Formel von RICHTMYER (vgl. C. 1928. I. 1259). (Nature 121. 283. Upsala, Univ.) E. JOSEPHY.

M. N. Saha und **P. K. Kichlu**, *Erweiterung des irregulären Dubletgesetzes*. Vff. verallgemeinern das von HERTZ für das Röntgengebiet gefundene u. von MILLIKAN u. BOWEN auch für das opt. Gebiet angewandte Gesetz der irregulären Dubletts. Das Gesetz lautet in seiner allgemeinen Form: Vergleicht man die Spektren einer Gruppe aufeinander folgender Elemente, die durch elektr. Entladung auf dieselbe Elektronenkonst. reduziert sind (z. B. C, N⁺, O⁺⁺, F⁺⁺⁺), dann bilden die Frequenzen der durch einen Übergang, bei dem die Gesamtquantenzahl ungeändert bleibt, erzeugten entsprechenden Linie, eine arithmet. Reihe. In dieser Form ist das Gesetz auf alle komplizierten Spektren anwendbar. (Nature 121. 244—45. Allahabad, Univ.) E. JOS.

R. W. Wood und **F. W. Loomis**, *Optisch angeregte Jodbanden mit alternierend fehlenden Linien*. Vff. haben die Fluoreszenzbanden, die in der Nähe des Hauptdubletts auftreten, wenn Jod in Ggw. von He durch die grüne Hg-Linie angeregt wird, photographiert u. nur die Linien der entsprechenden Absorptionsbanden gefunden, für die m' gerade ist. Die Fluoreszenzbanden entstehen durch Stöße 2. Art zwischen angeregten Jodmoll. u. He-Atomen, wobei m' von 34 in verschiedene in der Nähe liegende Werte geändert wird. Die Ergebnisse der Vff. zeigen, daß die Rotationsquantenzahl der angeregten Jodmoll. sich während der Stöße 2. Art nur um gerade Zahlen ändern kann. Dieses Ergebnis, das mit der klass. Theorie unvereinbar ist, steht mit der Wellenmechanik im Einklang. (Nature 121. 283. New York Univ. u. JOHNS HOPKINS Univ.) E. JOSEPHY.

M. Ponte, *Die Anregung von Spektren durch Hochfrequenzoscillationen*. Vf. ist der Ansicht, daß das von CLARKE (C. 1928. I. 1144) durch Hochfrequenzoscillationen angeregte Hg-Spektrum nicht auf der Kürze der anregenden Wellen beruht, sondern auf der angewandten Entladungsart (elektrodenlose Entladung). Vf. hat das Emissionsspektrum des Hg unter dem Einfluß noch kürzerer Wellen (1,9 m) untersucht u. dabei

das gewöhnliche bei der elektrodenlosen Entladung auftretende Spektrum erhalten, aber keine Erscheinung, die der Kürze der Wellen zugeschrieben werden müßte. Das selbe Ergebnis erhielt Vf. mit 5—10 m langen Wellen. Die Intensitätsänderungen der Linien sind Wrkgg. des Druckes oder der Stärke der Entladung. (Nature 121. 243—44. Paris, École Normale Supérieure.)

E. JOSEPHY.

Howard R. Moore, *Das Absorptionsspektrum von mit Stickstoff gemischtem Quecksilber bei hohem Druck*. Vf. hat die Arbeit von MOHLER u. MOORE (C. 1928. I. 8) fortgesetzt u. nach derselben Methode das Absorptionsspektrum von Hg-Dampf in Ggw. von N₂ in Abhängigkeit vom Druck untersucht. Wenn in das 40 cm lange Absorptionsrohr reiner N₂ von 13 mm Druck zugelassen wurde, dehnte sich das Bandensystem nach der roten Seite bis zu 3087 Å bei 215—305° (28—215 mm Hg), nach der violetten Seite bis zu 2666 Å bei 425—530° (1820—7250 mm Hg) aus. Im ganzen wurden bei Ggw. von 13 mm N₂ 24 Banden mehr gefunden als ohne N₂. Es werden verschiedene Theorien zur Erklärung dieses Befundes diskutiert. (Science 66 [1927]. 543—44. Washington [D. C.], Bureau of Standards.)

E. JOSEPHY.

Elizabeth J. Allin und H. J. C. Ireton, *Die Unter-Wasser-Funkenspektren einiger Elemente*. Das Absorptionsspektrum von Be, Au, Mo, Ta u. W wurde mit Hilfe des Unter-Wasser-Funkens untersucht. Für Be wurde außer den unter 3321 Å bekannten Absorptionslinien noch eine Absorptionslinie bei 2175,1 Å gefunden. In dem Unter-Wasser-Funkenspektrum von Au erschienen 8 neue Absorptionslinien, die bisher nur als Emissionslinien bekannt waren. Beim Mo wurden im Ultraviolett die Linien 2045,9, 2038,4, 2018,2, 2013,1 Å gefunden, die bisher weder in Absorption, noch in Emission bekannt waren. Die beim Ta gefundenen 8 Linien zwischen 2274,46 u. 2119,71 Å lassen sich alle mit Emissionslinien identifizieren, desgleichen die 9 zwischen 2402,43 u. 2681,40 Å liegenden Linien des Wolframs. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 21. Sect. 3 [1927]. 127—31.)

E. JOSEPHY.

Ira M. Freeman, *Das Spektrum der Korona*. Etwa $\frac{2}{3}$ der Linien des Spektrums der Sonnenkorona konnten mit Linien der Ar-Spektrums kombiniert werden, 18 Linien konnten direkt als Ar-Linien identifiziert werden. (Nature 121. 169—70. Chicago, Univ.)

E. JOSEPHY.

Amarendra Nath Banerjee, *Lichtstreuung durch aromatische Verbindungen*. Vf. hat die Depolarisation u. Intensität des durch arom. Verb. gestreuten Lichts bestimmt. Die Unters. wurde ausgeführt an Chinolin, Anilin, Methylanilin, Brombenzol, Salicylaldehyd, Benzoylchlorid, Benzaldehyd, Benzylamin, Nitrobenzol, Benzylalkohol, Acetophenon, m-Nitrotoluol, o-Nitrotoluol, Benzonitril, Benzylchlorid, Chlorbenzol, Anisol, Benzoesäureäthylester, Benzoesäuremethylester, Bzl., Pyridin, Äthylbenzol, m-Xylol, Toluol, Phenetol, p-Xylol, o-Xylol, Benzalchlorid. Tabellen im Original. Die Messungen stehen mit der neuen Formel von RAMANATHAN (C. 1927. II. 2535) in etwas besserem Einklang als mit der alten EINSTEIN-SMOLUCHOWSKISCHEN Formel. (Indian Journ. Physics 2 [1927]. 51—60. Calcutta, Univ.)

E. JOSEPHY.

I. Ramakrishna Rao, *Bestimmung und Diskussion der Lichtstreuungsdaten für 10 Gase und 63 Dämpfe organischer Verbindungen*. Die verschiedenen Methoden — die photograph. von CABANNES (C. 1927. I. 566), die visuelle von RAMAN u. RAO (C. 1923. III. 1539) — zur Best. der Depolarisation des von Gasen u. Dämpfen zerstreuten Lichts werden vom Vf. experimentell geprüft. Die Methode von CABANNES wird ohne Korrektur für zuverlässig erachtet, u. nach dieser Methode wird die Depolarisation des zerstreuten Lichts bestimmt an den Gasen H₂, N₂, O₂, Luft, Cl₂, CO₂, NO, SO₂, NH₃, HCl u. den Dämpfen von n-Pentan, Isopentan, n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, n-Octan, β-Isomylen, Äthylchlorid, Propylchlorid, Isobutylchlorid, Chlf., CCl₄, Äthylbromid, Äthylbromid, Propylbromid, Isobutylbromid, Bromoform, Isopropyljodid, Methylalkohol, A., n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol, Isobutylalkohol, Amylalkohol, Isoamylalkohol, Allylalkohol, Trimethylcarbinol, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, Ameisensäuremethylester, -äthylester, n-propylester, Essigsäuremethylester, -äthylester, -n-propylester, Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Ä., Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Diäthylketon, Bzl., Toluol, m-Xylol, Äthylbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Nitrobenzol, o-Nitrotoluol, m-Nitrotoluol, Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzoesäuremethylester, Anilin, Pyridin, Naphthalin, Chinolin, W., CS₂. Mit Hilfe der gemessenen Depolarisationswerte r wird die Anisotropie der Substanzen für den fl. u. den Dampfzustand nach der Formel von RAMANATHAN (C. 1927. II. 2535) $r = 6\delta / [5 R T \beta n / N] + 7 \delta$ berechnet, darin ist δ der Anisotropiefaktor, β die Kompressibilität, n bzw. N die Anzahl Moll. pro ccm bzw.

pro Grammol. In den meisten Fällen ergeben sich für den Dampfzustand höhere Werte für den Anisotropiefaktor als für die Fl. Die vom Vf. für Gase gefundenen Werte (vgl. Tabellen im Original) stimmen mit denen von CABANNES gut überein, aber sie weichen von denen ab, die RAMANATHAN (C. 1925. II. 2130) u. HAVELOCK (C. 1927. I. 2800. II. 216) auf Grund der Doublettheorie für richtig halten. Bei den Fettsäuren nimmt die Anisotropie beim Übergang von den niederen zu den höheren Gliedern sowohl im fl. wie im Dampfzustand etwas ab. Hier ist auch die Anisotropie für den fl. Zustand größer als für die Dämpfe. Für Wasserdampf wurde der Depolarisationsfaktor zu 1,91 gefunden. Schwer zu erklären ist die für CCl_4 gefundene Anisotropie, aus der auch für das C-Atom Anisotropie folgt. (Indian Journ. Physics 2 [1927]. 61—96.)

E. JOSEPHY.

Francis Perrin und R. Delorme, *Messung der Fluorescenzdauer fester Uranylsalze und ihrer Lösungen*. Zur Messung der Fluorescenz dieser Salze benutzten Vf. ein näher beschriebenes *Phosphorometer*. Bezeichnet J die relative Intensität des den Apparat verlassenden Lichtes u. T die Drehzeit der rotierenden Scheiben, τ die mittlere Lebensdauer der Fluorescenz, so läßt sich τ aus T u. J nach einer angegebenen Formel berechnen. $\tau \cdot 10^4$ (in Sek.) ist für kristallisiertes Uranylsulfat 2,6, für das Nitrat 6,1, für Urangläser 3,2—2,9, für Uranylsulfatlgg. in reiner H_2SO_4 verschiedener Konz. 0,9—1,4. τ fällt beim Wachsen der Konz. u. der Temp. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 428—30.)

BERLITZER.

Bernhard Kurrelmeyer, *Die photoelektrische Leitfähigkeit von Schwefel*. Es wird die Abhängigkeit des photoelektr. Stromes bei S von verschiedenen Faktoren untersucht. Der Photostrom ist zwischen 20 u. 15000 V/cm direkt proportional dem elektr. Feld; Sekundärstrom konnte nicht beobachtet werden. Mit intensivem weißem Licht wurde die Änderung des Erregungsstromes mit der Zeit untersucht. Aus der Ähnlichkeit der Anstiegs- u. Abfallkurve wird gefolgert, daß die Belichtung auf die Rekombinationsgeschwindigkeit keinen Einfluß hat. Die Proportionalität des Lichtstromes mit der Belichtungsintensität besteht auch hier. Die Änderung des Stromes mit der Belichtungsdauer wird aus den im Krystall verbleibenden Ladungen erklärt. Der positive Teil des Primärstromes fließt ohne infrarotes Licht unter dem Einfluß der ursprünglichen Belichtung. Nach Ausschalten der Belichtung verschwinden die Ladungen nur langsam. In Abhängigkeit von der Wellenlänge zwischen 420 u. 650 μ wird ein Maximum bei 470 μ gefunden; die Kurve fällt nach der roten Seite steiler ab als nach der violetten. Diese Messungen wurden mit 8000—12000 V/cm ausgeführt. Die Best. der opt. Absorption bei den verschiedenen Wellenlängen gibt eine zwischen 500 u. 650 μ von der n. Asymptoten abweichende Kurve. Der Lichtstrom pro Einheit der Absorptionsenergie gegen die Wellenlänge aufgetragen, ergibt ein Maximum bei 520 μ . Das Äquivalentgesetz scheint für S nicht zu gelten; es dürfte selektive Ausbeute vorliegen. Die absol. Stromausbeute beträgt schätzungsweise 5 $\frac{0}{100}$ der theoret. Daraus u. aus dem Fehlen eines Sättigungsstromes schließt Vf. auf ein dem Steinsalz ähnliches Verh. Die Unters. der Beziehung zwischen Lichtstrom u. Krystallorientierung zeigt, daß der Strom in allen Richtungen von derselben Größenordnung ist, jedoch immer in einer Richtung etwas stärker, so daß die Möglichkeit eines piezo- u. pyroelektr. Effekts bei S nicht ausgeschlossen scheint. (Physical Rev. 30 [1927]. 893—910. Göttingen, u. Harvard Univ.)

R. K. MÜLLER.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Georg Neidl, *Quecksilber als Elektrolyt*. Ausgehend von Verss., die 1824 u. 1826 beschrieben wurden, stellt Vf. diese neuerdings an. An einen Hg-Tropfen unter W. wird eine Elektrode, die andere entfernt davon ins W. gelegt, der Tropfen macht dann rasche Umlaufbewegungen. Bei Gleichstrom bleibt nach einiger Zeit der Tropfen an der Kathode liegen u. entwickelt einen weißlichen Dampf. Die Erscheinungen werden zu erklären versucht. (Ztschr. techn. Physik 9. 76—77.)

BERLITZER.

Vasilescu Karpen, *Ketten mit unangreifbaren Elektroden und das Carnotsche Prinzip*. (Vgl. C. 1928. I. 1505.) Es wird sorgfältig geprüft, ob bei den Elementen mit unangreifbaren Elektroden Gewichtsänderungen derselben auftreten. Um die durchgegangene Strommenge zu erhöhen, wurde eine äußere EK. angelegt; Gewichtsänderungen traten nicht auf. Ferner entnahm man Strom bei 95—100°, da bei höheren Temp. mehr geliefert wurde. Die negative Elektrode war schwach platinisiertes Platinblech, die positive Acheson-Graphit, der Elektrolyt gesätt. Sodalsg. Weder an der Anode, noch an der Kathode traten Gewichtsänderungen nach Entnahme von 11 Coulombs auf,

die größer als 2% der berechneten waren. Sei es, daß die Energie durch die Bildungswärme einer Verb. geliefert wird oder — bei Annahme einer Bildungswärme Null — von der Umgebung, immer müßte sich eine Verb. bilden u. damit eine Gewichtsänderung proportional der gelieferten Elektrizitätsmenge eintreten. Vff. sieht damit formal den 2. Hauptsatz durchbrochen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 230—32.) KLEMM.

Marguerite Crowe, *Die Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit für konzentrierte Lösungen von Calciumchlorid und Präzisionsmessungen der Leitfähigkeit für höhere Konzentrationen*. In Tabellen u. Kurven sind die Ergebnisse über die Abhängigkeit der D . von $CaCl_2$ -Lsgg. von der Temp. im Konz.-Bereich zwischen 25- u. 50%/ig. Lsgg., über die Änderung der spezif. Leitfähigkeit mit der Temp., die Abhängigkeit der spezif. Leitfähigkeit von der Konz. u. die Abhängigkeit des Temp.-Koeffizienten der Leitfähigkeit von der Konz. zusammengestellt. Die Meßmethoden sind beschrieben. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 21. Sect. 3 [1927]. 145—56. Mc GILL Univ.) E. JOSEPHY.

John Warren Williams und **Christian H. Schwingel**, *Die Dielektrizitätskonstanten binärer Gemische*. VI. *Die elektrischen Momente einiger Nitroderivate des Benzols und Toluols*. (V. vgl. C. 1928. I. 1368.) Vff. bestimmten die DE. u. die D. von Lsgg. des Nitrobenzols, *o*-, *m*- u. *p*-Dinitrobenzols, *symm. Trinitrobenzols*, *o*-, *m*- u. *p*-Nitrotoluols im nichtpolaren Bzl. bei 25° mittels der früher angegebenen Methode u. berechneten aus den erhaltenen Ergebnissen die elektr. Momente der gel. Moll. Die Werte stehen in Einklang mit den physikal. Grundlagen, die von ERRERA (C. 1927. I. 1928), SMYTH u. MORGAN (C. 1927. II. 45), THOMSON (C. 1923. III. 1261) u. anderen für die Best. des positiven oder negativen Charakters von Bzl.-Substituenten geschaffen wurden. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 362—68. Madison, Wisconsin, Univ.) KINDSCHER.

R. W. Boydston, *Thermoelektrischer Effekt bei Wismut-Einkristallen*. Von Bi-Einkristalldrähten mit verschiedener Neigung zur Vertikalachse wird die therm. EK. gegenüber Konstantan u. Cu zwischen —180 u. 300° gemessen. Aus den EK.-Temp.-Kurven ergibt sich, daß die thermoelektr. Kraft u. Peltierwärme Übereinstimmung mit der Beziehung von VOIGT u. THOMSON zeigen. Bi-Krystalle verschiedener Orientierung (Bi_{100} u. Bi_{90}) geben ähnlich wie Zn u. Cd ein Maximum des Peltier- u. Minimum des Thomsonkoeffizienten, jedoch nicht bei der Temp., wo die Atomwärme mit fallender Temp. rasch abnimmt. Die von LINDER (C. 1927. II. 1131) gegebene Beziehung der thermoelektr. Eigg. zur Orientierung an Mehrkrystallen wird bestätigt. Auch fl. Bi wird gegenüber verschiedenen Krystallorientierungen untersucht. (Physical Rev. 30 [1927]. 911—21. Univ. of Iowa.) R. K. MÜLLER.

William A. Bone und **D. T. A. Townend**, *Flamme und Verbrennung*. Vff. wenden sich gegen die „Wasserdampftheorie“ von ARMSTRONG. (Nature 120 [1927]. 880. South Kensington u. London.) E. JOSEPHY.

Alfred Egerton, *Flamme und Verbrennung*. (Vgl. C. 1928. I. 886.) In Anlehnung an TAYLOR (C. 1927. II. 525) u. BÄCKSTRÖM (C. 1927. II. 2036. 2434) gibt Vff. folgenden Mechanismus einer Kettenrk. für die Gasverbrennung: Die Rk. beginnt, wenn ein energiereiches Brennstoffmol. sich momentan mit einem energiereichen O_2 -Mol. vereinigt, dabei wird vorübergehend Peroxyd in einem hohen Energiezustand gebildet u. dann wahrscheinlich ein Aldehyd u. ein Wassermol. Diese Moll. besitzen genug Energie, um beim Zusammenstoß mit KW-stoffmoll. eine Kettenrk. auszulösen. — Die Wrkg. eines Antiklopfmittels ist hauptsächlich die eines Oxydationsverzögerers. (Nature 121. 10. Oxford, Clarendon Labor.) E. JOSEPHY.

W. E. Garner und **F. Roffey**, *Die Strahlung von Explosionen von mit Wasserstoff gemischtem Kohlenoxyd und Sauerstoff*. (Vgl. GARNER u. JOHNSON, C. 1927. I. 2807.) Wenn ein Gemisch von trockenem CO u. O_2 zur Explosion gebracht wird, werden ca. 10% der gesamten chem. Energie der Explosion als Strahlung emittiert, wenn aber 1,9% W. anwesend ist, werden nur 2,5% der Energie als Strahlung emittiert. Da die Flamme der feuchten Gase heißer ist als die der trockenen Gase, kann die Strahlung nicht ganz die des schwarzen Körpers sein, sondern mindestens 7% der chem. Energie der trockenen Gase tritt als Chemilumineszenz auf. Ferner haben Vff. die bei der Explosion der trockenen Gemische von CO u. O_2 , denen H_2 beigemischt, erzeugte Strahlung mit einem Thermoelement gemessen u. finden einen sehr scharfen Abfall der Strahlung in Ggw. von 0,07% H_2 u. einen weiteren langsamen Abfall bis zu 2% H_2 . (Nature 121. 56—57. Bristol, Univ.) E. JOSEPHY.

John A. Eldridge, *Experimentelle Prüfung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes*. Zur Prüfung des MAXWELLSchen Verteilungssatzes in Metaldämpfen wird ein System

von übereinander angeordneten u. auf einer gemeinsamen Achse rotierenden runden Scheiben mit Einschnitten angewandt. Aus der Verteilung des Metallnd. u. dessen Stärke erhält man ein Maß für die Geschwindigkeitsverteilung bei den Moll. Bei der Unters. von Cd-Dampf bei 320° ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung mit dem MAXWELLSchen Gesetz. (Physical Rev. 30 [1927]. 931—35. Univ. of Iowa.)

R. K. MÜLLER.

E. H. Archibald und William Ure, *Der Dampfdruck von Aceton bei niedrigen Temperaturen*. Der Dampfdruck von Aceton wurde im Temp.-Bereich zwischen 20 u. —105° nach der stat. Methode gemessen. Die Dampfdruckkurve ist gezeichnet. Aus den Dampfdruckwerten für verschiedene Temp. werden die latenten Verdampfungswärmen berechnet, sie sind ebenfalls graph. dargestellt. Die Kurve zeigt ein von dem üblichen Verlauf abweichendes Verh.: die latente Verdampfungswärme nimmt mit der Temp. zu bis zu dem Maximum bei 4,6° u. fällt dann mit steigender Temp. Der Verlauf der Kurve deutet darauf hin, daß das Aceton unterhalb 4,6° assoziiert ist. Am Maximum der Verdampfungswärme müßte die Molekularwärme C_p des Dampfes bei konstantem Druck gleich der Molekularwärme der Fl. Mc sein, die Messungen ergeben jedoch selbst bei 0° größere Werte für Mc als für C_p . (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 21. Sect. 3 [1927]. 133—44. Vancouver [Can.])

E. JOSEPHY.

Aeronautical Research Cttee., Reports and memoranda. London: H. M. S. O. 1928. 1113, closed vessel explosions of carbon monoxide oxygen nitrogen mixtures. 9 d. net.

Heinrich Danneel, Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. 4. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1928. kl. 8°. = Sammlung Göschen. 980. 4. Elektrolyse. (144 S.) Lw. M. 1.50.

B. Anorganische Chemie.

Charles E. S. Phillips, *Erzeugung von Selenblasen*. Selenkugeln können mit Hilfe eines Glasrohres, das in geschmolzenes Se getaucht wird, geblasen werden. (Nature 121. 172.)

E. JOSEPHY.

Paul H. Prausnitz, *Ausblühungen von Kohlenstoff*. Es werden Abbildungen von Kohlerohren mit 11—15 mm Außendurchmesser, die in Leuchtgasatmosphäre mehrmals auf 1400—1700° erhitzt worden waren, gegeben. In allen Fällen zeigt sich gegenüber der Eintrittsstelle des Leuchtgases ein matter Fleck, um den herum sich ein kleiner Ansatz von Borsten aus Kohle bildet. Längere Zeit benutzte Rohre zeigen Ausblühungen in Form von Kolibrifedern oder in Form von Schlinggewächsen oder starre Ausblühungen. Die Mikroanalyse (ausgeführt von MAURER) der Ausblühungen ergab einen C-Geh. von 99%₀, der Rest war W. Die Ausblühungen entstehen durch die Zers. der KW-stoffe des Leuchtgases an der weißglühenden Kohle von etwa 1200° an. (Naturwiss. 16. 57—58. Jena, Jenaer Glaswerk Schott & Gen.)

E. JOSEPHY.

D. Tarassenkow, *Über die Verwitterung des Natriumsulfits*. Es wurde der Dampfdruck des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ nach der direkten Methode (mit Hilfe des Differentialmanometers) bei Zimmertemp. u. hauptsächlich mittels der indirekten Methode (Messung des Dampfdruckes der Schwefelsäure, welcher im Gleichgewicht mit der Einwage des Salzes steht) bestimmt u. die Kurve des Dampfdruckes in Abhängigkeit von der Temp. angegeben. Über H_2SO_4 von der Konz. 80,05%₀ verliert das Sulfid nach 2 Tagen, über einer H_2SO_4 von 47,15%₀ nach 6 Tagen fast das gesamte Kristallwasser. Der Dampfdruck von $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bei Zimmertemp. entspricht einem Dampfdruck der H_2SO_4 einer Konz. 31,82%₀ (p = 9,3 mm). Wenn also der Dampfdruck der Atmosphäre bei 15° weniger als 9,3 mm ist, gibt das Sulfid sein Kristallwasser ab u. verwittert, bei größerer Feuchtigkeit wird es beständig u. zieht W. an. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 407—12. Moskau, I. Staats-Univ.)

BLOCH.

H. E. Wallson, *Thiopyrophosphate des Natriums*. Durch vorsichtiges Erhitzen der Gemenge von pulverisiertem P_2S_5 u. NaSH bzw. Na_2S bis zum eben beginnenden Schmelzen wurden die Verbb. $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{S}_7$, $\text{Na}_2\text{HP}_2\text{S}_7$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_7$, $\text{Na}_6\text{P}_4\text{S}_{13}$ u. Na_2HPS_4 dargestellt. Bei zu starkem Erhitzen verlieren die H-haltigen unter ihnen H_2S . Zur Darst. von P_2S_5 wird in das in einem eisernen Tiegel befindliche Gemenge von trockenem roten P u. reinem trockenem S eine rotglühende Nadel eingeführt, worauf sich die Verb. der Elemente durch die ganze M. fortpflanzt. Die entstandene Verb. ist gelblich u. enthält einen geringen Überschuß von S. Verss., sie durch Dest. zu reinigen, führten stets zur Entstehung des weißen Sulfids P_4S_3 neben freiem S an der Mündung der

Retorte. Die Analyse der 5 dargestellten *Thiophosphate* wurde mittels Oxydation durch rauchende HNO_3 bei Ggw. von Br ausgeführt, wobei H_3PO_4 u. H_2SO_4 entstehen, die in gewöhnlicher Weise als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ u. als BaSO_4 gemessen werden. Die Thiophosphate sind in völlig trockenem Zustand nahezu geruchlos, riechen aber schon an feuchter Luft deutlich nach H_2S u. geben bei der Berührung mit W. zu einer Entw. dieses Gases Veranlassung, wobei wechselnde Mengen von S abgeschieden werden u. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_7$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{S}_7$, Na_2HPS_4 bzw. in $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2HPO_4 übergehen. Bei den übrigen beiden ließ sich die Zus. des Umwandlungsprod. nicht mit Sicherheit feststellen. Bei der Einw. der Thiophosphate auf A. entweicht, wahrscheinlich infolge der Wrkg. des in ihm enthaltenen W., H_2S , dessen Menge zunimmt, wenn man die Fl. zum Sieden erhitzt, gleichzeitig bildet sich Acetaldehyd, die Entstehung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ wurde dagegen in keinem Falle beobachtet. (Chem. News 136. 113—15. London, Univ.) BÖTTGER.

Qasim Ali Mansuri, Gleichgewichtsdiagramm des Systems *Thallium-Phosphor*. Bis zu 45% P legieren sich Tl u. P in allen Verhältnissen. Sie bilden eine homogene Substanz X, welche ungefähr 31,4% P enthält u. bei etwa 420° schmilzt. Bei dieser Temp. lösen sich ungefähr 8% dieser Substanz in Tl zu einer Legierung, die 2,5% P enthält. Wegen der geringen Löslichkeit von X in Tl scheiden sich die Legierungen in zwei Schichten; die obere Schicht ist X, die untere ist eine Lsg. einer kleinen Menge X in Tl. Beim Abkühlen entläßt Tl allmählich das gesamte gelöste X u. hat dann seinen richtigen Erstarrungspunkt. — Über 31,4% hinausgehende Mengen P lösen sich in X auf u. bilden feste Lsgg., welche bei Temp. über 420° in einer Temp.-Kurve erstarren. Der P dürfte als gelber Phosphor in diesen Legierungen enthalten sein, denn sie entzünden sich beim Reiben mit Schmirgelpapier. — Die Substanz X zeigt Neigung, bei allen Temp. in ihre Bestandteile zu zerfallen; zu ihrer Bldg. ist deshalb ein hoher Druck erforderlich. Wegen dieses hohen Druckes konnte die Löslichkeitskurve von X in Tl nicht studiert werden. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2993—95. Aligarh, Indien, Muslim Univ.) BLOCH.

Paul Baud, Ein Verfahren zur Herstellung von *Bariumhydrat aus dem Carbonat*. Ein Gemisch aus gleichen Teilen Fe_2O_3 u. Cr_2O_3 ergibt mit der 5-fachen Menge BaCO_3 nicht über 1160° erhitzt Schmelzen mit 57—59% BaO. Wurden 100 Teile BaCO_3 mit ca. 15 Teilen Fe_2O_3 u. wechselnden Mengen CaCO_3 , MgO , Cr_2O_3 auf ca. 1150° erhitzt, so wurden ähnliche Ausbeuten, im besten Fall 78% BaO erhalten. Das bisher im Halbfabrikator Maßstab ausgeübte Verf. ist von Wichtigkeit für die Industrie des Zuckers u. des gefällten BaSO_4 . (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 438—41.) BERL.

Luigi Rolla, Die letzte seltene Erde: das *Florentium*. (Vgl. C. 1927. I. 410.) Vf. berichtet zusammenfassend über seine Verss., die zur Auffindung des Elementes 61 geführt haben. (Chim. et Ind. 18 [1927]. 394—96.) E. JOSEPHY.

J. G. F. Druce, *Indium, sein Vorkommen in Handelseisensulfid und dessen Auszügen*. Bei der Auflösung von techn. Eisensulfid mit H_2SO_4 hinterbleibt ein schwarzer indiumhaltiger Rückstand. Analysen ergaben, daß das Handelseisensulfid ca. 0,006% Indium enthält. (Ztschr. angew. Chem. 41. 79.) LANGER.

Gulbrand Lunde, Über das schwarze Nickeloxyd. Antwort auf die Bemerkung von M. LE BLANC u. H. SACHSE (C. 1928. I. 667) zur Arbeit „Über Existenz u. Darstellung einiger Oxyde der Platinmetalle, mit einem Anhang über amorphe Oxyde“ (C. 1927. II. 1459). Der Vf. hat über das schwarze Nickeloxyd keine andere Ansicht als die genannten Autoren. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 405—06. Oslo.) BLOCH.

J. G. F. Druce, Die Einwirkung von *Schwefelsäure auf Kupfer*. Bei der Darst. von SO_2 nach der Gleichung: $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ bleibt im Entwicklungsgefäß ein schwarzer Rückstand, der aus Cu_2S besteht, u. zwar geht die Bldg. des Cu_2S bei höheren Temp. zurück, sie beträgt bei 120—170° ca. 10%. Literaturangaben über die Rk. zwischen Cu u. H_2SO_4 . (Chem. News 136. 81—83.) E. JOS.

A. Duboin, Über komplexe *Kupfersilicate*. In einem Platintiegel wird KF geschmolzen u. SiO_2 u. später CuO zugegeben. Nach dem Erkalten gibt man im Überschuß KCl zu u. erhitzt von neuem so, daß die Schmelze unten heißer ist als oben. Man erhält so einen Randring, aus dem nach dem Ausziehen mit W. u. a. blaue, violettstichige Krystalle von mehreren mm Länge, $d_0 = 2,87$, zu erhalten sind, die sich mit HCl leicht zersetzen. Die Analyse ergibt die Zus. $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$. In ähnlicher Weise erhält Vf. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CuO} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$. Auch dies zersetzt sich leicht mit HCl. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 234—35.) KLEMM.

G. Carobbi, Die *Isomorphie des dreiwertigen Molybdäns und Eisens*. Vf. führt die bisher bekannten Arbeiten an, die eine Isomorphie der Salze obiger 2 Elemente

voraussehen lassen. Es wurde die Verb. $(\text{NH}_4)_2\text{MoCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, eine rote, rhomb. krystallisierende Substanz hergestellt u. krystallograph. genau beschrieben. Krystallkonstanten u. Mol.-Vol. sind ähnlich den Konstanten des $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mit dem es homogene, pseudooktaedr. Mischkrystalle mit einem Höchstgeh. von 10,27% des Mo-Salzes gibt. Auch $\text{K}_2\text{MoCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gab mit $\text{K}_2\text{FeCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Mischkrystalle mit einem Geh. von 17% an Mo-Salz. Es wurde dann eine Verb. hergestellt, die auf 97,31% NH_4Cl , 2,59% $\text{MoCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (oder $6 \text{H}_2\text{O}$?) enthielt, ferner die Verb. $(\text{NH}_4)_3\text{MoCl}_6$ u. $(\text{NH}_4)_4\text{MoCl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, erstere regulär, letztere wahrscheinlich monoklin krystallisierend. (Gazz. chim. Ital. 58. 35—45. Neapel, Univ.)

BERLITZER.

G. Carobbi, *Lanthan- und Natriummolybdate*. Wurden Lsgg. von $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ u. Na_2MoO_4 durch 25 Tage bei 25° erhalten, so schieden sich je nach der Konz. der Lsgg. 2 verschiedene Bodenkörper ab: $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Analysenmethoden für diese weißen, sehr kleinen Krystalle werden beschrieben u. die Grenzen für die Beständigkeit, je nach dem Geh. der Lsg. an Na_2MoO_4 , angegeben. (Gazz. chim. Ital. 58. 53—56. Neapel, Univ.)

BERLITZER.

William Ralph Bucknall und **William Wardlaw**, *Komplexe Cyanide des Molybdäns*. Der von OLSSON (C. 1914. I. 1737. II. 693) nicht erhaltene Typus von Molybdäncyaniden, $\text{R}_3\text{Mo}(\text{CN})_6$, konnte sowohl in Form von Salzen, als auch in Form der Komplexsäure $\text{H}_3\text{Mo}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ isoliert werden. Vom Typus $\text{R}_4\text{Mo}(\text{CN})_6$ (vgl. ROSENHEIM u. Mitarbeiter, C. 1907. II. 675. 1910. I. 1120) wurden neue Vertreter gefunden, ein unl., dunkelgrünes Kupferamminosalz, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2\text{Mo}(\text{CN})_6$, u. ein dunkelblaues, l. Komplexsalz $[\text{Cu en}_2]_2\text{Mo}(\text{CN})_6$, Beispiele von Koordinationszahlen 3 u. 4 des Cu. Unters. der sogenannten roten u. blauen Cyanide des vierwertigen Mo förderten eine hell ziegelrote unl. Verb. zutage, welche wahrscheinlich eine komplexe Säure $\text{H}[\text{MoO}_2(\text{CN})_2, 2 \text{H}_2\text{O}]_2$ ist.

Salze des Typus $\text{R}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6]$. *Tetrakaliummolybdänoctacyanid*, $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; aus 1 Gew.-Teil K_2MoCl_6 , 2 Gew.-Teilen KCN u. 6 Gew.-Teilen W.; goldgelbe, lichtempfindliche Krystalle (aus W. + A.); ll. in W. zu gelber, schwach alkal. Lsg., wird weder durch verd. Säuren, noch durch Alkalien, sondern nur durch konz. H_2SO_4 zers. Liefert mit AgNO_3 gelbes *Tetrasilbermolybdänoctacyanid*, $\text{Ag}_4\text{Mo}(\text{CN})_6$; l. sich in NH_3 -Lsg. (D. 0,88) u. scheidet über konz. H_2SO_4 gelbes, krystallin., in W. unl. $\text{Ag}_4(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{Mo}(\text{CN})_6$ ab. — *Tetraäthylmolybdänoctacyanid*, $\text{Ti}_4\text{Mo}(\text{CN})_6$; aus dem K-Salz u. Thallonitrat; orangegelbe Krystalle. — Aus der Zus. des Ag - u. Ti -Salzes ist ersichtlich, daß Krystallwasser, welches in vielen dieser komplexen Cyanide enthalten ist, nicht einen wesentlichen Bestandteil des Koordinationskomplexes bildet. — *Dicuprimolybdänoctacyanid*, $\text{Cu}_2\text{Mo}(\text{CN})_6$; aus dem K-Salz u. CuSO_4 ; dunkelpurpurfarben. Wird durch Ammoniaklsg. (D. 0,88) übergeführt in unl. dunkelgrüne Krystalle, die beim Umkrystallisieren aus 10-n. NH_3 -Lsg. in *Hexamminodicuprimolybdänoctacyanid*, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]_2\text{Mo}(\text{CN})_6$, übergehen; hellgrüne Krystalle. — *Tetraäthylendiaminodicuprimolybdänoctacyanid*, tiefblaue Krystalle, ll. in h. W.; wird durch verd. Säuren leicht zers.; Leitfähigkeitsbest. zeigten in sehr verd. Lsg. bei 25° ein Maximum von 3 Ionen an, wie nach der Formel zu erwarten war. — Salze des Typus $\text{R}_3\text{Mo}(\text{CN})_6$. *Trisilbermolybdänoctacyanid*, $\text{Ag}_3\text{Mo}(\text{CN})_6$; aus sehr verd. Lsgg. von $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_6$ u. Übermangansäure mit überschüssigem AgNO_3 u. KCl; rötlichbraun; setzt sich mit KCl um zu *Trikaliummolybdänoctacyanid*, $\text{K}_3\text{Mo}(\text{CN})_6$; gelbe, im Dunkeln herzustellende u. aufzubewahrende Nadeln; werden im Tageslicht rötlichbraun; liefern mit CuSO_4 einen grasgrünen Nd., der schnell purpurfarben wird. — *Trihydrogenmolybdänoctacyanid*, $\text{H}_3\text{Mo}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; aus der Lsg. des komplexen Ag -Salzes mit HCl im Kältegemisch; die zuerst gebildete rötlichorange Substanz (wahrscheinlich eine Additionsverb. der komplexen Säure mit HCl) spaltet letztere über P_2O_5 oder KOH im Vakuum ab u. wird orangefarben; die Verb. ist sehr lichtempfindlich u. zerfließlich. — Eine Erklärung des abnormen Verh. der komplexen Mo-Cyanide bei der oxydation mit Permangansäure wird nun auf Grund der wirklichen Atomzahl des Zentralatoms in den verschiedenen Komplexsalzen, welche für die Bldg. der komplexen Cyanide in Betracht kommen, gegeben.

Rote und blaue Cyanide des vierwertigen Mo. Läßt man 1 Grammol. des Salzes von fünfwertigem Mo reagieren mit 4 Grammol. KCN, so erhält man ein rotes Cyanid, das formuliert werden kann entweder als $[\text{Mo}(\text{OH})_4(\text{CN})_4]\text{K}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ oder $[\text{MoO}_2(\text{CN})_4]\text{K}_4 \cdot (x + 2) \text{H}_2\text{O}$. Mit überschüssigem KCN (4 KCN) wandelt sich das rote Salz in das gelbe $[\text{Mo}(\text{CN})_6]\text{R}_4$ um. Bei guter Entwässerung über H_2SO_4 oder bei vorsichtigem Erhitzen werden diese roten Cyanide blau u. ihre wss. Lsgg. sind auch blau; Zusatz von KOH zur blauen wss. Lsg. läßt wieder rotes Cyanid ausfallen. Zufügung

von A. zur blauen wss. Lsg. verursacht die Bldg. eines blauen festen Körpers, dessen Zus. zu $\text{MoO}_3 \cdot 4 \text{KCN} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ oder zu $\text{Mo}(\text{OH})_3(\text{CN})_3 \cdot 3 \text{KCN}$ angenommen wird. Dessen zeigt die Vierwertigkeit des Mo an, andererseits die Möglichkeit, daß verschiedene blaue komplexe Cyanide existieren. Diese Übergänge werden studiert. Ein rotes Cyanid $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{OH})_4(\text{CN})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurde erhalten aus dem braunen Hydroxyd des fünfwertigen Mo (dargestellt durch Elektrolyse einer Lsg. von MoO_3 in 3 n.-HCl u. Zusatz von KOH) mit der theoret. Menge KCN-Lsg. u. Eindunsten bei 70° im Vakuum; aus der blauen Lsg. fielen mit KOH rote Krystalle; diese sind beständig gegen verd. Mineralsäuren, scheinen aber durch organ. Säuren zers. zu werden; in wss. Lsg. sind sie hydrolysiert, was die Leitfähigkeitsbest. — mehr als 5 Ionen sind vorhanden — bestätigt. Die wss. Lsg. gibt auf Zusatz von A. — unter Freiwerden von KOH — ein blaues Cyanid $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{OH})_3(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$; dieses enthält nach der Leitfähigkeitsbest. 4 Ionen, in wss. Lsg. erleidet es ebenfalls langsam Hydrolyse. — Die rote Farbe der ersten Verb. scheint abhängig von der Ggw. von konz. KOH, das alkalifreie, reine Komplexsalz ist blauviolett. Deshalb findet bei der Trocknung u. der Auflösung in W. eine Zers. statt nach: $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{OH})_4(\text{CN})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}_3[\text{Mo}(\text{OH})_3(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}] + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$. Eine Koordinationszahl 8 für das Mo-Atom in den roten Cyaniden scheint angezeigt durch die Tatsache, daß bei vorsichtiger Entwässerung über H_2SO_4 oder bei 100° sic 2 Mol. Bindungswasser zurückhalten, entsprechend den Formeln $\text{R}_4[\text{MoO}_2(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}] \text{aq}$ oder $\text{R}_4[\text{Mo}(\text{OH})_4(\text{CN})_4] \text{aq}$. — *Ziegelrotes, unlösliches Molybdäncyanid*, $\text{H}[\text{MoO}_2(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$, aus $\text{K}_2\text{Mo}(\text{CN})_8$ beim Erhitzen mit 6-n. HNO_3 ; enthält fünfwertiges Mo; i. u. h. W. mit gelber Farbe, stärker l. in NH_3 oder Alkalien, daher anscheinend von saurer Struktur, was der obigen Formel entspricht. Diese Verb. zeigt, daß bei Oxydation das fünfwertige Mo weiterbesteht als komplexes Ion, daß aber bei Oxydation zum sechswertigen Zustand vollständiger Zerfall des komplexen Ions eintritt, was in vollständiger Übereinstimmung steht mit den bei Betrachtung der abnormen Oxydation der gelben komplexen Cyanide angestellten theoret. Überlegungen. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2981—92. Edgbaston, Birmingham, Univ.) BLOCH.

G. Carobbi und G. Tancredi, *Über Cer- und Natriumwolframate*. Lsgg., in denen Na_2WO_4 u. $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ in wechselnden Mengen enthalten war, wurden 15—20 Tage lang bei 25° gehalten u. die ausfallenden Bodenkörper analysiert. Es schieden sich je nach Zus. der Fl. aus: $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 5 \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$; alle 3 krystallisiert. Analysenmethoden u. Bedingungen der Bldg. werden angeführt. Die 3 Substanzen werden über CaCl_2 u. über H_2SO_4 von 48 u. 53° Bé entwässert, die über H_2SO_4 von 48° Bé. konstant gebliebenen Substanzen im Trockenschrank bei 57 — 130° , der Gewichtsverlust, der fortlaufend festgestellt wird, geschieht nicht gleichmäßig u. die Bldg. anderer Hydrate ist wahrscheinlich. (Gazz. chim. Ital. 58. 45—52. Neapel, Univ.) BERLITZER.

G. Canneri, *Über Vanadicovanadate*. (Vgl. C. 1928. I. 1277.) Läßt man Schmelzen von Gemischen aus V_2O_5 u. Alkalioxyden langsam erstarren, so tritt unter Entw. von O_2 von selbst eine Red. eines Teils der Substanz zu V_2O_4 ein, es handelt sich also nicht um eine rein physikal. Okklusion. Mit einer näher beschriebenen Vers.-Anordnung bestimmt Vf. die Menge des von verschiedenen Gemischen entwickelten O_2 . Sie erreicht für Na_2O ihr Maximum, wenn 5% hiervon dem V_2O_5 beigemischt werden u. verschwindet bei 30% für K_2O ist das Maximum bei 8%, das Ende bei 20%, für Li_2O bei 7, bzw. 14%. Für Reihen der genannten Gemische, auch mit Li_2O wurde die Lage der Eutektika als Haltepunkte der Abkühlung u. die Temp., bei der O_2 -Entw. stattfand, bestimmt. Die verbleibenden Massen wurden mit schwach ammoniakal. W. ausgelaugt, die zurückbleibenden graphitähnlichen, glänzenden Krystalle auf ihren Geh. an V_2O_4 u. Gesamt-V untersucht. Es wurde so das Bestehen folgender Verb. festgestellt: $5 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, $4 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, $4 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{Na}_2\text{O}$, $5 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{Na}_2\text{O}$, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, ferner $5 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{K}_2\text{O}$, $4 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{K}_2\text{O}$, $4 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{K}_2\text{O}$, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{K}_2\text{O}$, die Bedingungen ihres Entstehens, ihr Aussehen beschrieben u. Beleganalysen angeführt. Die letztgenannten Verb. der 2 Reihen entstehen durch Schmelzen von $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_9 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_9 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ mit dem 5fachen Gewicht des entsprechenden Alkalimetavanadats. (Gazz. chim. Ital. 58. 6—25. Florenz, Univ.) BERLITZER.

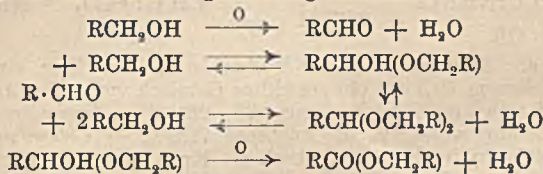
J. A. V. Butler, *The chemical elements and their compounds; an introduction to the study of inorganic chemistry from modern standpoints*. New York: Macmillan 1927. (216 S.) 12°. Lw. § 2.—

D. Organische Chemie.

Ingo W. D. Hackh, *Struktursymbole*. Vf. führt für organ. Stammsubstanzen u. Radikale eine Anzahl von Symbolen ein, die für jede Verb. beliebig zusammengesetzt werden können u. eine Bilderschrift der organ. Chemie darstellen. (Chem. News 136. 17—21.) E. JOSEPHY.

Heinrich Rheinboldt und Martin Dewald, *Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. Nachtrag zu III.* (Vgl. C. 1927. I. 1306.) Auch die höheren Chlornitrosokohlenwasserstoffe bis zum Chlornitrosooctadecan konnten jetzt krystallisiert erhalten werden. Nur Verss. mit Isovaler- u. Phenylacetaldoxim waren bisher erfolglos. Die Beständigkeit der dimolekularen Formen nimmt mit steigendem Mol.-Gew. zu. Die höchsten Glieder sind in schm. Bzl. nur wenig gespalten. Auch die Umlagerung in die Hydroxamsäurechloride erfolgt langsamer; die höchsten Glieder sind selbst in sd. Bzl. einige Zeit beständig. — *1,1-Chlornitroso-n-octan*, $C_8H_{16}ONCl$. Aus Octylaldoxim u. $NOCl$ in Ä. unter Kühlung, durch Aufblasen von Luft schnell abdunsten, Rückstand stark kühlen. Blättchen, F. 42° zu tiefblauer Fl. — *1,1-Chlornitroso-n-nonan*, $C_9H_{18}ONCl$. Aus Nonylaldoxim. F. $50-51^\circ$. — *1,1-Chlornitroso-n-decan*, $C_{10}H_{20}ONCl$. Aus Decylaldoxim. F. 62° , ll. in Ä., Lg., Bzl., Äthylbromid (schwach hellblau), kaum l. in A. Mit h. A. keine Blaufärbung, sondern sofort Umlagerung in Hydroxamsäurechlorid. — *Duodecylaldoxim*, $C_{12}H_{24}ON$, Blättchen aus PAe., F. 73° . — *1,1-Chlornitroso-n-dodecan*, $C_{12}H_{24}ONCl$. Aus vorigcm. F. 63° . Kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Bzl. ergab zuerst 429, nach Erwärmen 262. — Phenylacetaldoxim lieferte ein hellgrünes, zähes Öl. Lsgg. blau. (LIEBIGS Ann. 460. 305—07. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

Nicholas A. Milas, *Katalytische Oxydationen in wässrigen Lösungen. II. Die Oxydation primärer Alkohole*. (I. vgl. C. 1927. II. 1832.) Vf. benutzte Vanadinpentoxyd zur Herbeiführung der Oxydation primärer Alkohole durch Chlorate in verd. sauren Lsgg. Hierbei werden die Alkohole gleichzeitig esterifiziert.



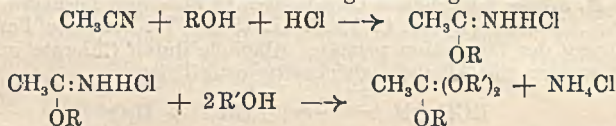
Offensichtlich sind die primären Additionsprodd. der Aldehyde in Ggw. überschüssiger Alkohole die unbeständigen Hemiacetale, die als sekundäre Alkohole leicht zu den entsprechenden Carbonylderivv. oxydiert werden können, bevor sie hydrolysieren. Dies geht auch daraus hervor, daß die Esterbildg. der Säurebildg. vorausgeht, wie später gezeigt werden wird. Die organ. Säuren, die während der Rk. gebildet werden, scheinen von leichter Hydrolyse der Ester unter der Wrkg. von Mineralsäure herzuführen. Weiterhin zeigte *Acetaldehyd* in Ggw. des Katalysatorgemischs keine nennenswerte Oxydation zur Essigsäure, wurden aber äquimol. Gemische von Acetaldehyd u. A. oder Acetaldehyd u. *n*-Butylalkohol unter gleichen Bedingungen behandelt, so entstand *Essigsäureäthyl-* bzw. *-n-butylester*. Nun wirken aber Mineralsäuren auch als Katalysatoren der Acetalhydrolyse, u. diese wächst mit wachsender Verdünnung, wobei Hemiacetal als Zwischenprod. auftreten kann. Wenn dies der Fall ist, so wird das während der Oxydation der Alkohole gebildete Acetal unter der Wrkg. der Mineralsäure zu Hemiacetal hydrolysiert, das dann zu den entsprechenden Carbonylderivv. oxydiert wird. Wurde *Acetal* an Stelle des A. der katalyt. Oxydation unterworfen, so war *Äthylacetat* das Hauptprod.

Versuche. Die Alkohole wurden in neutralen wss. Lsgg. des Na-Chlorals + V_2O_5 selbst beim Kochen sehr langsam oxydiert. In Ggw. von verd. H_2SO_4 schritt die Oxydation anfänglich etwas schneller vor sich, verlangsamte sich aber gegen Ende der Rk. Das Auftreten blauer Farbe ist das Zeichen der Abwesenheit von Chlorat u. infolgedessen der Beendigung der Rk. — *Methylalkohol*. Beim Eintropfen einer Lsg. von 73 g $NaClO_3$ in 130 ccm 2,5%ig. H_2SO_4 in 64 g Methanol, 50 g H_2O u. 0,3 g V_2O_5 entstehen *Methylformiat*, *Ameisensäure*, kleine Mengen Kondensationsprodd. unbekannter Zus., *Chlf.* u. große Mengen CO_2 . — *Äthylalkohol*. 92 g A., 74 g $NaClO_3$, 0,5 g Katalysator u. 92 ccm 5%ig. H_2SO_4 wurden erhitzt. Es entstanden *Essigsäureäthylester*, etwas *Acetaldehyd* u. *Essigsäure*. — *Acetal* lieferte Äthylacetat, Essigsäure u. etwas A. — *Äqui-*

mol. Gemisch von Paraldehyd u. A. Es entstand Äthylacetat u. Essigsäure. — *n*-Propylalkohol ergab Propionsäure-*n*-propylester, Propionsäure, etwas Propionaldehyd u. chlorierte Ester. — *n*-Butylalkohol lieferte *n*-Buttersäure-*n*-butylester, etwas Butylaldehyd, chlorierte Prodd. u. *n*-Buttersäure. — Isobutylalkohol ergab bei der Oxydation große Mengen CO₂, Isobuttersäureisobutylester, Isobutylaldehyd, etwas chlorierte Prodd., Isobuttersäure u. Aceton. — Isoamylalkohol lieferte Isovaleriansäureisoamylester, Isovaleraldehyd, etwas chlorierte Prodd., Aceton, CO₂ u. Isovaleriansäure. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 493—99. Princeton, New Jersey, Univ.) KINDSCHER.

Henry Gilman und E. A. Zoellner, Eine Untersuchung über die optimalen Bedingungen für die Darstellung des tertiären Butylmagnesiumchlorids. (Vgl. C. 1926. II. 890.) Im Gegensatz zu BOUVEAULT (Compt. rend. Acad. Sciences 138. 1108 [1904]) fanden die Vff., daß bessere Ergebnisse erhalten wurden, wenn das Rk.-Gemisch infolge der Rk.-Wärme am Rückflußkühler kochte, während das Chlorid zugefügt wird. Bei sanftem Kochen der äther. Lsg. u. bei bestimmtem Zusatz (ca. 1,4 cem pro Minute) wurden die besten Ergebnisse bei ca. 7—8 Moll. Ä. pro Mol. Chlorid erhalten. Die besten Ausbeuten an Trimethyllessigsäure (aus tert. Butyl-MgCl + CO₂) ergaben sich, wenn 1/2 Mol. Chlorid in 7 Mol. Ä. innerhalb 3 Stdn. zum Mg zugefügt wurde (2 cem Halidlsg. pro Minute). Wahrscheinlich hängt dies mit einer Verringerung der sek. Rkk. des tert. Butyl-MgCl u. tert. Butylchlorids zusammen. Das Mg muß in Form feiner Späne vorliegen. Die maximal erhaltene Menge an tert. Butyl-MgCl war 58%. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 425—28. Amer. Iowa, State Coll.) KINDSCHER.

Peter P. T. Sah, Ester der Orthoessigsäure. Vf. stellte Orthoessigsäuretriäthylester nach der Methode von REITTER u. HESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40. 3020 [1907]) u. verschiedene neue Orthoacetate mittels folgender allgemeiner Rk. her:



Versuche. Acetiminöäthyläther-Hydrochlorid. Bei Einw. eines kleinen Überschusses von trockenem HCl auf ein gekühltes Gemisch von 135 g Acetonitril, 200 cem absol. A. u. 120 cem absol. Ä. Ausbeute 86—95%. — Acetiminomethyläther-Hydrochlorid. Darst. analog vorst. Verb. Ausbeute 71,6%. — Orthoessigsäuretriäthylester. Aus dem Äthylätherhydrochlorid u. absol. A. Kp. 144—146°. Farblose Fl. mit angenehmem Geruch. $n_D^{25} = 1,39485$; $D_4^{25} 0,8847$. — Orthoessigsäuretriäthylester, C₆H₁₂O₃, Kp. 107—109°; $D_4^{25} 0,94375$; $n_D^{25} = 1,38585$. — Orthoessigsäuredimethyläthylester, C₆H₁₄O₃, Kp. 123—126°; $D_4^{25} 0,91915$; $n_D^{25} = 1,38885$. — Orthoessigsäuremethyläthylester, C₇H₁₆O₃, Kp. 135—136°; $D_4^{25} 0,90085$; $n_D^{25} = 1,39185$. — Orthoessigsäureäthyl-di-*n*-propylester, C₁₀H₂₂O₃, Kp. 190—194°; $D_4^{25} 0,87129$; $n_D^{25} = 1,40635$. — Orthoessigsäureäthyl-di-*n*-butylester, C₁₂H₂₆O₃, Kp. 220—225°; $D_4^{25} 0,86461$; $n_D^{25} = 1,41485$. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 516—18.) KINDSCHER.

Erich Schmidt, Gustav Rutz und Max Trénel, Methode zur Darstellung partiell acylierter Chlornitrotrimethylenglykole. Es wird eine neuartige Methode zur Darst. partiell acylierter Glykole beschrieben, die auf der bekannten Kondensation von Aldehyden mit Nitroverbb., die mindestens noch ein H-Atom an dem die Nitrogruppe tragenden C-Atom besitzen, beruht: CH(Cl)(NO₂)·CH₂·O·Acyl + CH₂O = CH₂(OH)·C(Cl)(NO₂)·CH₂·O·Acyl. Bedingung für das Gelingen der Rk. ist das Vorliegen der Nitrogruppe in der aci-Form, also alkal. Rk. Die Basizität des angewandten Alkalis muß einerseits genügen, die Nitrogruppe umzulagern, andererseits darf sie aber auch die Ester nicht durch Verseifung schädigen. Für die Darst. des Monoacetylchlornitrotrimethylenglykols erwies sich Na-Acetat als geeignetes Kondensationsmittel. Zur Synthese der Monopropionyl-, -butryl- u. -valerylchlornitrotrimethylenglykole mußten die den Estern entsprechenden Salze angewandt werden, da sonst zum Teil Umesterung stattfand.

Versuche. Die Ester des β-Chlor-β-nitroäthanol wurden nach der Verschrift von R. WILKENDORF u. M. TRÉNEL (C. 1923. I. 1151) erhalten. Acetylchlornitroäthanol, CH₃CO·O·CH₂·CH(Cl)·NO₂, aus Chlornitroäthanol u. Acetylchlorid. Kp._s 89—90° (Faden im Dampf), $n_D^{20} = 1,4429$; $d_4^{20} = 1,3580$; $M_D = 32,70$. — *O*-Propionyl-β-chlor-β-nitroäthanol, CH₃·CH₂·CO·O·CH₂·CH(Cl)·NO₂, Kp._s 95—96° (F. i. D.), $n_D^{20} = 1,4428$; $d_4^{20} = 1,2941$; $M_D = 37,18$. — *O*-*n*-Butryl-β-chlor-β-nitro-

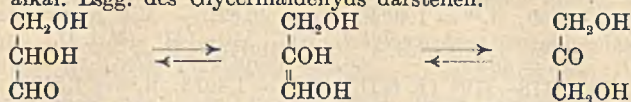
äthanol, Kp.₉ 107° (F. i. D.), $n_D^{20} = 1,4418$; $d_4^{20} = 1,2379$; $M_D = 41,99$. — *O-Isovaleryl-β-chlor-β-nitroäthanol*, Kp.₁₁ 111—113° (F. i. D.), $n_D^{20} = 1,4414$; $d_4^{20} = 1,1891$; $M_D = 46,58$. — Zur Kondensation der Chlornitroäthanoester mit Formaldehyd werden gesätt. Lsgg. von Na-Salzen, die dem jeweiligen Ester entsprechen, in nicht zu alter Formalinlsg. hergestellt u. längere Zeit geschüttelt. — *O-Monoacetyl-β-chlor-β-nitrotrimethylenglykol*, $C_8H_8O_2NCl$, Kp._{0,02} 107—108° (F. i. D.); Kp.₁₀ 146—147° (F. i. D.). Die Verb. erstarrt nach einiger Zeit zu einer weißen, strahligen Krystallmasse. $n_D^{20} = 1,4650$; $d_4^{20} = 1,4066$; $M_D = 38,82$. — Mit Acetylchlorid entsteht *O-Diacetyl-β-chlor-β-nitrotrimethylenglykol*, Kp.₁₁ 140—141° (F. i. D.), $n_D^{20} = 1,4512$; $d_4^{20} = 1,3400$; $M_D = 48,15$. — *O-Monopropionyl-β-chlor-β-nitrotrimethylenglykol*, $C_8H_{10}O_3NCl$, Kp._{0,2} 118—119° (F. i. D.), $n_D^{20} = 1,4613$; $d_4^{20} = 1,3436$; $M_D = 43,23$. — *O-Mono-n-butyryl-β-chlor-β-nitrotrimethylenglykol*, Kp._{0,2} 117—118° (F. i. D.); $n_D^{20} = 1,4611$; $d_4^{20} = 1,2921$; $M_D = 47,92$. — *O-Monoisovaleryl-β-chlor-β-nitrotrimethylenglykol*, Kp._{0,15} 117—118° (F. i. D.), $n_D^{20} = 1,4600$; $d_4^{20} = 1,2448$; $M_D = 52,62$. — *O-Acetyl-O'-propionyl-β-chlor-β-nitrotrimethylenglykol*; aus Monoacetylchlornitrotrimethylenglykol u. Propionylehlorid. Kp._{0,12} 98—99° (F. i. D.), $n_D^{20} = 1,4492$; $d_4^{20} = 1,2898$; $M_D = 52,75$. — *O-Acetyl-O'-n-butyryl-β-chlor-β-nitrotrimethylenglykol*, $C_8H_{14}O_6NCl$, Kp._{0,05} 106—107° (F. i. D.), $n_D^{20} = 1,4490$; $d_4^{20} = 1,2499$; $M_D = 57,42$. — *O-Acetyl-O-isovaleryl-β-chlor-β-nitrotrimethylenglykol*, $C_{10}H_{16}O_6NCl$, Kp._{0,07} 117—118° (F. i. D.); $n_D^{20} = 1,4476$; $d_4^{20} = 1,2129$; $M_D = 62,11$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 472—77. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) FIEDLER.

Francis Earl Ray, *Die Synthese der α,β,γ-Trimethylglutarsäure*. NOYES u. SKINNER (Journ. Amer. chem. Soc. 39 [1917]. 2692; C. 1918. II. 189) erhielten bei der Zers. des *Isoaminocamphonensäuremethylesters* mit HNO_2 bei fraktionierter Dest. der Prodd. unter vermindertem Druck ungesätt. Säuren vom Kp.₂₁ 86—88°, die bei der Verseifung u. folgender Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ eine Säure gaben, die beim F. CO_2 abspaltete u. scheinbar $α,β,γ$ -Trimethylglutarsäure lieferte. Als F. dieser Verb. wurde 111° angegeben, während der wahre F. der Verb. 88—89° ist. Um diese Unstimmigkeit aufzuklären, synthetisierten die Vff. die $α,β,γ$ -u. die $α,α,β$ -Trimethylglutarsäure u. fanden, daß die Säure von NOYES u. SKINNER mit der $α,α,β$ -Säure ident. ist.

Versuche. *Äthylidendimalonsäureester*. Aus *Malonsäure u. Acetaldehyd* in Ggw. von Diäthylamin. Kp.₁ 170—175°, Kp.₂₀ 200—210°. — $α,β,γ$ -Trimethyl- $α,γ$ -dicarboxylglutarsäureester. Aus vorst. Verb. + Na in absol. A. u. Einw. von Methyljodid. Kp.₂₋₃ 190—195°. Liefert bei der Hydrolyse die freie Säure $C_{10}H_{14}O_8$ vom F. 190° aus A., die beim Erhitzen auf 190—200° CO_2 abspaltet u. ein Gemisch von Zers.-Prodd. ergibt. — *Bromäthylmethyllessigsäure*. Darst. aus Äthylmethyllessigsäure u. Brom (+ PCl_5). — *Tiglinsäureester*. Aus dem Ester vorst. Verb. u. Chinolin. Kp.₃₀ 100°. Die Verb. wurde mit *Cyanessigester* kondensiert u. lieferte ein Prod. vom Kp.₃₀ 150—170°, das mit Na in absol. A. u. Methyljodid $α,β,γ$ -Trimethyl- $α$ -cyanlglutarsäureester (Kp.₁₋₂ 140 bis 150°) ergab. — $α,β,γ$ -Trimethyl- $α$ -carboxylglutarsäure, $C_8H_{14}O_4$. Aus vorst. Cyanverb. durch Hydrolyse mit KOH. F. 144—145° unter Zers. aus Bzl. + Aceton. — $α,β,γ$ -Trimethylglutarsäure. Durch Erhitzen vorst. Verb. auf 150—160°. F. 134° aus Bzl. — $α,α,β$ -Trimethylglutarsäure. Darst. nach PERKIN u. THORPE (Journ. chem. Soc., London 71. 1185 [1897]), F. 103—104°. Gibt mit der Säure von NOYES u. SKINNER keine F.-Depression. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 558—63. Grinnell, Iowa, Univ.) KINDSCHER.

Henry Gilman, L. C. Heckert und R. Mc Cracken, *Aromatische Eigenschaften einiger aliphatischer Verbindungen. Lokalanästhetika, die sich von aliphatischen Carbonsäuren ableiten*. *Acrylsäurediäthylaminoäthylester-Hydrochlorid*, $C_8H_{15}O_2NCl$. Aus *Acrylsäurechlorid* in Bzl. u. $β$ -Diäthylaminoäthylalkohol. F. 93° aus Bzl. — $α,β$ -Dibrompropionsäure- $β$ -chloraäthylester, $C_5H_9O_2ClBr_2$. Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von $α,β$ -Dibrompropionsäure u. Äthylenchlorhydrin. Kp.₂₀ 153°; $n_D^{20} = 1,9080$; $D_4^{20} = 1,5241$. — $β,β$ -Dimethylacrylsäurediäthylaminoäthylester-Hydrochlorid, $C_{11}H_{22}O_2NCl$. Aus *Dimethylacrylsäurechlorid* u. Diäthylaminoäthylalkohol. F. 128,5—130° aus Aceton. — *Trichloroessigsäurediäthylaminoäthylester-Hydrochlorid*, $C_8H_{15}O_2NCl_3$. Darst. analog vorst. Verb., F. 144—145°. — *Essigsäurediäthylaminoäthylester-Hydrochlorid*, $C_8H_{16}O_2NCl$. F. 116—117°. — Die pharmakol. Wrkg. dieser Verbb. wurde in der früher angegebenen Weise geprüft (C. 1925. I. 1303). Wird *Cocain* gleich 10 gesetzt, so sind die beiden ersten Verbb. = 1; das Trichloracetat ist etwas weniger als 1 u. das Acetat = 0. Auf dieser Basis hat *Apothesin* den Wert 8. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 437—39. Ames, Iowa, State Coll.) KINDSCHER.

William Lloyd Evans und **William Robert Cornthwaite**, *Der Mechanismus der Kohlehydratoxydation*. VII. Die Wirkung von Kaliumhydroxyd auf Dioxyaceton. (VI. vgl. C. 1927. I. 66.) Das Verb. kristallinen Glycerinaldehyds in KOH-Lsgg. (0,2—6-n. bei 25 u. 50°) zeigte, daß die Menge der gebildeten Prodd. von der Temp. u. der Normalität des Alkalis abhängt. Die akt. Komponente solcher Lsgg. müßte ein Endiol oder eins seiner Dissoziat.-Prodd. sein. Ist dies richtig, so muß folgende Rk. den Gleichgew.-Zustand der alk. Lsgg. des Glycerinaldehyds darstellen.

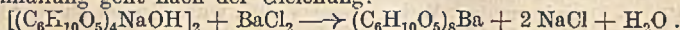


Es müßte dann Dioxyaceton in wss. Lsgg. von KOH in derselben allgemeinen Weise reagieren, wie Glycerinaldehyd. Mol. Lsgg. von Dioxyaceton wurden mit wechselnden Konz. von KOH (0,2—6-n. bei 25 u. 50°) behandelt u. die gebildete *Essigsäure*, *Ameisensäure* u. *Milchsäure* quantitativ gemessen. Der Geh. an Ameisensäure bei 50° wächst mit steigender Alkalikonz. bis zu einem Maximum, worauf er sich verringert. Dasselbe Wrkg. wurde für Essigsäure bei 25° beobachtet. Wurden mol. Lsgg. von Dioxyaceton mit alkoh. Lsgg. von Phenylhydrazin in Ggw. verschiedener Konz. von Alkali behandelt, so wuchs der Geh. an *Brenztraubenaldehydosazon* mit der Alkalität bis zu einem Maximum bei 25 u. 50° an, worauf er sich verringerte. Steigende Temp. erhöhte den Geh. an Osazon. Die maximale Menge an Brenztraubenaldehydosazon entstand bei beiden Triosen bei derselben Alkalinormalität bei einer gegebenen Temp. Dieses Maximum ist bei einer niedrigeren Alkalinormalität bei 50° als bei 25° erreicht. Die Gehalte an Milchsäure bei 25 u. 50° steigen mit wachsender Alkalität u. Temp. zu einem konstanten Maximum an. Der maximale Punkt ist prakt. derselbe als der für Brenztraubenaldehyd bei diesen Temp. Die Ergebnisse scheinen anzuzeigen, daß Dioxyaceton u. Glycerinaldehyd in alk. Lsgg. Systeme bilden, die den von DE BRUYN u. VAN EKENSTEIN in alk. Lsgg. von Hexosen beobachteten ähnlich sind. Die im Geh. an Brenztraubenaldehydosazon beobachteten Unterschiede schreiben die Vff. Unterschieden im Gleichgewicht zu, das zwischen Glycerinaldehyd, Dioxyaceton u. Triose-Endiol in alk. Lsgg. besteht. Diese Anschauung wird durch die Tatsache gestützt, daß der Grad der Rk. in beiden Fällen derselbe ist, während die Geschwindigkeit verschieden ist. Da angenommen wird, daß beide Triosen dasselbe Endiol bilden, so muß die Milchsäure sich vom Brenztraubenaldehyd herleiten, der diesem Endiol entstammt. Die Essig- u. Ameisensäure werden als Dissoziat.-Prodd. des Brenztraubenaldehyds (in Acetaldehyd u. CO) angesehen. Das Minimum des Milchsäuregehalts steht daher zum Maximum der Gehalte an Brenztraubenaldehyd, Essig- u. Ameisensäure in Beziehung. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 486—92. Columbus, Ohio, Univ.)

KINDSCHER.

Ernst Stern, *Über eine technisch interessante Bariumverbindung der Stärke*.

Da beim Trocknen der kolloiden Lsgg. der beim Verquellen von Stärke mit W. erhaltenen Polyamylsen große Mengen W. zu verdampfen sind, wurde folgendes Verf. ausgearbeitet, bei welchem das Trocknen vermieden wird: Stärke wird mit verd. Natronlauge zu einer Lsg. von sogenannter Alkalistärke aufgeschlossen u. die erhaltene Lsg. mit BaCl₂ umgesetzt. Hierbei fällt die gesamte Stärkesubstanz als Octaamylosebarium aus. Mit der so gewonnenen Bariumstärke lassen sich verschiedene Salze umsetzen, z. B. Alkali- u. Erdalkalisulfate, Natriumchromat u. a., wobei die als Appreturmittel verwendbaren Substanzen erhalten werden. — *Tetraamylose* u. *β-Hexaamylose* bilden mit Baryt auf Zusatz von A. Fällungen, während eine Lsg. von *Octaamylose* schon auf Zusatz von Baryt allein einen weißen amorphen Nd. gibt. Die Zus. der Bariumfällungen erwies sich als schwankend u. abhängig von der Menge des zugesetzten Baryts u. des A. Es ergab z. B. die lösliche Stärke nach ZULKOWSKI eine Fällung mit 17,82%, im Autoklaven gel. Maisstärke eine mit 15,06% Ba. — Die zum Aufschluß erforderliche Menge Natronlauge entspricht als untere Grenze sehr genau der Beziehung (C₆H₁₀O₅)₄: NaOH = 648:40; es wird jedoch mit einem kleinen Überschuß gearbeitet, nämlich 648:48 bis 49. Die Bariumfällung geht nach der Gleichung:

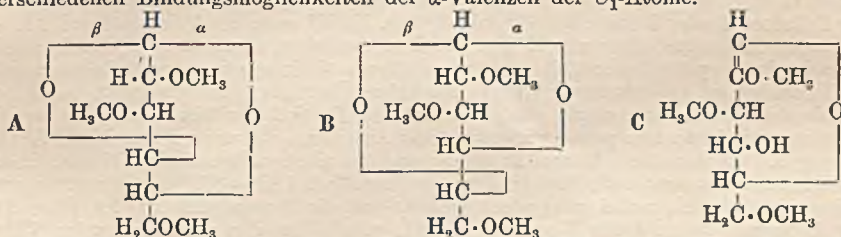


Wahrscheinlich wird die Stärkesubstanz durch Einw. des Alkalis bis zur Octaamylose aufgeschlossen. (Ztschr. angew. Chem. 41. 88—91.)

LANGER.

Karl Freudenberg und **Emil Braun**, *Methylcellulose*. V. Mitt. über *Lignin* und *Cellulose*. (IV. vgl. FREUDENBERG u. HARBER, C. 1927. I. 1572.) Die nach dem

früher (vgl. URBAN, C. 1926. II. 45) beschriebenen Verf. aus unpräparierter Baumwolle durch Methylieren mit Dimethylsulfat-Natronlauge in 93% d. Th. Ausbeute erhaltene *Trimethylcellulose* (I) ist unl. in W., krystallisiert nicht, ist l. in Chlf., Tetrachloräthan u. Eg. Bei der Spaltung mit methylalkoh. HCl konnte keine Tetramethylglucose gefunden werden. Alle Glucosereste sind in der Cellulose strukturchem. gleichartig. Durch Spaltung von I mit äther. Salzsäure entsteht eine sirupöse *2,3,6-Trimethyl-1-chlorglucose* (II), die ein kryst. Pyridiniumsalz bildet. Durch Einw. von Na auf die äther. Lsg. von II bei 20° entsteht unter Wasserstoffentw. ein *Trimethylglucoseanhydrid* (III). Es ist beständig gegen FEHLINGSche Lsg., Permanganat u. Bromwasser, enthält kein Hydroxyl u. geht bei der Hydrolyse vollständig in *2,3,6-Trimethylglucose* (IV) über. Da von den beiden ster. möglichen Anhydriden der Trimethylglucose B wegen der Spannung am Modell nicht existenzfähig sein kann, so muß III die Konst A haben. Da das Anhydrid bei 0,1 mm bei 83—85° siedet, in Bzl. ein n. Mol.-Gew. zeigt u. in allen Lösungsm. ll. ist, während Trimethylcellulose bei 1 mm u. 300° ein teeriges Dest. liefert, in Eg. ein unmeßbar großes Mol.-Gew. u. in Chlf. hochviskose Lsg. gibt (2%ig.), so folgern Vff. aus dieser Verschiedenheit der Eig., daß Cellulose kein monomolekulares Glucoseanhydrid sein kann. — Vff. stellen das von F. MICHEEL u. K. HESS (C. 1927. II. 1467) beschriebene Gemisch der Anhydride A u. B dar. Da sie darin das Vorliegen von Hydroxyl nachweisen, schließen sie, daß auch Permanganat entfärbt wird, daß es sich nicht um das Gemisch der Anhydride A u. B, sondern um ein Gemisch aus A u. C handelt; dieses könnte bei der Hydrolyse auch IV liefern. Vff. sind der Ansicht, daß die Möglichkeit der Aufteilung der Cellulosederiv. zu kleineren Einheiten besteht, aber die reversible Aufteilung zu monomolarem Glucosan ausgeschlossen ist. Für den Aufbau der natürlichen Cellulose ist bis zu sehr großen Aggregaten die strenge Anwendung der Valenzlehre zu fordern. Deshalb ist die Cellobiose kein Aufbau-, sondern ein Abbauprod. Vff. geben ein Schema des Celluloseaufbaus, in dem die einzelnen Glucosereste mit β -(Cellobiose-)Bindungen miteinander verknüpft sind u. erörtern die verschiedenen Bindungsmöglichkeiten der α -Valenzen der C_1 -Atome.



Versuche. *Trimethylcellulose* (I), dargestellt nach der früheren Vorschrift (l. c.). — *2,3,6-Trimethyl-1-chlorglucose* (II). I mit trockenem Ä. übergossen, bei 0° mit HCl gesätt. u. im Rohr 24 Stdn. bei 35° aufbewahrt; der entstandene Sirup abwechselnd mit Ä. aufgenommen u. eingeengt. In PAe. ll., von W. zers. — *Pyridiniumsalz*, $C_{14}H_{21}O_5NCl$, aus II mit Mischung von Ä. u. Pyridin 2 Tage bei 20°; aus A. mit Ä. umkrystallisiert, Zers. bei 180°, $[\alpha]_D^{15} = +26,6^\circ$ (Wasser). — *2,3,6-Trimethylglucoseanhydrid* (III), $C_9H_{16}O_5$, II wird in trockenem Ä. gel. u. mit Na-Staub versetzt. Nach 24 Stdn. von Na u. NaCl abfiltriert u. bei 0,1 mm u. 83—85° dest. Farblose, leicht bewegliche Fl., ll. in W. u. PAe. $[\alpha]_D^{16} = -10,1^\circ$ (ohne Lösungsm.); — $14,6^\circ$ (Chlf.), $+16,5^\circ$ (Wasser); $n_D^{14} = 1,4656$; $D^{15} = 1,1593$. Mol.-Gew. 199; 201 (Ber. 204). — *2,3,6-Trimethylglucose* (IV), 1g III mit 8%ig. wss. HCl hydrolysiert, F. 114—115°. Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{15} = +90,7^\circ$, Enddrehung $[\alpha]_D^{15} = 70,2^\circ$. — *2,3,6-Trimethylglucoseanhydrid* nach F. MICHEEL u. K. HESS. Vff. erhalten das Anhydrid in sehr viel geringerer Ausbeute als die genannten Autoren. Kp. schwankend. Eine Fraktion (Kp. 80—86°) $[\alpha]_D = +23^\circ$ (W.), eine andere $[\alpha]_D = +50^\circ$, es konnten 1 u. 0,3 Hydroxylgruppen nachgewiesen werden. — *1-Dimethylamino-2,3,6-trimethyl-glucose*, $C_{11}H_{23}O_5N$, aus IV mit 33%ig. methylalkoh. Dimethylaminlg., Kp. 109°. — *Quartäres Ammoniumjodid*, $C_{12}H_{26}O_5NJ$, aus der vorigen Verb. mit Jodmethyl, kryst. aus A.-Ä. in Nadeln, $[\alpha]_D^{15} = -41,2^\circ$ (W.). — *Quartäres Ammoniumchlorid*, aus dem Jodid in W. mit Chlorsilber, Nadeln aus A.-Ä., $[\alpha]_D^{16} = -9,4^\circ$ (W.); ident. mit dem von F. MICHEEL u. K. HESS angegebenen Salz der gleichen Zus. — IV in trockenem Bzl. mit PCl_5 behandelt, aus Ä. kryst., Zers. bei 160°. ($C_9H_{16}O_6$) $_2PCl_3$. — *Trimethyl-methylglucosid* wird in trockenem Chlf. mit PCl_5 behandelt. Farbloser Sirup, Kp. 88—95°, in W. begrenzt l.; er hat die Zus. eines

Chlorhydrins (Chlor in 4?) des *Trimethyl-methylglucosids*, $C_{10}H_{19}O_5Cl$. $[\alpha]_D^{20} = +16,4^{\circ}$ (Chlf.). — *2,3,6-Trimethylglucose-4(?)chlorhydrin*, $C_9H_{17}O_5Cl$, aus dem vorigen mit $20\%_{ig}$ HCl. Farbloser Sirup, $Kp_{0,1}$ $140-150^{\circ}$, reduziert FEHLINGSche Lsg. stark, in W. begrenzt l. $[\alpha]_D^{20} = +27,5^{\circ}$ (Chlf.). — *2,3,6-Trimethylhexose-anhydrid*, aus dem Chlorhydrin mit Na unter Wasserstoffentw., $Kp_{0,1}$ 84° . Farbloses in W. u. PAe. l. Öl. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, entfärbt weder Brom, noch Permanganat. $[\alpha]_D^{20} = +106,8^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = +112,8^{\circ}$ (W.). Nach der Verseifung mit HCl entstand eine *Trimethylhexose* $[\alpha]_D = +95,2^{\circ}$ (W.), nicht ident. mit Trimethylglucose; daraus durch Methylierung ein *Methylhexosid* $[\alpha]_D = +33^{\circ}$, das bei der Verseifung eine *Tetramethylhexose* $[\alpha]_D = +55^{\circ}$ gab, nicht ident. mit Tetramethylgalaktose. (LIEBIGS Ann. 460. 288—304. Heidelberg, Univ.)

MICHEEL.

Hans Pringsheim, Wilhelm Kusenack und Klara Weinreb, *Über den Verteilungszustand der Acetylcellulose*. Beim Übergang von Cellulose in das Acetat findet eine Teilchenverkleinerung statt, die bei Ggw. indifferenten Lösungsm. z. B. Bzl. am geringsten ist; man erhält Acetate von hoher Viscosität. Das beim Acetylieren gewonnene Triacetat, das Primäracetat, das sich nicht für die Kunstseideherst. eignet, geht in das acetonlösliche Sekundäracetat unter Abspaltung von Essigsäure über. Diese Umwandlung muß unter Teilchenverkleinerung vor sich gehen, was sich durch die Hitze-Desaggregation in Naphthalin oder Tetralin beweisen läßt. — Ein *Triacetat* von HEUSER zeigt erst bei 245° eine Abnahme der Viscosität u. damit auch Molatverkleinerung, die sich dem Dispergierzustand eines Glucoseanhydridacetates nähert. Ein Präparat der A g f a ergab ebenfalls graduelle Viscositätsabnahme mit steigender Erhitzungstemp. u. wachsende Löslichkeit in Aceton (100% bei $250-255^{\circ}$). Man erhält hier ein acetonlösliches Prod. durch Teilchenverkleinerung u. ohne Essigsäureabspaltung. — Um die Veränderung des Verteilungszustandes durch verschiedene äußere Einflüsse zu bestimmen, wurde die Viscosität der Cellulose vor u. nach der Behandlung nach OST bestimmt. Bei 6-std. Trocknerhitzung in einer Trockenpistole bei 12—14 mm Druck ergab sich ein Abfall der relativen Viscosität von 5,5 auf 3,5. — Bei Behandlung der Cellulose 4 oder 8 Stdn. bei 70° mit $50\%_{ig}$ NaOH sank die Viscosität auf 2,6. — Bei einem Lagervers. einer mit $16\%_{ig}$ NaOH behandelten u. nachher auf das dreifache Gewicht der ursprünglichen Cellulose abgepreßten u. 3 Tage gelagerten Cellulose wurde die Viscosität auf 1,6 heruntergedrückt. Nach dem Überführen dieser so vorbehandelten Cellulose in die Acetate zeigte sich, daß sich der Einfluß der Vorbehandlung an der Cellulose auf die Acetate parallel überträgt mit Ausnahme der unvorbehandelten Watte, die ein Acetat derselben Viscosität ergibt wie die trocken behandelte Watte. Auch diese Acetate wurden in sd. Naphthalin u. in Tetralin bei $250-255^{\circ}$ der Hitzedesaggregation unterworfen, wobei festgestellt wurde, daß die Herabdrückung der Viscosität der Abbaucetate u. deren Verseifungsprodd. parallel zu den vorhergehenden Verss. verlief. (Papierfabrikant 25 [1927]. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 785—89. Berlin, Univ.)

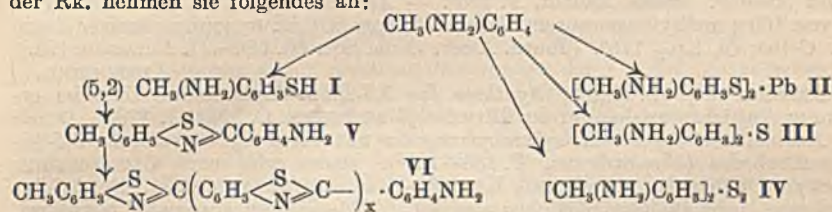
MICHEEL.

Walter Fuchs, *Zur angeblichen Entdeckung der „Caramelsäure“*. Vf. wendet sich gegen die Angaben von MARCUSSEN, daß halbvermodertes Holz einen Methoxylgeh. von 4% hätte u. nennenswerte Mengen von Pektinstoffen enthielte (C. 1926. II. 1526; vgl. auch WEYLAND, C. 1927. I. 3165), u. daß durch Einw. von H_2O_2 auf *Huminsäure* bei Ggw. von $FeSO_4$ sowie aus *Traubenzucker* ein u. dieselbe *Caramelsäure* erhalten werde (C. 1928. I. 675). Eine Nachprüfung ergab folgendes: Aus *Huminsäure* entsteht, wenn man genau nach MARCUSSENS Vorschriften arbeitet, eine dunkle Rohsäure, deren dunkles amorphes Bleisalz häufig einen Bleigehalt von ca. 37% aufweist. Aber gerade, wenn der Vers. häufig unter gleichen Umständen durchgeführt wird, sieht man, daß die analyt. Zus. der Bleifällung der sogenannten Caramelsäure nicht konstant ist. Bei etwa 30 Verss. wurden Bleisalze mit einem Pb-Gehalt von $30-40\%$ erhalten. Die nach MARCUSSENS Vorschrift aus Traubenzucker dargestellte Caramelsäure (Ausbeute ca. 10%) unterscheidet sich wesentlich von der aus *Huminsäure*; sie ist viel heller u. nur zu einem geringen Teil durch Bleiacetat fällbar; die Bleigehalte lagen stets bedeutend tiefer u. sind durch verschiedene Faktoren stärker zu beeinflussen als dies bei dem aus *Huminsäure* erhaltenen Prod. der Fall ist. Die Faktoren, welche auf den schließlichen Bleigehalt der Fällungen einen Einfluß haben, sind folgende: 1. die Menge der zur Fällung verwendeten Bleislsg.; 2. die Rk. der Fällungsfl.; 3. die Art des Auswaschens; 4. das Trocknen des Bleind. Vf. folgert hieraus, daß die aus *Huminsäure* u. *Traubenzucker* erhaltenen „Caramelsäuren“ nicht ident. sein können. Auch die Angabe MARCUSSENS, daß durch Behandlung des caramelsauren Bleies mit H_2S „reine Caramel-

säure“ entsteht, wird widerlegt. Vf. behandelte Huminsäure MERCK nach MARCUSSENS Vorschrift, jedoch mit dem Unterschiede, daß während des Arbeitsganges weder H_2O_2 noch $FeSO_4$ verwendet wurde. Bloß durch mehrfaches Ausziehen mit h. W., darauf folgende Digestion des Extraktes mit starkem A. u. Lösen in 50%ig. A. wurde ein Prod. erhalten, welches äußerlich von der vorher erhaltenen „Caramelsäure“ nicht zu unterscheiden war, u. welches eine Bleifällung mit 38,5 bzw. 38,7% Pb lieferte. Beim Schütteln von Huminsäure mit Bleizuckerlg. entsteht ebenfalls ein Prod. mit einem Bleigehalt von 38%. Diese Vers. beweisen die Möglichkeit, daß die vermeintliche „Caramelsäure“ nichts anderes ist, als unverändertes Ausgangsmaterial. Diese Vermutung wird noch weiter dadurch gestützt, daß nicht nur die Caramelsäure nach Caramel riecht, sondern auch die als Ausgangsmaterial verwendete Huminsäure. Bzgl. der experimentellen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. angew. Chem. 41. 85—88. Kais. Wilh.-Inst. f. Kohlenforschung.)

LANGER.

Marston Taylor Bogert und Leonard Smidth, Ein weiterer Beitrag zur Reaktion des Schwefels mit *p*-Toluidin in Gegenwart von Bleiglätte: Thio-*p*-toluidin und verwandte Verbindungen. (Vgl. C. 1928. I. 811.) Schwefel löst sich in geschmolzenem *p*-Toluidin zu vollkommen klarer, transparenter, schwachgelber Lsg., die auf ca. 180° erhitzt werden kann, ehe sich Anzeichen einer Rk. bemerkbar machen. Steigerung der Temp. färbt dann die Lsg. dunkel unter Bldg. von V, VI u. anderen Verb. In Ggw. von PbO oder anderen H_2S -Absorbentien beginnt aber die Rk. schon bei 130—140° u. III ist das Hauptprod. Vf. benutzten 1 Äquivalent S per Mol. *p*-Toluidin u. konnten neben Thio- u. Dithio-*p*-toluidin kleine Mengen (weniger als 1%) V isolieren. Für den Verlauf der Rk. nehmen sie folgendes an:



Die Schmelze wurde mit 10%ig. HCl oder H_2SO_4 ausgezogen u. die saure Lsg. mit Ammoniak gefällt, wobei Mono- u. Dithiotoluidine ausfallen. Neutralisation des Filtrats ergibt prakt. reines *p*-Toluidin. Die Thiotoluidine wurden wieder in HCl gel. u. bei 30—50° mit Ammoniak die Dithioverb. gefällt; weiterer Zusatz von Ammoniak verursachte die Abscheidung des Thio-*p*-toluidins. Aus 5 Mol. *p*-Toluidin, 5 Äquivalenten S u. 2,8 Mol. PbO wurden neben bas. Harzen, 17% Dithio-*p*-toluidin u. 26% Monothioverb. erhalten. Bei einer Schmelze, die bei 140—145° vorgenommen wurde, wurde weniger als 1% unreines *Dehydrothio-p-toluidin* (V) gewonnen. Beim Erhitzen von *o*-Toluidin, HCl u. S auf 185—190° während 2—3 Stdn. wurden gute Ausbeuten an *Trithio-o-toluidin* (F. 225°) erhalten. Wurde *p*-Toluidin in gleicher Weise behandelt, gewannen die Vf. nur geringe Mengen unreinen Dithio-*p*-toluidins, neben etwas unverändertem *p*-Toluidin u. großen Mengen Teer. — *Thio-p-toluidin* (III). Farblose Blättchen aus verd. A., F. 103—104°. Gibt beim Erhitzen auf 200° NH_3 u. H_2S ab. Liefert beim Erhitzen mit konz. HCl oder 25%ig. H_2SO_4 auf 200° während 6 Stdn. nur geringe Mengen *p*-Toluidin. Kuppelt in sauren Lsgg. mit diazotierter Sulfanilsäure. Beim Kuppeln der diazotierten Verb. mit *H-Säure* in Na_2CO_3 -Lsg. entstand ein roter Azofarbstoff. *Hydrochlorid*, farblose Nadeln. *Diacetylderiv.* Gegen Bromieren, Nitrieren u. Sulfonieren sehr beständig. — *Bis-(2-acetamino-5-methylphenyl)-sulfoxyd*, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]_2\text{SO}$. Bei Einw. von 30%ig. H_2O_2 auf Thio-*p*-toluidin in Essigsäureanhydrid. Farblose, hexagonale Blättchen aus A., F. 212° korr. — *Bis-(2-chlor-5-methylphenyl)-sulfon*, $C_{14}H_{12}O_2Cl_2S$. Aus Thio-*p*-toluidin in HCl beim Diazotieren, Erhitzen mit Cu-Pulver u. Oxydation. Braune amorphe M., Zers.-Punkt oberhalb 95°. — *Bis-(2-Chlor-5,5'-dimethylphenylsulfid)-2',2'-oxyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{O}$. Aus Thio-*p*-toluidin in HCl beim Diazotieren u. Einbringen in konz. HCl. Farbloses Öl. — *2-Brom-5,5'-dimethylphenylsulfon*, $\text{CH}_3\text{BrC}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. Aus Thio-*p*-toluidin in konz. H_2SO_4 beim Diazotieren, Behandeln mit KBr u. Cu-Pulver u. Oxydation. Braune, amorphe M., Zers.-Punkt 69—72°. — *Bis-(2-jod-5-methylphenyl)-sulfon*, $C_{14}H_{12}O_2J_2S$. Aus Thio-*p*-toluidin in HCl beim Diazotieren, Einw. von KJ u. Oxydation. Gelbbraunes, amorphes Pulver, Zers.-Punkt ca. 82°. — *Dithio-p-toluidin* (IV). Gelbe Blättchen, F. 88—89°.

Liefert beim Diazotieren u. Kuppeln mit H-Säure einen roten Azofarbstoff, *Pikrat*. Gelbe Nadeln. — *2-Amino-5-methylphenylmercaptan*. Aus vorst. Verb. durch Red. mit Zn + Eg. Oxydiert an der Luft zum Disulfid. *Zn-Salz*. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 428—36. New York, Univ.) KINDSCHER.

Charles Shattuck Palmer und **Albert B. Scott**, *Reines Arsenobenzol und die Molekularkomplexität des Arsenobenzols und Arsenomethans*. Die Struktur der Arsenoverbb. ist noch nicht definitiv geklärt, obgleich allgemein angenommen wird, daß sie Analoge der Azoverbb. sind. Die Verbb. beider Gruppen unterscheiden sich ganz erheblich in der Löslichkeit, der Oxydations- u. Red.-Fähigkeit, in den Rkk. mit Chlor, Schwefel usw. Auch sind die Veröffentlichungen über die Mol.-Gew. symm. Arsenoverbb. widersprechend. Vff. bestimmten die Mol.-Gew. des Arsenomethans u. Arsenobenzols mittels der ebullioskop. u. kryoskop. Methode in Stickstoff- oder CO₂-Atmosphäre Mittels der ebullioskop. Methode in CS₂ u. Bzl. wurden für Arsenobenzol die Werte 334 u. 402 erhalten, während die kryoskop. Methode in sehr verdünnten Naphthalinlsgg. einen Mittelwert von 642 ergab. Dies deutet darauf hin, daß der Azotyp C₆H₅-As-As-C₆H₅ in nichtassoziierenden Lösungsm. (CS₂) existiert, aber deutliche Assoziation in Bzl. u. besonders Naphthalin auftritt. Beim Arsenomethan wurde in inerter Atmosphäre. u. nach Sättigen der ebullioskop. Lösungsmm. mit Stickstoff in CS₂ ein Wert von 474 erhalten. Das Mol.-Gew. eines Gemisches etwa gleicher Teile des roten festen u. des gelben öligen Arsenomethans ergab sich im Bzl. im Mittel zu 476. Es erscheint hiernach, daß der rote feste Körper u. das Öl in Lsg. dasselbe Mol.-Gew. haben. — *Arsenobenzol*. Aus 100 g *Phenylarsonsäure* in 700 ccm W. beim Rühren mit 1 l 50%ig. phosphoriger Säure bei 55—60°. Weiße Nadeln, F. 195°. — *Arsenomethan*, (CH₃As)₅. Beim Verühren von 100 g methylarsonsaurem Na mit 350 ccm 50%ig. hypophosphoriger Säure bei 70°. Gelbes Öl, Kp.₁₅ 178°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 536—41. Evanston [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

Y. Asahina und **S. Ihara**, *Synthese des 3,5-Dioxyäthylbenzols*. Dieses erfolgte im wesentlichen analog der des Divarins (MAUTHNER, C. 1925. I. 1180). Durch 10-std. Kochen von *3,5-Dimethoxybenzoylessigester* mit verd. H₂SO₄ entsteht *3,5-Dimethoxyacetophenon* (*Semicarbazon*, F. 186—187°). Dieses wird nach CLEMMENSEN reduziert zu *3,5-Dimethoxyäthylbenzol*, Kp.₁₀ 95—105°. Daraus mit sd. HJ-Eg. *3,5-Dioxyäthylbenzol*, benzolhaltige Blättchen aus Bzl., F. 72—73°, im Exsiccator benzolfrei, F. 93°. Keine Färbung mit FeCl₃. Durch Vanillin-HCl rot. Beim Erwärmen mit Alkali u. Chlf. grünliche Fluorescenz. (Journ. pharm. Soc. Japan 48. 12.) LINDENBAUM.

David Runciman Boyd und **Donald Ernest Ladhams**, *Die Reaktion zwischen Diaryloxyisopropylalkoholen und Phosphoroxylchlorid in Gegenwart von Pyridin*. Aus *Pyridin* u. POCl₃ entsteht in trockenem Ä. die Verb. 2 C₆H₅N + POCl₃, sehr hygroskop. Krystalle, die durch W. leicht zers. werden, ll. in Chlf., unl. in CCl₄. Diaryloxyisopropylalkohole reagieren in Ggw. von Pyridin sehr leicht mit POCl₃; es entstehen in der Kälte Ester (R·O·CH₂)₂CH·O·PO(OH)₂, mit der berechneten Menge POCl₃ auf dem Wasserbad Ester [(R·O·CH₂)₂CH·O]₂PO·OH, mit überschüssigem POCl₃ auf dem Wasserbad Chloride (R·O·CH₂)₂CHCl. Die Esterbildg. wird durch Pyridin sehr erleichtert; beim Erwärmen in Abwesenheit von Pyridin entstehen keine Chloride, so daß die eingangs erwähnte Additionsverb. wahrscheinlich für den Rk.-Verlauf sehr wichtig ist; dem entspricht die Tatsache, daß z. B. α,γ-Di-p-tolyloxyisopropylchlorid auch in Ggw. von POCl₃ keine Pyridiniumverb. liefert. α,γ-Di-p-tolyloxyisopropylphosphat, C₁₇H₂₁O₆P = (CH₃·C₆H₄·O·CH₂)₂CH·O·PO·(OH)₂. Man setzt eine Lsg. des Alkohols in Pyridin bei 0° zu einer Lsg. von POCl₃ in Pyridin u. Chlf. Krystalle aus Essigester-PAc. F. 158°. L. in organ. Mitteln, zll. in h. W., ll. in verd. NH₃; konz. Lsgg. sind scifig. Wird durch wss.-alkoh. HCl verseift, bleibt beim Kochen mit NaOH unverändert. — *Bis-[α,γ-di-p-tolyloxyisopropyl]-phosphat*, C₃₄H₃₉O₈P = [(C₇H₇·O·CH₂)₂CH·O]₂PO·OH. Man fügt POCl₃ zu einer Pyridinlsg. des Alkohols u. erwärmt 1/2 Stde. auf dem Wasserbad. Nadeln aus Essigsäure. F. 160°. Unl. in W. u. Alkali. Bleibt beim Kochen mit alkoh. NaOH unverändert. Als Nebenprod. entsteht ein P-haltiges Prod., F. 206—207°, wahrscheinlich der Triester. — α,γ-Diphenoxyisopropylphosphat, C₁₅H₁₇O₆P. F. 137 bis 137,5° (aus Essigester-PAc.). Na₂C₁₅H₁₅O₆P + 10 H₂O. Prismen. F. 54°. — *Bis-[α,γ-diphenoxyisopropyl]-phosphat*, C₃₀H₃₁O₈P. Nadeln aus Essigsäure. F. 105°. — α,γ-Di-o-tolyloxyisopropylphosphat. Unkrystallisierbar. Na₂C₁₇H₁₉O₆P + 10 H₂O. Nadeln. — α,γ-Di-p-tolyloxyisopropylchlorid. Aus dem Alkohol mit POCl₃ u. Pyridin auf dem Wasserbad. F. 73° (aus A.). Das Filtrat davon gibt mit NH₄NO₃-Lsg.

α, γ -Di-*p*-tolylxyisopropylpyridiniumnitrat, $C_5H_5N(NO_3)CH(CH_2 \cdot O \cdot C_7H_7)_2$. Tafeln aus A. oder Chlf. F. 165° (Zers.). Chlorat, $C_5H_5N(ClO_4)C_{15}H_{19}O_2$. Tafeln aus Chlf F. 153° (Zers.). Rhodanid, krystallin., wl. in W. — Das Nitrat gibt mit k. NaOH eine trübe, braune Lsg. u. entwickelt einen eigenartig riechenden alkal. Dampf, aber kein Pyridin. Nach Entfernung des entstandenen Harzes durch Schütteln mit Ä. läßt sich in der alkal. Lsg. *p*-Kresol nachweisen (Benzoat, F. 69,5°). — Das Nitrat gibt mit Anilin u. KOH in A. bei 0° KNO_3 u. rote Krystalle, F. 117—119° (Zers.). Beim Erhitzen mit 10%ig. K-Acetatlg. auf 160° entsteht Pyridin. — α, γ -Di-*o*-tolylxyisopropylpyridiniumnitrat. Blättchen aus verd. A. F. 154°. — α, γ -Di-*p*-nitrophenoxyisopropylpyridiniumnitrat. Prismen. F. 182°. Unbeständiger als die Tolylverb. — α, γ -Di-*p*-nitrophenoxyisopropylchlorid, $C_{15}H_{13}O_6N_2Cl$. Prismen aus Eg. F. 186°. — Bei der Einw. von $POCl_3$ u. Pyridin auf Diphenoxyisopropylalkohol bei 100° entsteht nur Diphenoxyisopropylchlorid. (Journ. chem. Soc., London 1928. 215—21. Southampton, Univ.) OSTERTAG.

Homer Adkins und A. E. Broderick, *Hemiacetalbildung und die Refraktionsindices und Dichten der Gemische bestimmter Alkohole und Aldehyde*. (Vgl. C. 1928. I. 1383.) Werden gewisse Alkohole mit Aldehyden gemischt, so wird Wärme entwickelt. Zufügen eines Katalysators, wie HCl oder $CaCl_2$ zur Lsg. führt zur Acetalbdg. Wahrscheinlich reagiert der Alkohol u. der Aldehyd nach I u. das Hemiacetal reagiert dann in Ggw. des Katalysators nach II, unter Bldg. von Acetal u. W.:



Zur Nachprüfung dieser Annahme bestimmten die Vff. die Refraktionsindices u. D.D. der Gemische von Acetaldehyd mit A. u. Isopropylalkohol, von Heptaldehyd mit A. u. Isopropylalkohol, von Butyraldehyd mit tert. Butylalkohol, von Anisaldehyd mit A. u. von Benzaldehyd u. A. u. zwar im Bereich: reiner Alkohol bis zum reinen Aldehyd. Alle Ergebnisse weisen darauf hin, daß eine chem. Rk. auftritt, u. daß zum wenigsten in einigen Fällen 1 Mol. Alkohol u. 1 Mol. Aldehyd quantitativ, wahrscheinlich unter Bldg. eines Hemiacetals, reagieren. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 499—503. Madison, Wisconsin, Univ.) KINDSCHER.

K. v. Auwers und W. Mauss, *Über Wanderungen von Alkylen bei der Friesschen Verschiebung*. (Vgl. v. AUWERS u. Mitarbeiter, C. 1926. I. 3470 u. 1928. I. 1761.) Um die Frage zu entscheiden, ob bei den l. c. beschriebenen Isomerisierungen im Verlauf der FRIESSchen Verschiebung nur ein CH_3 seinen Platz vertauscht, oder ob dieses etwa ein anderes aus seiner Stelle verdrängt, wurden die Verss. auf Phenole mit ungleichen Alkylen ausgedehnt. Zur experimentellen Konst.-Ermittlung ist folgendes zu bemerken: Eintritt einer Alkylwanderung wird durch Abspaltung des Acetyls (wie früher mittels H_3PO_4 oder bei kernständigem C_2H_5 häufig mittels sd. Eg.-48%ig. HBr) erkannt; entweder resultiert das ursprüngliche oder ein isomeres Phenol. Ob sich neben einem kernständigen Acetyl ein Alkyl befindet, erkennt man daran, daß das zugehörige Oxim mit sd. HCl (1:1) ein Amin liefert (vgl. v. AUWERS u. Mitarbeiter, C. 1925. I. 1188). Die Unterss. erstrecken sich auf Homologe des Mesitylacetats u. einige andere Acetate. In den symbol. Formeln ist CH_3 durch —, C_2H_5 durch +, Acetyl durch Ac ausgedrückt.

I. Umlagerung des 2,4-Dimethyl-6-äthylphenylacetats (1). Erhalten zwei o-Oxyketone, welche mittels der Oxime getrennt werden. Da bei der Spaltung beider Oxime kein Amin entsteht, kommen für die Oxyketone nur die Formeln 2, 3 u. 4 in Frage. Das Hauptprod. wurde nach CLEMMENSEN reduziert. Von den drei möglichen Phenolen 5, 6 u. 7 wurden 5 u. 7 synthetisiert u. von dem fraglichen Phenol verschieden befunden. Für dieses bleibt demnach nur Formel 6 übrig, so daß das Oxyketon, aus dem es entstanden war, Formel 3 erhält. Die Konst. des zweiten Oxyketons ergibt sich aus folgendem: Das Acetat 8 liefert mit $AlCl_3$ die Oxyketone 9 u. 2, denn das eine (9) erweist sich durch sein p-Nitrophenylhydrazon als ident. mit dem bei der Synthese von 5 erhaltenen Zwischenprod., u. ferner wird das Gemisch beider zu einheitlichem 5 reduziert. Das andere Oxyketon muß also Formel 2 besitzen, u. es erweist sich durch sein p-Nitrophenylhydrazon als ident. mit dem zweiten Umlagerungsprod. von 1. Bei der Verschiebung von 1 wird also das C_2H_5 zu ca. 60 u. das o-ständige CH_3 zu ca. 20% verdrängt, u. beide wandern in die p-Stellung. — Die Konst. des Hauptverschiebungsprod. ließ sich auch direkt beweisen. Es ist nämlich möglich, in gewisse

Phenole Acetyl mittels der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. auch in *m* zum OH einzuführen. Der Äther 10 kann die Oxyketone 11 u. 12 liefern. Das erhaltene Prod. war nicht ganz einheitlich, ergab aber durch Red. mit guter Ausbeute dasselbe Phenol, für welches oben indirekt Formel 6 ermittelt worden war. 13 scheidet für dasselbe aus, weil das Oxim des Oxyketons, aus dem dieses Phenol zuerst erhalten worden war, mit HCl kein Amin geliefert hat (vgl. oben). 6 ist also richtig. — Auch folgender Beweis wurde noch erbracht: Das Acetat 14 gibt mit AlCl_3 zwei Oxyketone, deren Oxime getrennt werden können. Das Hauptprod. ist ident. mit dem Oxim des Oxyketons, für welches oben Formel 3 abgeleitet worden war, u. wird auch glatt zu diesem hydrolysiert. Die Richtigkeit der Formel 3 folgt weiter daraus, daß durch Abspaltung des Acetyls nicht das Ausgangsphenol (nach 14), sondern das neue Phenol 15 erhalten wird. Das andere Oxim erleidet mit HCl BECKMANNsche Umlagerung, gehört also dem Oxyketon 16 an. — II. Umlagerung des 2,6-Dimethyl-4-äthylphenylacetats (19). Zur Darst. des entsprechenden Phenols wurde zuerst 2-Methyl-4-äthylanisol nach GATTERMANN in den Aldehyd 17 überzuführen gesucht. Dieser entstand jedoch nur in ganz geringer Menge. Hauptprod. war der bekannte 3-Methyl-4-methoxybenzaldehyd, gebildet durch Verdrängung des C_2H_5 . Obiges Phenol wurde sodann durch FRIESSche Verschiebung des *vic. m*-Xylenylacetats u. Red. des erhaltenen 18 dargestellt. 19 liefert mit AlCl_3 über 50% 18 (Verdrängung des C_2H_5) u. wenig 3 (C_2H_5 durch wanderndes CH_3 zur Seite gedrängt). — III. Umlagerung des 4-Methyl-2,6-diäthylphenylacetats (20). Es entsteht kein p-Oxyketon. Das Rk.-Prod. ist zwar fl., aber einheitlich, u. sein Oxim liefert mit HCl kein Amin. Da erfahrungsgemäß C_2H_5 weniger fest haftet als CH_3 u. Verdrängung von CH_3 durch C_2H_5 noch nicht beobachtet worden ist, so kommt dem Oxyketon sicher Formel 21 u. seinem Red.-Prod. Formel 22 zu. Außerdem wurde noch das isomere Phenol 25, dessen Bldg. allenfalls möglich war, von der Verb. 23 aus synthetisiert; da jedoch beide Phenole ölig sind, ähnliche Konstanten besitzen u. keine festen Derivv. liefern, war eine Entscheidung nicht möglich. — An 23 wurde beiläufig die starke Spaltwrgk. von HBr-Eg. festgestellt, indem außer Entmethylierung auch Abspaltung des Acetyls eintritt. Um der Konst. von 23 sicher zu sein, wurde das seinem Red.-Prod. 24 entsprechende freie Phenol synthetisiert. — IV. Umlagerung des 2-Methyl-4,6-diäthylphenylacetats (26). Das Rk.-Prod. ist fest, einheitlich, u. sein Oxim liefert mit HCl kein Amin. Da auch das Red.-Prod. krystallisiert, die allenfalls zu erwartenden isomeren Phenole aber Öle sind, so muß das Oxyketon Formel 27 besitzen. Es ist also wieder das o-ständige C_2H_5 verdrängt worden. — V. Umlagerung des 2,4,6-Triäthylphenylacetats (28). Das ölige Rk.-Prod. scheint einheitlich zu sein, u. sein Oxim liefert mit HCl kein Amin. Es muß also 29 vorliegen. Allerdings bildet es zwei p-Nitrophenylhydrazone. Entweder handelt es sich um Stereoisomere, oder das Rk.-Prod. enthält doch etwas 30, welches aus ster. Gründen der Oximierung entgeht. — VI. Umlagerung von Dialkylphenylacetaten. *vic. o*-Xylenylacetat liefert fast nur o- u. sehr wenig p-Oxyketon, *vic. m*-Xylenylacetat nur p-Oxyketon, ohne das ein CH_3 verdrängt oder verschoben wird. — Anders verhält sich 2-Methyl-6-äthylphenylacetat, indem es außer dem n. p-Oxyketon auch das o-Oxyketon 31 liefert (C_2H_5 -Verschiebung). — Danach ist es auffallend, daß aus dem 2,6-Diäthylphenylacetat wieder fast nur das n. p-Oxyketon u. nur sehr wenig eines noch nicht erkannten o-Oxyketons entsteht. — 3,5-Diäthylphenylacetat gibt — wie symm. m-Xylenylacetat — nur o-Oxyketon.

Aus den Unterss. ist folgendes zu erkennen: Bestätigt wird die Regel, daß zum OH m-ständiges Alkyl die Bldg. von o-Oxyketonen begünstigt, auch wenn die p-Stellung frei ist. Neue Beispiele: *vic. o*-Xylenylacetat u. 3,5-Diäthylphenylacetat. — Bestätigt wird ferner die Regel, daß bei einer freien o-Stellung Alkylwanderung nur dann eintritt, wenn Acetate vom Typus des p-Xylenyl- oder Pseudocumenylacetats vorliegen. Diese Wanderung erstreckt sich jedoch nicht auf alle Moll. — Muß Alkylwanderung erzwungen werden (Homologe des Mesitylacetats), so gelten grundsätzlich dieselben Regeln. Denn das eine der o-ständigen Alkyle wird nicht etwa zum benachbarten C verdrängt, weil dies zur Bldg. eines Oxyketons führen würde, welches nach der 2. Regel zur Umlagerung neigt. — Für den Verlauf der Umlagerung bei den Homologen des Mesitylacetats ist der Unterschied in der Haftfestigkeit von CH_3 u. C_2H_5 ausschlaggebend. Besonders deutlich zeigt dies Beispiel II., das einzige, in welchem ein p-ständiges Alkyl dem Acetyl weichen muß u. ganz aus dem Mol. verschwindet. Befindet sich C_2H_5 in o u. p, so wird ersteres verschoben, während letzteres an seiner Stelle bleibt. — Das Streben von wanderndem CH_3 nach der p-Stellung ist so groß,

daß p-ständiges C_2H_5 durch dasselbe zum benachbarten C verschoben werden kann (Beispiel II.). Dagegen ist Verdrängung von p-ständigem CH_3 durch C_2H_5 noch nicht beobachtet worden. — Gewisse scheinbare Regellosigkeiten werden durch die Valenzverteilung im ganzen Mol. erklärt.



Versuche. *2,4-Dimethyl-6-äthylphenylacetat*, $C_{12}H_{16}O_2$ (1). Phenol vgl. I. c. Kp. 242°. — *Oxim des 2,4-Dimethyl-3-äthyl-6-acetophenols*, $C_{12}H_{17}O_2N$, aus CH_3OH , F. 157,5—158,5°. — *Freies Oxyketon*, $C_{12}H_{16}O_2$ (3). Aus vorigem mit HCl. Kp.₁₁ 153 bis 155°, Nadelchen aus PAe., F. 52—53°. Mit $FeCl_3$ blau. *p-Nitrophenylhydrazon*, gelbe Nadelchen, F. 212—214°. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{19}O_2N_3$, gelbliches Pulver, F. 235 bis 236°. — *2,4-Dimethyl-3,6-diäthylphenol*, $C_{12}H_{18}O$ (6), Nadelchen aus PAe., F. 59,5 bis 60,5°, Kp. 250—252°. Keine $FeCl_3$ -Rk. — *Oxim des 4,5-Dimethyl-6-äthyl-2-acetophenols*, $C_{12}H_{17}O_2N$ (nach 2), Nadeln aus CH_3OH , F. 115—116° (nicht ganz rein). *p-Nitrophenylhydrazon*, rotgelbe Nadelchen aus CH_3OH , F. 179—183°. *Semicarbazon*, aus A., F. 219—221°. — *3,4-Dimethyl-6-äthylanisol*, $C_{11}H_{16}O$. Phenol vgl. I. c. Kp. 218 bis 220°. — *3,4-Dimethyl-6-äthyl-2-acetophenol*, $C_{12}H_{16}O_2$ (9). Aus vorigem mit $CH_3 \cdot COCl$ u. $AlCl_3$ in sd. CS_2 , mit Dampf übertreiben, mit CLAISENScher Lauge isolieren. Kp.₁₁ 143—145°. Mit $FeCl_3$ tiefblau. Liefert mit sd. HBr-Eg. 3,4-Dimethyl-6-äthylphenol zurück. *Oxim*, $C_{12}H_{17}O_2N$, Nadelchen aus CH_3OH , F. 153—154°. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{21}O_3N_3$, gelbe Tafelchen aus A., F. 251—253°. — *3,4-Dimethyl-2,6-diäthylphenol*, $C_{12}H_{18}O$ (5). Durch Red. von 9. Kp. 246—248°, Nadeln aus PAe., F. 47—48°. Keine $FeCl_3$ -Rk. — *vic. o-Xylylacetat*, $C_{10}H_{12}O_2$, Kp. 226—228°. — *2,3-Dimethyl-6-acetophenol*, $C_{10}H_{12}O_2$. Aus vorigem mit $AlCl_3$, mit Dampf dest. Kp.₁₂ 122—124°. Mit $FeCl_3$ blauviolett. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{17}O_3N_3$, rote Nadelchen aus A., F. 216—218°. — *2,3-Dimethyl-6-äthylphenol*, $C_{10}H_{14}O$. Durch Red. des vorigen. Nadelchen aus PAe., F. 53—54°. Keine $FeCl_3$ -Rk. — *Methyläther*, $C_{11}H_{16}O$, Kp. 216—218°. — *2,3-Dimethyl-6-äthyl-4-acetoanisol*, $C_{13}H_{18}O_2$. Aus vorigem mit $CH_3 \cdot COCl$ u. $AlCl_3$ in CS_2 . Kp.₁₂ 138—140°, mit Dampf flüchtig. — *2,3-Dimethyl-4,6-diäthylanisol*, $C_{13}H_{20}O$. Durch Red. des vorigen. Kp. 234—236°. — *Freies Phenol*, $C_{12}H_{18}O$ (7). Mit HBr-Eg. Kp. 244—246°. Keine $FeCl_3$ -Rk. — *3,4-Dimethyl-6-äthylphenylacetat*, $C_{12}H_{16}O_2$ (8). Phenol vgl. I. c. Kp. 247—249°. — *2,4-Dimethyl-6-äthylanisol* (10), Kp. 210—211°. Daraus nicht ganz reines *2,4-Dimethyl-6-äthyl-3-acetophenol* (11), Kp.₁₅ 178—182°, u. aus diesem 6. — *2,4-Dimethyl-5-äthylphenol*, $C_{10}H_{14}O$. Durch Red. von 2,4-Dimethyl-5-acetophenol (noch nicht beschrieben). Nadeln aus PAe., F. 39—40°, Kp. 242—244°. Keine $FeCl_3$ -Rk. *Acetat*, $C_{12}H_{16}O_2$ (14), Kp. 254—256°. — Aus letzterem mit $AlCl_3$ usw.: 1. *Oxim des 2,4-Dimethyl-5-äthyl-6-acetophenols* (nach 16), aus CH_3OH , F. 120—125° (nicht ganz rein). 2. Oxim von 3. — *2,4-Dimethyl-3-äthylphenol*, $C_{10}H_{14}O$. Aus 3 mit H_3PO_4 -Seidige Nadeln aus PAe., F. 70—71°. Keine $FeCl_3$ -Rk. — *3-Methyl-5-äthyl-2-oxybenzaldehyd*, $C_{10}H_{12}O_2$ (17), gelbes Öl, Kp.₁₂ 120—122°. Alkal. Lsg. lebhaft gelb. Mit $FeCl_3$ tiefblau. *p-Nitrophenylhydrazon*, rote Prismen aus A., F. 167—169°. — *vic. m-Xylylacetat*, $C_{10}H_{12}O_2$, Kp. 214—216°. — *2,6-Dimethyl-4-acetophenol*, $C_{10}H_{12}O_2$ (18). Aus vorigem mit $AlCl_3$ (120°, 6 Stdn.). Tafelchen aus A., F. 150—151°. Keine $FeCl_3$ -Rk. Liefert mit HBr-Eg. *vic. m-Xylenol* zurück. — *2,6-Dimethyl-4-äthylphenol*, $C_{10}H_{14}O$, Nadelchen aus PAe., F. 36—37°, Kp. 228—230°. Keine $FeCl_3$ -Rk. *Acetat*, $C_{12}H_{16}O_2$ (19), Kp. 245—247°.

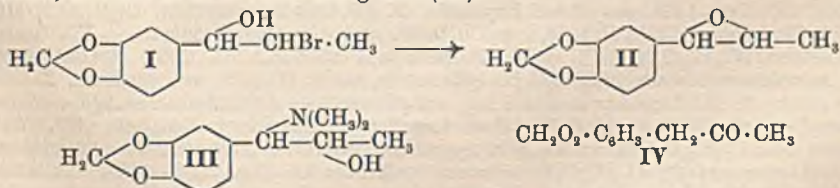
4-Methyl-2,6-diäthylphenol, $C_{11}H_{16}O$. Durch Red. von 4-Methyl-6-äthyl-2-acetophenol (l. c.). Nadeln aus PAe., F. 48—48,5°, Kp. 229—230°. Keine $FeCl_3$ -Rk. Benzoesäure, $C_{18}H_{20}O_2$, Nadeln aus A., F. 103—103,5°. Acetat, $C_{15}H_{18}O_2$ (20), Kp. 242 bis 243°. — 4-Methyl-2,3-diäthyl-6-acetophenol, $C_{13}H_{18}O_2$ (21), Kp. 127—136—137°. Mit $FeCl_3$ tiefblau. Semicarbazone, $C_{14}H_{21}O_2N_3$, Nadelchen aus A., F. 228—229°. Oxim, $C_{13}H_{19}O_2N$, aus Lg., F. 108—109°. *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_{10}H_{13}O_2N_3$, rotgelbe Krystalle aus A., F. 254—256°. — 4-Methyl-2,3,6-triäthylphenol, $C_{13}H_{20}O$ (22), Kp. 242—244°. Keine $FeCl_3$ -Rk. — 3-Methyl-6-äthylanisol, $C_{10}H_{14}O$. Phenol vgl. l. c. Kp. 200°. — 3-Methyl-6-äthyl-4-acetoanisol, $C_{12}H_{16}O_2$ (23). Aus vorigem mit $CH_3 \cdot COCl$ u. $AlCl_3$ in CS_2 . (Nebenprod.: Sehr wenig *o*-Oxyketon von Kp. 127—138°.) Kp. 127—139—140°, Nadeln aus PAe., F. 29—30°. Liefert mit sd. HBr-Eg. 3-Methyl-6-äthylphenol. — 3-Methyl-4,6-diäthylanisol, $C_{12}H_{18}O$ (24), Kp. 222—224°. — 3-Methyl-4,6-diäthyl-2-acetoanisol, $C_{14}H_{20}O_2$. Aus vorigem mit $CH_3 \cdot COCl$ u. $AlCl_3$ in CS_2 , nach Dampfdest. mit CLAISENSCHER Lauge behandeln, welche durch C_2H_5 -Verdrängung gebildetes 3-Methyl-4-äthyl-6-acetophenol (dieses vgl. unten) entfernt. Kp. 114 bis 148°. Das ölige Oxim liefert mit HCl ein Amin. — 3-Methyl-2,4,6-triäthylanisol, $C_{14}H_{20}O$. Durch Red. des vorigen. Kp. 252—254°. Daraus mit $AlCl_3$ das freie Phenol, Kp. 256—258°; keine $FeCl_3$ -Rk. — 3-Methyl-4-äthylphenol, $C_9H_{12}O$. Durch Red. von 3-Methyl-4-acetophenol. Kp. 228—230°. Keine $FeCl_3$ -Rk. Acetat, $C_{11}H_{14}O_2$, Kp. 239—240°. — 3-Methyl-4-äthyl-6-acetophenol, $C_{11}H_{14}O_2$. Aus vorigem Acetat. Nadeln aus A., F. 94—95°. Mit $FeCl_3$ tiefblau. — 3-Methyl-4,6-diäthylphenol, $C_{11}H_{16}O$. 1. Durch Red. des vorigen. 2. Durch Verseifung von 24. Kp. 247—249°. Keine $FeCl_3$ -Rk. Acetat, $C_{13}H_{18}O_2$, Kp. 258—260°. Phenylurethan, Nadelchen aus CH_3OH , F. 109—110°. — Voriges Acetat liefert mit $AlCl_3$ ein mit Dampf flüchtiges Öl von Kp. 114 bis 145° u. dieses zwei *p*-Nitrophenylhydrazone von FF. 170—172 u. 246—249° (aus A.). Letzteres ist ident. mit dem Deriv. von 21. Das aus dem Rohketon bereitete Oximgemisch gibt mit HCl außer zurückgebildetem Keton, aus dem nur noch das hochschm. Hydrazon erhalten wird, ein Amin. Das tiefschm. Hydrazon, $C_{19}H_{23}O_3N_3$, dürfte also dem 3-Methyl-4,6-diäthyl-2-acetophenol angehören.

2-Methyl-4-äthylphenol. Durch Red. von 2-Methyl-4-acetophenol. Kp. 220—222°. Benzoesäure, $C_{16}H_{16}O_2$, Würfel aus PAe., F. 47—49°. Acetat, $C_{11}H_{14}O_2$, Kp. 238—240°. — 2-Methyl-4-äthyl-6-acetophenol, $C_{11}H_{14}O_2$ (31). Aus vorigem Acetat. Kp. 119—131°. Mit $FeCl_3$ tiefblau. *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_{17}H_{19}O_3N_3$, rote Nadelchen aus A., F. 196—198°. — 2-Methyl-4,6-diäthylphenol, $C_{11}H_{16}O$. Durch Red. des vorigen. Kp. 234—236°. Acetat, $C_{13}H_{18}O_2$ (26), Kp. 250—252°. — 2-Methyl-3,4-diäthyl-6-acetophenol, $C_{13}H_{18}O_2$ (27), Nadeln aus PAe., F. 50—51°. Mit $FeCl_3$ tiefblau. Oxim, $C_{13}H_{19}O_2N$, Nadeln aus Lg., F. 125—126°. *p*-Nitrophenylhydrazon, rote Nadeln aus A., F. 187—190°. — 2-Methyl-3,4,6-triäthylphenol, $C_{13}H_{20}O$, Nadeln aus PAe., F. 28—29°, Kp. 252°. — 4-Äthyl-2-acetophenol, $C_{10}H_{12}O_2$. *p*-Acetophenol zu *p*-Äthylphenol reduzieren, dessen Acetat mit $AlCl_3$ erhitzen. Kp. 119—121°. Mit $FeCl_3$ dunkelviolett. Oxim, $C_{10}H_{13}O_2N$, bräunliche Nadelchen aus Schwebzbn., F. 118—119°. — 2,4-Diäthylphenol, $C_{10}H_{14}O$. Durch Red. des vorigen. Kp. 228—230°. Keine $FeCl_3$ -Rk. Phenylurethan, $C_{17}H_{19}O_2N$, aus Lg., F. 96—99°. Acetat, $C_{12}H_{16}O_2$, Kp. 242—244°. — 2,4-Diäthyl-6-acetophenol, $C_{12}H_{16}O_2$. Aus vorigem Acetat. Kp. 127—140°. Mit $FeCl_3$ tiefblau. *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_{18}H_{21}O_3N_3$, rotgelbe Krystalle aus A., F. 136 bis 138°. — 2,4,6-Triäthylphenol, $C_{12}H_{18}O$. Durch Red. des vorigen. Kp. 244—246°. Reagiert nicht mit Br in Eg., kuppelt nicht mit $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot Cl$. Acetat, $C_{14}H_{20}O_2$ (28), Kp. 260—262°. — 2,3,4-Triäthyl-6-acetophenol, $C_{14}H_{20}O_2$ (29), Kp. 127—155°. Mit $FeCl_3$ tiefblau. Oxim ölig. *p*-Nitrophenylhydrazon, FF. 179—181 u. 220—222°. — 2-Methyl-6-äthylphenylacetat, $C_{11}H_{14}O_2$. Phenol vgl. l. c. Kp. 220—222°. — Aus diesem mit $AlCl_3$ ein mit Dampf flüchtiges u. ein nicht flüchtiges Oxyketon. Ersteres ist 31 (*p*-Nitrophenylhydrazon, F. 191—195°). Letzteres ist 2-Methyl-6-äthyl-4-acetophenol, $C_{11}H_{14}O_2$, Nadeln aus verd. A., F. 95,5—96,5°. Keine $FeCl_3$ -Rk. — 2-Äthyl-6-acetophenol, $C_{10}H_{12}O_2$. Aus *o*-Äthylphenylacetat u. $AlCl_3$, mit Dampf dest. Kp. 213°. Mit $FeCl_3$ rotviolett. *p*-Nitrophenylhydrazon, F. 213—217°. — 2,6-Diäthylphenol (vgl. v. AUWERS u. WITTIG, C. 1924. II. 2141). Durch Red. des vorigen. Acetat, $C_{12}H_{16}O_2$, Kp. 238—240°. — 2,6-Diäthyl-4-acetophenol, $C_{12}H_{16}O_2$, Krystalle aus verd. A., F. 92—92,5°. Keine $FeCl_3$ -Rk. — 3,5-Diäthylphenylacetat, Kp. 250—251°. — 3,5-Diäthyl-2-acetophenol, $C_{12}H_{16}O_2$, Kp. 127—140°. Mit $FeCl_3$ tiefblau. Liefert mit sd. 84% ig. H_3PO_4 glatt 3,5-Diäthylphenol (F. 77°). (LIEBIGS Ann. 460. 240—77. Marburg, Univ.)

George Joseph Burrows und Ian William Wark, *Die Koordinationsvalenz des Aluminiums in seinen Salicylatoderivaten*. Salicylsäure gibt mit Al-Salzen unter den verschiedensten Bedingungen Salze der *Aluminosalicylsäure*, $H_2[(C_7H_4O_3)_2Al(OH) \cdot OH_2]$, worin Al die Koordinationszahl 6 aufweist. Salze anderer Reihen darzustellen (durch Variation der Herstellungsbedingungen, Ersatz von OH oder H_2O durch weitere Salicylsäurereste oder durch Einführung von weiteren Na-Atomen) war erfolglos. Verss. zur opt. Spaltung der Aluminosalicylsäure mit Strychnin, Brucin, Narkotin oder Chinin waren ebenfalls ergebnislos. Durch Einw. von Al-Alkylaten auf Salicylsäureester entstehen, ebenso wie mit Benzoesäureester oder Malonester, neue Koordinationsverb. des Al. — *Aluminosalicylsäure*, $C_{14}H_{13}O_8Al$. Aus Kalialaun mit Na- oder NH_4 -Salicylat, aus h. wss. Lsgg. von $AlCl_3$ u. Salicylsäure, aus Salicylsäure in wss. A. mit frisch gefälltem $Al(OH)_3$, oder aus Salicylsäure u. $Al(OC_2H_5)_3$ in absol. A. Rosa gefärbte Nadeln. Wl. in W., reagiert gegen Lackmus sauer. Gibt 1 H_2O bei 100° , das zweite schwerer ab. $Na_2C_{14}H_{11}O_8Al + H_2O$. Beim Auflösen der Säure in möglichst wenig wss. NaOH. Gelblichrosa Nadeln. Überaus ll. in W. Zll. in Methanol. Gegen Lackmus neutral. $Na_2C_{14}H_{11}O_8Al + 2 CH_3OH$. Man kocht eine Lsg. von Salicylsäure u. $Al(OCH_3)_3$ in wasserfreiem Methanol u. fügt $NaOCH_3$ zu. Cremefarbige Nadeln aus Methanol. Wird anscheinend auch erhalten, wenn das Prod. aus Salicylsäure, $Al(OC_2H_5)_3$ u. $NaOC_2H_5$ aus Methanol umkrystallisiert wird. $Na_2C_{14}H_{11}O_8Al + 2 H_2O$. Aus dem vorst. Salz durch Lösen in W. u. Versetzen mit A. Cremefarbiger, krystallin. Nd. Daraus mit $BaCl_2$ $BaC_{14}H_{11}O_8Al + H_2O$. Schwach gelb. Wl. in W. — Durch Einw. von NH_3 auf alkoh. Lsgg. der Aluminosalicylsäure entstehen Gemische von freier Säure u. NH_4 -Salzen. — *Strychninsalz*, $C_{21}H_{21}O_2N_2 + C_{14}H_{13}O_8Al$. Krystalle. — Zur Darst. der Lsgg. von *Aluminiumalkylaten*, $Al(OR)_3$, entwässert man zunächst den Alkohol durch Kochen mit Ca-Spänen oder mit Al-Folie unter Zusatz einer Spur $HgCl_2$, dest. u. kocht mit einer geeigneten Menge Al-Folie u. einer Spur $HgCl_2$. Es ist vorteilhaft, den Alkohol ganz allmählich zuzusetzen, da die Rk. anscheinend am schnellsten verläuft, wenn metall. Al der Einw. des Alkoholdampfes ausgesetzt wird. — *Al-Verb. des Methylsalicylats*, $(C_8H_7O_3)_3Al$. Aus Methylsalicylat u. $Al(OCH_3)_3$ in sd. Methanol. Glänzende, braune Krystalle. Schm. beim Erhitzen unscharf (Zers.?). — *Al-Verb. des Äthylsalicylats*, $(C_9H_9O_3)_3Al$. Krystalle. — *Al-Verb. des Malonesters*, $(C_7H_{11}O_4)_3Al$. Aus Malonester u. $Al(OC_2H_5)_3$ in A. Krystalle aus Ä. beim Verdunsten. L. in organ. Mitteln. Wird durch W. zers. (Journ. chem. Soc., London 1928. 222 bis 229. Sydney, Univ.)

OSTERTAG.

C. Mannich und Frida Schmitt, *Über die Synthese von Alkoholbasen aus Isoasafrol, Isoeugenol und Anethol*. (Vgl. C. 1928. I. 201.) Der Benzoesäureester des Methylendioxyphenyldimethylaminopropanols (III) aus Isoasafrolbromhydrin (I) u. Dimethylamin ist ein sehr kräftiges Anästhetikum von nur geringer Giftigkeit. Als Ausgangsmaterial zur Darst. ähnlicher Alkoholbasen wurden Bromhydrine verwandt, die aus den Dibromiden des Isoasafrols, Isoeugenolmethyläthers u. Anethols leicht dargestellt werden können (AUWERS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 114; HOERING, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 3469). Bei der Einw. von Dimethylamin, Diäthylamin oder Piperidin tritt die bas. Gruppe nicht an die Stelle des Bromatoms, sondern es bildet sich zuerst ein Oxyd (entsprechend II), das in der zweiten Phase das Amin derart addiert, daß der N in die α -Stellung tritt (III).



Die erhaltenen Alkoholbasen gingen bei der Vakuumdest. als sehr dicke Sirupe über, von denen einige bei längerem Stehen krystallisierten. *1-Piperidino-1-(3',4'-dimethoxyphenyl)-propanol-(2)* zers. sich bei der Dest. in *3,4-Dimethoxybenzylmethylketon* u. Piperidin. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf III bildet sich neben dem Benzoesäureester ein stickstoffreies Nebenprod., wahrscheinlich *1-Chlor-1-(3',4'-methylendioxyphenyl)-propanol-(2)-benzoesäureester*. Acylierung von III mit dem Chlorid des sauren Phthalsäuremethylsters ergab Piperonylaceton (IV) u. das Dimethyl-

amid des sauren *Phthalsäuremethylesters*; die Alkoholbase wird also unter dem Einfluß des Säurechlorids in die Komponenten gespalten. II lagert sich in IV um.

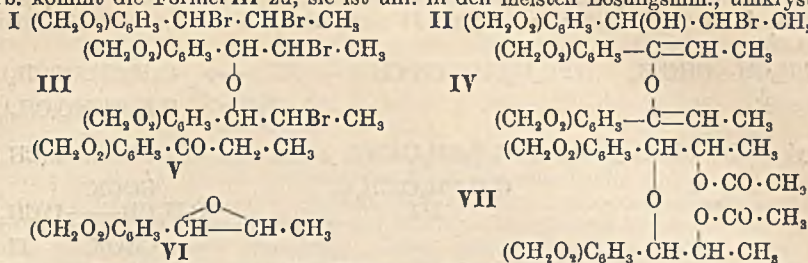
Das Jodmethylat von III zerfällt beim HOFMANN'schen Abbau recht glatt in *Trimethylamin* u. II. Oxydation von III mit Chromsäure nahm einen unerwarteten Verlauf, es entstand IV.

Versuche. *1-Dimethylamino-1-(3',4'-methylendioxyphenyl)-propanol-(2)*, $C_{12}H_{17}O_3N$ (III), beim Stehen von α -Oxy- β -bromdihydroisosafröl mit 33%_{ig} alkoh. Dimethylaminlsg., Kp.₁₀ 178—182°; Krystalle, aus Ä., F. 66—68°. *Jodmethylat*, $C_{13}H_{20}O_3NJ$, Krystalle, aus Ä., F. 176° unter Braunfärbung. Beim Abbau des Jodmethylats mit Alkali entsteht II, Kp.₁₃ 146—150°, das sich beim Erhitzen auf 220° in IV umlagert u. dessen *Oxim* bei 87—88° schm. In der alkal. wss. Lsg. wurde *Trimethylamin* nachgewiesen, *Platinsalz*, F. 243°. *Salzsaures Salz des Benzoessäureesters von III*, $C_{19}H_{21}O_4N \cdot HCl$, Krystalle, aus Methanol, F. unscharf 202—208°, l. in W. u. Ä., wl. in Aceton; das Salz hat anästhesierende Wrkg. Die *freie Base* krystallisiert gut u. schm. bei 80—83°. Als Nebenprod. wurde eine Verb. $C_{17}H_{15}O_4Cl$ isoliert, aus Aceton, F. 164—165°. Kochen mit alkoh. KOH spaltet in *Benzoessäure* u. II. Veresterung des salzsauren Salzes von III mit *Phthalsäuremonomethylsterchlorid* u. Versetzen mit verd. HCl lieferte ein Salz $C_{21}H_{24}O_6NCl$, aus W., F. 125—126°; der Körper anästhesiert. Veresterung der Alkoholbase III selbst mit *Phthalsäuremonomethylsterchlorid* lieferte das salzsaure Salz der Ausgangsbase, ferner *Dimethylamid des Phthalsäuremonomethylsters*, $C_{11}H_{13}O_3N$, aus Ä. + PAc., F. 91—93°, ll. in A. u. W., ziemlich wl. in Ä., daneben IV, identifiziert als *Oxim*, F. 87—88°. *Salzsaures Salz des p-Nitrobenzoessäureesters von III*, $C_{19}H_{20}O_6N_2 \cdot HCl$, gelbliche derbe Nadeln, F. 223° (Braunfärbung). *p-Aminobenzoessäureester von III*, $C_{19}H_{22}O_4N_2$, glänzende, weiße Blättchen aus verd. Ä., F. 120°; die Lsg. mit der äquivalenten Menge HCl anästhesiert. — *1-Diäthylamino-1-(3',4'-methylendioxyphenyl)-propanol-(2)*, $C_{14}H_{21}O_3N$, schwach gelb gefärbter Sirup, Kp.₁₄ 175°. *Salzsaures Salz*, $C_{14}H_{21}O_3N \cdot HCl$, weißes Pulver, aus Ä. + Ä., F. 196°, sehr hygroskop. *Salzsaures Salz des Benzoessäureesters*, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HCl$, Krystalle, aus Ä. + Ä., F. unscharf bei 185°, kräftiges Anästhetikum. *Salzsaures Salz des p-Nitrobenzoessäureesters*, $C_{21}H_{23}O_6N_2 \cdot HCl$, feine, hellgelbe Nadeln, aus Eg., F. 220°, wl. in W. u. Ä. Oxydation der Alkoholbase mit Chromsäure in Eg. bei 60—70° führt zu IV. — *1-Piperidino-1-(3',4'-methylendioxyphenyl)-propanol-(2)*, $C_{15}H_{21}O_3N$, dicker zäher Sirup, Kp.₁₅ 235—240°, aus Ä., Krystalle, F. 77°. *Salzsaures Salz*, aus Alkoholäther, F. 204°. *Salzsaures Salz des Benzoessäureesters*, $C_{22}H_{25}O_4N \cdot HCl$, feine Nadeln, aus W., F. 204°, Braunfärbung; ll. in Ä. u. Methanol, wl. in Aceton. Das Salz anästhesiert kräftig. — *1-Dimethylamino-1-(3',4'-dimethoxyphenyl)-propanol-(2)*, $C_{13}H_{21}O_3N$, aus α -Oxy- β -bromdihydroisoeugenolmethyläther beim Stehen mit einer alkoh. 33%_{ig} Dimethylaminlsg., dicker Sirup, Kp.₁₄ 182°; aus Ä., weiße Prismen, F. 51°. *Salzsaures Salz des p-Nitrobenzoessäureesters*, $C_{20}H_{23}O_6N_2 \cdot HCl$, aus Methanol gelbe Blättchen, F. 198°, wl. in W. — *1-Diäthylamino-1-(3',4'-dimethoxyphenyl)-propanol-(2)*, $C_{15}H_{25}O_3N$, schwach gelbgefärbter Sirup, Kp.₁₄ 197—199°. — *1-Piperidino-1-(3',4'-dimethoxyphenyl)-propanol-(2)*, $C_{16}H_{25}O_3N$, dicker Sirup, Kp.₁₄ 212—220°; daneben entstand *3,4-Dimethoxybenzylmethylketon*, Kp.₁₈ 195—197°, dessen *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}O_3N_3$, gut krystallisiert u. bei 176° schm. — *1-Dimethylamino-1-(4'-methoxyphenyl)-propanol-(2)*, $C_{12}H_{19}O_2N$, aus α -Oxy- β -bromdihydroanethol beim Stehen mit einer alkoh. 33%_{ig} Dimethylaminlsg., zähes Öl, Kp.₁₇ 162°, aus PAc. Krystalle, F. 39°. *Salzsaures Salz*, $C_{12}H_{19}O_2N \cdot HCl$, weiße Nadeln aus Chlf., F. 195°, l. in Chlf., W. u. Ä. *Salzsaures Salz des p-Nitrobenzoessäureesters*, $C_{19}H_{22}O_6N_2 \cdot HCl$, gelbe Nadeln, aus absol. Ä., F. 205°, Braunfärbung. *p-Aminobenzoessäureester*, $C_{19}H_{24}O_3N_2$, glänzende, weiße Nadeln, aus verd. Ä., F. 159°; die mit verd. HCl bereitete neutrale Lsg. anästhesiert. — *1-Diäthylamino-1-(4'-methoxyphenyl)-propanol-(2)*, $C_{14}H_{23}O_3N$, schwach gelbgefärbter Sirup, Kp.₃₀ ca. 210°. *Salzsaures Salz*, $C_{14}H_{23}O_2NCl$, weißes, sehr hygroskop. Pulver. — *1-Piperidino-1-(4'-methoxyphenyl)-propanol-(2)*, $C_{15}H_{23}O_3N$, schwach gefärbtes Öl, Kp.₁₄ 203—205°. *Salzsaures Salz*, weiße Nadeln, aus Aceton, F. 180°. *Salzsaures Salz des p-Nitrobenzoessäureesters*, $C_{22}H_{27}O_5N_2Cl$, Blättchen, aus Essigester + Ä., F. 213°, Braunfärbung. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266. 73—84.)

HILGER.

C. Mannich und Frida Schmitt, *Über den Äther des Isosafrölbromhydrins*. (Vgl. vorst. Ref.) Das α -Bromatom der Dibromide vom Typus des *Isosafrölbromids* (I) ist leicht austauschbar gegen Hydroxyl oder Äthoxyl. Das von Vff. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 248 [1910]. 167) aus I mit k. wss. Aceton dargestellte *Isosafrölbromhydrin* (II) lieferte nach längerem Stehen Krystalle der Formel $C_{20}H_{20}O_3Br_2$,

die aus 2 Moll. Bromhydrin durch Austritt von 1 Mol. W. entstanden waren. Der Verb. kommt die Formel III zu, sie ist unl. in den meisten Lösungsm., umkrystallisiert



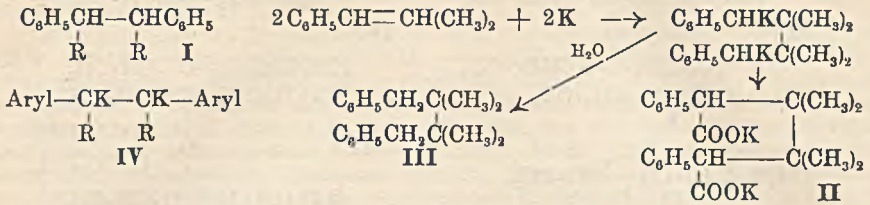
sierbar aus Eg. oder Aceton. Die Bldg. der Substanz geht derart vor sich, daß das α -Bromatom des Isosafrolbromhydrin mit der alkoh. Hydroxylgruppe von schon entstandenem Isosafrolbromhydrin unter Ätherbildg. reagiert. Bei der Einw. von alkoh. Kali wurde ein zähfl. Öl gewonnen, wohl der durch Abspaltung von 2 Moll. HBr entstandenem *Enoläther* (IV), der nach dem Kochen mit 20%ig. HCl mit Hydroxylamin das Oxim des *Methylenedioxyphenyläthylketons* (V) vom F. 104° lieferte. Beim Kochen von III mit Silberacetat in Eg. entsteht *Isosafroloxyd* (VI), Kp.₁₃ 148—150°, u. Essigsäureanhydrid, die aus dem zunächst gebildeten *Diessigsäureester* (VII) durch therm. Dissoziation hervorgehen. Bei 14-tägigem Stehen mit 25%ig. Eg.-HBr-Lsg. wird der Äther in normaler Weise gespalten in Isosafrolbromhydrin (II) u. Isosafrolbromid (I), das durch Eingießen in W. ebenfalls in das Bromhydrin übergeht. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266. 84—86.) HILLGER.

J. B. Conant und A. H. Blatt, *Die Wirkung der Natrium-Kaliumlegierung auf Petroleum*. Wird eine Probe pennsylvan. Rohpetroleum, nachdem sie mit H₂O-freiem Ä. verdünnt wurde, mit Na-K-Legierung geschüttelt, so entsteht in inerte Atmosphäre eine intensiv braune Lsg. u. ein Nd. Beim Einbringen von W. oder trockenem CO₂ verschwindet die Färbung. Im letzteren Falle werden große Mengen Gas absorbiert u. es entsteht ein weißer Nd., der offensichtlich das Na- oder K-Salz organ. Säuren ist, da er in W. ll. ist, u. beim Ansäuern der Lsg. feste organ. Säuren ausgeschieden werden. Das Verh. der tief gefärbten Lsg., die bei der Einw. der Legierung auf Petroleum erhalten wird, läßt erkennen, daß eine Organo-Na- (oder K-) Verb. entstanden ist. Die Erscheinung konnte auch bei Ölen anderer Herkunft beobachtet werden. Vorläufig wurden nur die Säuren untersucht, die bei Einw. von CO₂ auf die dunkle Lsg. entstehen. Bei der Absorption des CO₂ wird Wärme entwickelt. Die aus der wss. Lsg. des Na- oder K-Salzes abgeschiedenen Säuren waren braune amorphe Pulver. Sie waren bei Pennsylvania- u. Columbiaölen prakt. frei von Naphthensäuren. Die Säuren hatten keinen scharfen F. u. waren daher Gemische. Die Reinigung erfolgte durch Lösen in Na₂CO₃-Lsg., Kochen der Lsg. mit Entfärbungskohle u. Fällen mit HCl. Sie konnten nicht krystallisiert werden u. bei der Dest. bei 0,01 mm Druck trat Zers. ein. Die Verbb. enthalten weder Stickstoff, Halogen oder Schwefel. Sie sind unl. in h. W. u. wl. in organ. Lösungsm. Die Unters. der Säuregemische aus beiden Ölsorten macht es wahrscheinlich, daß sie eine aromat. Gruppe pro Carboxylgruppe enthalten. Bei der Einw. von CO₂ u. der Legierung bei 250° auf Pennsylvaniaöl entstanden Alkalisalze von Säuren neben erheblichen Mengen eines amorphen, neutralen Materials. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 542—50. Cambridge [Mass.], Univ.) KINDSCHER.

J. B. Conant und A. H. Blatt, *Die Wirkung der Natrium-Kaliumlegierung auf bestimmte Kohlenwasserstoffe*. Vf. studierten die Wrkg. der Legierung auf reine KW-stoffe. Wurden Deriv. des *Dibenzyls* (I) mit der Legierung in Ä. in der früher geschilderten Weise geschüttelt, so wurden mehr als 90% der Verbb. unverändert zurück-erhalten. Es trat keine Färbung auf. Selbst Kochen der Diisopropyl- u. Di-tert-butylverb. mit der Legierung in Dioxan war ohne Einfluß. Es mußte daher geschlossen werden, daß die mit Petroleum (vgl. vorst. Ref.) erhaltenen Metallverb. nicht auf der Spaltung von Diaryldialkyläthanen beruhen. Hingegen reagieren *Propylstyrol* u. *Dimethylstyrol* in Ä. mit der Legierung unter Bldg. von Metallderiv. Bei der Behandlung mit CO₂ wird dann das Salz einer zweibas. Säure (II), mit W. ein gesättigter KW-stoff (III) gebildet.

Die Zus. der Säuren ist ähnlich den aus Petroleum erhaltenen, denn sie enthalten auch eine Phenylgruppe pro Carboxyl. Die Farbe der mit den KW-stoffen erhaltenen

Metallverb. ist tiefrot, während sie beim Petroleum nahezu schwarz ist. Nur mit Stilben wurde eine sehr dunkle Metallverb. erhalten, u. es ist daher möglich, daß die Metallverb. aus Petroleum vom Typus IV sind. Auf III wirkt die Na-K-Legierung nicht ein.



Versuche. *Phenylmethylcarbinol*. Darst. aus 1 Mol. *Acetaldehyd* u. 1,2 Moll. *Phenyl-MgBr*. Kp.₂₈ 110—111°. — *Phenylisopropylcarbinol*. Aus 0,7 Mol. *Benzaldehyd* u. *Isopropyl-MgBr* (1 Mol.). Kp.₇ 101—104°. — *Phenyl-n-butylcarbinol*. Aus 0,8 Mol. *Benzaldehyd* u. *n-Butyl-MgCl*. Kp.₁₃ 129—130°. — *Phenyl-tert.-butylcarbinol*. Aus *Benzaldehyd* u. *tert.-Butyl-MgCl*. — *Phenylmethylbrommethan*. Durch Einleitung von *HBr* in das gekühlte Carbinol. Kp.₉ 92—94°. — *Phenylisopropylbrommethan*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Kp.₁₇ 116—119°. — *Phenyl-n-butylbrommethan*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrC}_4\text{H}_9$. Kp.₁₀ 120—123°. — *Phenyl-tert.-butylbrommethan*, Kp.₉ 106—112°. — *Diphenyldimethyläthan*. Aus *Phenylmethylbrommethan* + *Mg* in Ä. u. CuCl_2 . F. 124—125° aus Ä. — *Diphenyldiisopropyläthan*, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}$. Aus dem entsprechenden Bromid + *Mg* in Ä. u. CuCl_2 . Weiße Nadeln aus Ä., F. 150—150,5°. — *Diphenyldi-n-butyläthan*, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}$. Darst. analog vorst. Verb., F. 80° aus Ä. Daneben entsteht *Phenylamylen*. — *Diphenyldi-tert.-butyläthan*, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}$. Darst. analog vorst. Verb. Prismen aus Äthylacetat, F. 180—181°. — α -*Phenylamylen* (7-*n-Propylstyrol*). Aus *Phenyl-n-butylbrommethan* u. *Na-Methylat*. Kp. 212—215°. Liefert mit der Na-K-Legierung in Ä. in Stickstoff u. darauffolgendem Einleiten von trockenem CO_2 α, α' -*Diphenyl- β, β' -di-n-propyladipinsäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4$. Weiße Würfel aus Ä. + *PAc.*, F. 278°. — *Phenyldimethyläthylen*. Darst. nach TIFFENEAU (Ann. Chim. [8] 10. 365 [1907]). Liefert mit der Na-K-Legierung u. CO_2 α, α' -*Diphenyl- β, β', β' -tetramethyladipinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{COOH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_5$. Weiße Krystalle aus *PAc.*, F. 238—240° unter Zers. Wird das Äthylen mit der Legierung geschüttelt u. die Metallverb. mit feuchtem Ä. zersetzt, so entsteht *Dibenzyltetramethyläthan*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, weiße Nadeln aus Ä., F. 131—132°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 551—58. Cambridge [Mass.], Univ.)

KINDSCHER.

H. N. Stephens, *Untersuchungen über Autooxydation*. I. *Cyclohexenperoxyd*. (Vorl. Mitt.) Zur Bestätigung der Bldg. von Peroxyden bei Autooxydationen ist die Isolierung solcher Zwischenprodd. erforderlich. Beim Durchleiten von Sauerstoff durch Cyclohexen bei Zimmertemp. u. 1 at Sauerstoffdruck während einer Zeit von 1—4 Monate ergab sich ein Rohprod. von schwachgelber Farbe, dessen Viscosität mit der Oxydationszeit wechselte. Die Fl. gab deutlich die Peroxydrk., war aber offensichtlich ein Gemisch unveränderten KW-stoffs mit anderen Verb. Nach Abdestillieren des KW-stoffs unter vermindertem Druck verblieb ein Sirup, der bei 0,5 mm Druck fraktioniert destilliert wurde. So wurde in kleinen Mengen eine Fl. vom Kp._{0,5} 54—56° erhalten. *Cyclohexenperoxyd* ist eine farblose, bewegliche Fl. von stechendem Geruch u. haut-ätzenden Eigg. Die nähere Unters. der Verb. ergab aber, daß die Verb. nicht ganz rein war. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 568—71. Minneapolis [Minn.], Univ.) KIND.

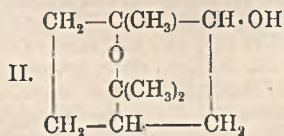
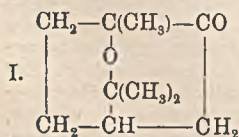
R. Cornubert, *Orientierungserscheinungen beim α -Methylcyclohexanon*. HALER u. CORNUBERT (C. 1927. I. 2996) u. CORNUBERT u. LE BIHAN (C. 1927. II. 2187) haben gezeigt, daß bei der Methylierung, Äthylierung u. Allylierung des α -*Methylcyclohexanons* nach dem NH_2Na -Verf. in ihrer Zus. ident. Gemische erhalten werden, bestehend aus 85—88% α, α' - u. 12—15% α, α' -Dialkylcyclohexanon. Zunächst war festzustellen, ob sich vielleicht die eine Ketonart in die andere umlagert. Als Ursache dieser Isomerisierung hätte bei der Identität der Resultate nur ein bestimmtes, bei allen Vers. verwendetes Agens in Frage kommen können, nämlich: 1. NaOH , welches dem NH_2Na stets anhaftet; 2. NaHSO_3 , welches zur Entfernung unveränderten α -*Methylcyclohexanons* gebraucht wird; 3. HCl , welcher als Agens bei der Kondensation mit *Benzaldehyd* verwendet wird. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Agentien keine Umlagerung bewirken. Folglich ist die Bldg. der beiden Ketonarten

auf einen intramolekularen „Reflex“, auf eine orientierende Wrkg. des CH_3 zurückzuführen, so daß bei der Umsetzung mit NH_3Na hauptsächlich I. u. nur wenig II. gebildet wird. Damit stimmt auch überein, daß nach KÖTZ u. STEINHORST (LIEBIGS Ann. 379 [1911]. 1) das dem Na polar entgegengesetzte Cl entsprechend III. eingeführt wird. — Für die „Tetrahydropyronverb.“ aus α, α -Dimethyleyclohexanon I. — $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CNa}(\text{CH}_3) -$ II. — $\text{CHNa} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) -$ III. — $\text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) -$ hat Vf. neuerdings an Stelle des früheren F. 197—198° den F. 175° beobachtet. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 441—42.) LINDENBAUM.

Y. Asahina und **S. Nakanishi**, *Untersuchungen über Kessylalkohol*. IV. (III. vgl. C. 1927. II. 1036.) Durch Erhitzen mit Pd-Kohle oder Kohle allein wird α -Kessylketon in ein Isomeres des in der 3. Mitt. beschriebenen Desoxy- α -kessylketons übergeführt, welches zu einem Isomeren des Desoxy- α -kessylanons hydrierbar ist. Kohle scheint auch auf andere ätherartige Verbb. desoxydierend zu wirken, denn z. B. Cineol geht glatt in *p*-Cymol über (vgl. auch nachst. Ref.). — Kessylalkohol liefert mit Pd-Kohle ein blaues Öl, welches nach dem Verf. von RUZICKA u. RUDOLPH (C. 1926. I. 2458) in ein tiefblaues u. ein farbloses Öl zerlegt wurde, ersteres Kessazulen, letzteres Kessylen genannt. Das Absorptionsspektrum des Kessazulens stimmt mit denen der Azulene von KREMERS u. genannten Autoren gut überein (Photogramme u. Kurven im Original). Die Analysen des Pikrats u. Styphnats sprechen für die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$. Dadurch wird die C_{14} -Formel des Kessylalkohols sehr fraglich. Für die C_{15} -Formel sprechen ferner von neuem ausgeführte Analysen mehrerer, besonders N-haltiger Derivv. u. die Wahrscheinlichkeit, daß Kessylalkohol ein Sesquiterpenderiv. ist. Wird Kessazulen katalyt. hydriert, so werden bei Raumtemp. 3 H_2 (nach Addition von 2 H_2 völlige Entfärbung), bei 70° noch 1 H_2 aufgenommen. Das Endprod. ist völlig gesätt. Das Skelett des Kessazulens dürfte daher tricycl. sein. — Kessylen, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}$, nimmt 2 H_2 auf, ist also ebenfalls tricycl. gebaut.

Versuche. [Es werden nur die C_{15} -Formeln angeführt.] *Isodesoxy- α -kessylketon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$. 30 g α -Kessylketon mit 7 g Pd-Kohle (1:10) 3 1/2 Stdn. auf 220—240° erhitzen, mit Ä. extrahieren, rektifizieren, Hauptfraktion mit konz. H_3PO_4 schütteln. Schwach grünliches Öl, Kp.₁₀ 160—165°, D_4^{18} 1,0031, $n_D^{18} = 1,52005$, $[\alpha]_D^{18} = +42,60^\circ$. Entfärbt KMnO_4 . Durch Vanillin-HCl kirschrot, durch Br rotviolett, dann blau. *Semicarbazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{ON}_3$, Prismen, F. 182°. — *Desoxy- α -kessylketonsemicarbazon* besitzt F. 170° (nicht 161°). — *Isodesoxy- α -kessylanon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$. Durch Hydrierung mit Pd-BaSO₄, schließlich bei 70°. Kp.₅ 134—136°, D_4^{18} 0,9498, $n_D^{18} = 1,48072$, $[\alpha]_D^{17} = +32,54^\circ$, beständig gegen KMnO_4 . Durch Vanillin-HCl kirschrot, durch Br rot, violett, blau. *Semicarbazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{ON}_3$, kristallin., F. 220—223°. — Kessylalkohol mit Pd-Kohle wie oben erhitzen, Rohprod. in PAe. lösen, mit k. konz. H_3PO_4 stark turbinieren. Säurelicht liefert mit W. Kessazulen, PAe.-Schicht Kessylen. — *Kessazulen*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$, nach Reinigung über das Pikrat tiefblaues Öl, Kp.₇ 153°, D_4^{24} 0,9717, ll. in konz. H_2SO_4 u. H_3PO_4 . *Pikrat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}_3$, schwarzblaue Nadeln aus A., F. 123°. *Styphnat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}_3$, fast schwarze Nadeln aus A., F. 106°. — *Octahydroderiv.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$, leichtbewegliches Öl, Kp._{7,5} 112—115°, D_4^{18} 0,8930, $n_D^{18} = 1,47141$, beständig gegen KMnO_4 . Durch Vanillin-HCl kirschrot, durch Br violett, dann blau. Durch Erhitzen mit Pd-Kohle wird voriges zurückgebildet. — *Kessylen*, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$. Rohprod. (Kp.₁₃ 127 bis 138°, $[\alpha]_D^{21} = +16,89^\circ$) über Na dest. D_4^{18} 0,9115, $n_D^{18} = 1,48905$, noch nicht ganz O-frei. — *Tetrahydroderiv.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$, Kp.₅ 105—108°, D_4^{18} 0,8931, $n_D^{18} = 1,47289$, wl. in Eg., sonst wie obiges Isomere. Liefert, mit Pd-Kohle erhitzt, sehr wenig Kessazulen. (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 1—8.) LINDENBAUM.

M. Ishidate, *Über Oxo- und Oxyderivate des Cineols*. Vf. hat nach CUSMANO (C. 1912. I. 1012. 1919. III. 329) *Oxocineol* (I.) dargestellt. Ausbeute kaum 6%₀ des angewandten Terpineolnitroschlorids. Blättchen, F. 41—42°, mit W.-Dampf flüchtig, schwach nach Cineol riechend. Dasselbe wurde mit Pd-Kohle ca. 3 Stdn. auf 230 bis 250° erhitzt (vgl. vorst. Ref.), dann mit Ä. extrahiert. Erhalten mit quantitativer Ausbeute *Carvacrol*, Kp. 230°; *Nitrosoderiv.*, orangegelbe Blättchen, F. 152°. — *Oxycineol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (II.). Aus I. mit Na in sd. A. Nadeln aus PAe., F. 108°. Durch



Vanillin-HCl braun, dann blau. Wird von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Eg wieder zu I. oxydiert. *Phenylurethan*, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$, krystallin. aus Bzn., F. 86,5°. — Darst. von II. aus Amino cineol (dieses durch Red. von Oxocinecoloxim mit Na in Amylalkohol) u. HNO_3 gelang nicht. (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 9—10.) LINDENBAUM.

L. Ruzicka, H. W. Huysen und C. F. Seidel, *Höhere Terpenverbindungen*. XXXI. *Über den Nachweis zweier Doppelbindungen bei der Dextropimarsäure*. (3. Mitt. zur Kenntnis der Dextropimarsäure.) (XXX. vgl. C. 1927. I. 2908. — 2. vgl. C. 1924. II. 2466.) Obwohl Dextropimarsäure (I) nach der Mol.-Ref. ihrer Ester sehr wahrscheinlich eine zweifach ungesätt. tricycl. Verb. ist, konnte bisher nur ein Dihydroderiv. erhalten werden (1. Mitt.). Vff. haben daher I in Ggw. von Pt bei hoher Temp. unter Druck hydriert, aber auch unter diesen Bedingungen ein Gemisch von Dihydro-säuren erhalten, welches allerdings tiefer schmolz als das frühere. Addition von 2 H_2 gelang erst bei Verwendung von PtO_2 (vgl. HIERS u. ADAMS, C. 1926. I. 2578) u. Eg., während in Essigester wieder nur Dihydro-säuren entstanden. Aus dem erhaltenen Gemisch von Tetrahydro-säuren wurde die höher schm. Komponente einheitlich isoliert. — Da es wegen der Verwendung von Eg. immerhin möglich, obwohl bei der Resistenz von I gegen starke Säuren sehr unwahrscheinlich war, daß der H-Addition eine Ringsprengung vorangehe, wurde auch die O-Anlagerung an I mittels Benzopersäure untersucht, u. zwar wurden der Sicherheit halber Parallelvers. mit Abietinsäure vorgenommen. Beide Säuren verhalten sich gleich, indem eine Doppelbindung sehr rasch, die zweite viel langsamer reagiert u. die Umsetzungsgeschwindigkeiten fast übereinstimmen. Dihydroabietinsäure (RUZICKA u. MEYER, C. 1922. III. 363) nimmt nur 1 O auf, während deren mit HBr-Eg. erhaltenes Isomerisierungsprod. (l. c.), welches jedoch ein Lacton ist (spätere Mitt.), u. Tetrahydroabietinsäure mit Benzopersäure nicht reagieren.

Versuche. Dihydrodextropimarsäuren, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$. 1. Durch Hydrierung von I ohne Lösungsm., mit Pt-Schwarz, bei 220—235° im rotierenden Autoklaven. Druck 40—50 at. Aus A., dann Aceton, F. 200—203°, $[\alpha]_D = +37,1^\circ$ in ca. 1,5%_{ig}. Chlf.-Lsg. 2. In Essigester mit PtO_2 bei 15°, später ca. 50°. Aus Essigester, F. 238 bis 239°, Mutterlaugeprod. 228—229°. — Tetrahydrodextropimarsäuren, $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$. In Eg. mit PtO_2 bei ca. 50° (15 Stdn.), Prod. aus Essigester fraktioniert krystallisieren. Präparate von F. 236—237, 232—233 u. 220—223° gaben richtige Werte. Ersteres ist einheitlich u. bildet rhomb. Krystalle, $a:b:c = 0,710:1:1,923$. Weitere krystallograph. Daten vgl. Original. — Darst. der Benzopersäurelsg. nach LÉVY u. LAGRAVE (C. 1926. I. 1977). Ausführung der Messungen im wesentlichen nach NAMETKIN u. Mitarbeitern (C. 1927. I. 2381). Vor Benutzung wurde die Chlf.-Lsg. der Benzopersäure 3 Tage stehen gelassen, dann 10 ccm mit je 10 ccm 10%_{ig}. KJ u. 10%_{ig}. HCl versetzt u. mit Thiosulfat titriert. Weiteres vgl. Original. (Rec.Trav. chim. Pays-Bas 47. 363—69. Utrecht, Univ.) LINDENBAUM.

L. Ruzicka und Fr. Balas, *Höhere Terpenverbindungen*. XXXII. *Über Additionsreaktionen und die gelinde Permanganatoxydation der Dextropimarsäure*. (4. Mitt. zur Kenntnis der Dextropimarsäure.) (XXXI. u. 3. vgl. vorst. Ref.) Daß die Dextropimarsäure (I) eine „normale“, leicht reagierende u. eine reaktionsträge Doppelbindung enthält, folgt auch aus ihrem Verh. gegen einige Reagentien für C-Doppelbindungen. So addiert sie nur 1 Br_2 (in CS_2) ohne HBr-Entw., ferner nur je 1 Mol. N_2O_3 u. HCl. Es wurden 3 isomere Hydrochloride gewonnen; aus einem derselben ließ sich I regenerieren. Diese Rkk. beweisen von neuem die große Beständigkeit von I gegen starke Agentien. Ferner ergibt sich, daß sich Abietinsäure u. I gegen Br , N_2O_3 u. H gleich, gegen HHal jedoch verschieden verhalten, da Abietinsäure 2 HHal addiert. Während ferner Abietinsäure bei der Einw. von KMnO_4 eine Di- u. eine Tetrahydroxysäure geliefert hat (vgl. 17. Mitt. sowie ASCHAN u. LEVY, C. 1927. II. 2298), konnte aus I bisher nur eine Dihydroxysäure (u. wenig einer isomeren Säure) erhalten werden. Die Hauptmenge der Oxydationsprodd. ist auch hier amorph.

Versuche. (Mit J. Puncochar.) Dihydroxydextropimarsäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$. Lsg. von I in 0,1-n. KOH in viel W. gegossen, mit KMnO_4 bei 10—15° oxydiert, Filtrat eingengt, fraktioniert mit CO_2 , Essigsäure u. HCl gefällt, mit jedem Mittel mehrere Unterfraktionen abgetrennt. Mit CO_2 viel I u. etwas Dihydroxysäure, mit Essigsäure letztere erhalten. Nadelchen aus 70%_{ig}., dann gewöhnlichem A. (mehrfach), F. 224° (Zers.), meist zl., wl. in Bzl., CS_2 , $[\alpha]_D = +6,8^\circ$ in ca. 4%_{ig}. alkoh. Lsg. Gibt nur ein gelatinöses NH_4 -Salz. Diacetat, $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_6$, Nadelchen aus Essigester, F. 235°, fast unl. in Bzl. — Aus der 2. Essigsäurefällung wurde wenig einer isomeren Dihydroxy-

säure, $C_{20}H_{32}O_4$, erhalten, Nadelchen, F. 239°. Die HCl-Fällungen lieferten Nadelchen von F. 220—221°. — *Dextropimarsäurenitrosit*, $C_{20}H_{30}O_5N_2$. Darst. analog ASCHAN u. SIMOLA (C. 1923. I. 309). Aus Bzl. + PAe. grüngelb, mikrokristallin., F. 79—80° (Zers.), ll. — *Dextropimarsäurehydrochloride*, $C_{20}H_{31}O_2Cl$. Lsg. in Eg. + etwas W. bei 6—8° mit HCl sättigen, im Dunkeln 11 Tage stehen lassen, in W. gießen, aus verd. A. fraktioniert kristallisieren. 3 Isomere erhalten: 1. Tetraeder, F. 232° (Zers.), wl. in A., Aceton, $[\alpha]_D = +13,6^\circ$ in ca. 1%_{ig}. alkoh. Lsg. 2. Als Hauptprod. monokline Kristalle, F. 184° (Zers.), wl., $[\alpha]_D = +47,3^\circ$ in 1%_{ig}. alkoh. Lsg. Kristallograph. Unters. vgl. Original. 3. Dreikantige Prismen, F. 125° (Zers.), ll. in A., Aceton, $[\alpha]_D = -20,5^\circ$ in 1%_{ig}. alkoh. Lsg. Einw. von HCl bei 100° lieferte nur das Hydrochlorid von F. 184° mit 25—30% Ausbeute. Als dieses mit Chinolin im H-Strom 1½ Stdn. auf 250° erhitzt wurde, konnte etwas I zurück erhalten werden, während es gegen sd. 10%_{ig}. alkoh. KOH beständig ist. (LIEBIGS Ann. 460. 202—12. Utrecht u. Prag, Univ.) LINDENBAUM.

L. Ruzicka und E. A. Rudolph, *Höhere Terpenverbindungen*. XXXIII. *Über die Sesquiterpenverbindungen des Kamillenöls und des Schafgarbenöls*. (XXXII. vgl. vorst. Ref.) Da Vff. früher (27. Mitt.) gefunden hatten, daß im *Kamillen-schafgarbenöl* dasselbe Azulen (Chamazulen) enthalten ist, wurde geprüft, ob bei der Dehydrierung der farblosen Sesquiterpenverb. dieser Öle mit S etwa ein Azulen gebildet wird. Dies ist nicht der Fall, sondern in den meisten Fällen wurde nur *Cadalin* erhalten. — Im Zusammenhang mit den Unters. von RUHEMANN u. LEWY (C. 1928. I. 500) wird die Frage der Gewinnung des Azulens aus der Pflanze erörtert. Die Ansicht genannter Forscher, daß das Azulen bei der Dampfdest. durch fermentative Dehydrierung der Sesquiterpene entstehe, wird durch ihre experimentellen Angaben nicht gestützt. Denn da sie durch PAe.-Extraktion von Kamillenblüten nur Spuren Öl erhielten, so wird auch die Hauptmenge der Sesquiterpenverb. erst bei der Dampfdest. gewonnen. Sämtliche Substanzen liegen also in einer nicht extrahierbaren Form vor.

Versuche. Kamillenöl, mittels H_3PO_4 vom Chamazulen befreit (l. c.), fraktioniert dest. Erhalten: 1. 10%_{ig} *Sesquiterpene*, $C_{15}H_{24}$, Kp.₁₁ 110—140°. 2. Fraktionen zeigten fast übereinstimmend $D_{15}^{14} 0,8768$, $n_D^{18} = 1,4945$, $M_D = 67,84$. Der KW-stoff ist also monocycl. *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{23}Cl_3$, mit HCl-Gas in Ä., aus CH_3OH , F. 55°, nicht rein erhalten. Ein großer Teil blieb fl. Daraus mit alkoh. KOH regenerierter KW-stoff lieferte mit S *Cadalin*. — 2. Fraktion von Kp.₁₁ 140—170°. Daraus nach Kochen mit alkoh. KOH usw. ca. 20%_{ig} (des Kamillenöls) *Sesquiterpenalkohole* von Kp.₁₂ 145—165°. Behandlung mit Phthalsäureanhydrid in sd. Bzl. u. Versciffung der Phthalestersäure ergab wenig *tricycl.* *Alkohol* $C_{15}H_{26}O$. $D_{15}^{14} 0,9947$, $n_D^{10} = 1,5024$, $M_D = 65,83$, welcher durch Dehydrierung mit S kein Pikrat lieferte. Nicht in Rk. getretenen Anteil des Alkoholgemisches mit Phthalsäureanhydrid auf 130° erhitzt. Erhalten geringe Mengen eines Öls von Kp.₁₂ 162—165°, $D_{15}^{20} 0,9979$, $n_D^{20} = 1,5024$, nicht auf einen Sesquiterpenalkohol stimmend. Der keine Phthalestersäure bildende Rest lieferte ein Sesquiterpengemisch von Kp.₁₂ 125—140° u. ein Gemisch von tertiären, wesentlich bicycl. Alkoholen $C_{15}H_{24}O$ oder $C_{15}H_{26}O$, Hauptfraktion von Kp.₁₁ 150—160°, $D_{15}^{14} 0,9643$, $n_D^{14} = 1,4980$. Aus beiden Fraktionen mit S *Cadalin*. — Von Azulens befreites Schafgarbenöl ergab nach Kochen mit alkoh. KOH wesentlich 2 Fraktionen: 1. Kp.₁₁ 110—140°. Dieses Sesquiterpengemisch wurde auch durch wiederholte Dest. über Na nicht O-frei erhalten u. gab kein kristallisiertes Hydrochlorid. Aus den fl. Hydrochloriden regenerierter KW-stoff lieferte mit S reichlich *Cadalin*. — 2. Kp.₁₁ 150—170°. Aus diesem Sesquiterpenalkoholgemisch nach dem Phthalesterverf. in Bzl. ein Gemisch von vielleicht primären, bicycl. Alkoholen; eine isolierte Fraktion zeigte Kp.₁₁ 155°, $D_{15}^{13} 0,9676$, $n_D^{13} = 1,5041$. Lieferte mit sd. Ameisensäure zu ca. 1/3 ein offenbar tricycl. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, Kp.₁₁ 120—125°, $D_{15}^{14} 0,9366$, $n_D^{14} = 1,5045$, $M_D = 64,47$. Sowohl dieses als auch die Alkohole gaben mit S *Cadalin*. Der in Bzl. unangegriffene Anteil der Alkohole wurde mit Phthalsäureanhydrid auf 130° erhitzt u. ging hierbei fast völlig in KW-stoffe (Kp.₁₁ 140°) über. Diese u. auch der geringe Alkoholrest (Hauptfraktion Kp.₁₁ 160—165°, $D_{15}^{19} 0,9710$, $n_D^{19} = 1,5076$) gaben mit S *Cadalin*. (Helv. chim. Acta 11. 253—61. Utrecht, Univ., u. Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

L. Ruzicka, E. Capato und H. W. Huyser, *Höhere Terpenverbindungen*. XXXIV. *Über die Sesquiterpenverbindungen des Vetiveröls, des westindischen Sandelholzöls und des Galgantöls*. (XXXIII. vgl. vorst. Ref.) I. *Über das Vetiveröl*. (Vgl.

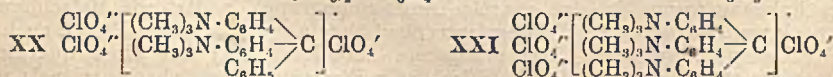
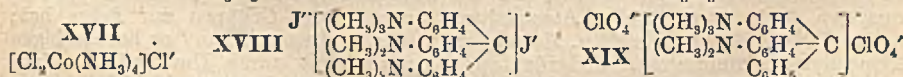
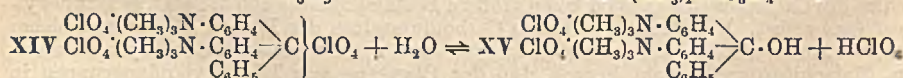
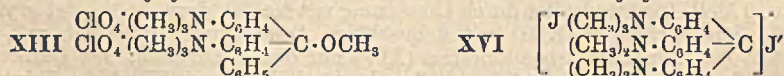
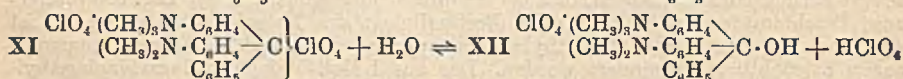
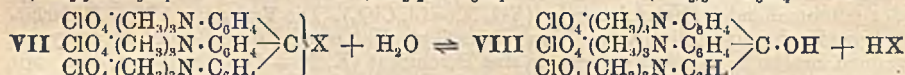
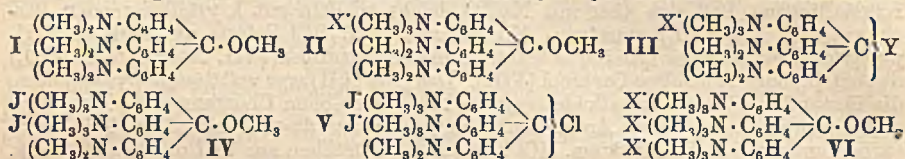
SEMMLER u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 2347.) Es wurden 2 Öle untersucht, welche sich aber nur in ihrer quantitativen Zus. etwas unterschieden. — A. Öl von J a v a. In folgende Fraktionen zerlegt: ca. 12% von Kp.₁₂ 110—140° (I); ca. 52% von Kp.₁₂ 140—180° (II); ca. 36% von Kp._{0.3} 150—250° (III) u. Rückstand. I enthält die *Sesquiterpene*. Durch Fraktionierung für sich u. über Na folgende Mittelfraktion isoliert: 1. C₁₅H₂₄, Kp.₁₂ 126—127°, D.₁₅ 0,9372, n_D¹⁵ = 1,5143, M_D = 65,63, also Gemisch von viel bi- u. wenig tricycl. KW-stoffen. 2. C₁₅H₂₄, Kp.₁₂ 132 bis 133°, D.₁₅ 0,9339, n_D¹⁵ = 1,5179, M_D = 66,21, also fast nur bicycl. Ganze Fraktion I lieferte bei der Dehydrierung mit S 15—20% Cadalin, enthält also wohl ein Isomeres des Cadinens. — II enthält die *Sesquiterpenalkohole*. Die *prim. Alkohole* wurden über die Phthalestersäuren isoliert u. bilden mindestens die Hälfte der Fraktion. In ihnen herrscht der tricycl. Bestandteil stark vor (ca. 90%). Isoliert wurden folgende Mittelfraktionen: 1. C₁₅H₂₄O, Kp.₁₂ 152—154°, D.₁₇ 0,9851, n_D¹⁷ = 1,5241, M_D = 68,1, hauptsächlich bicycl. Lieferte bei der Dehydrierung Eudalin u. Cadalin, enthält also Alkohole vom Eudesmol- u. Cadinentypus. 2. Kp.₁₂ 162—169°, [α]_D = +18,5°, D.₁₈ 1,0125, n_D¹⁸ = 1,5229, M_D = 66,43, Gemisch von wenig bi- u. viel tricycl. Alkohol. 3. C₁₅H₂₄O, Kp.₁₂ 170—172°, [α]_D = +29,6°, D.₁₈ 1,0223, n_D¹⁸ = 1,5255, M_D = 66,02, fast nur tricycl. Dehydrierung ergab kein pikratbildendes Prod. — Der mit Phthalestersäureanhydrid nicht reagierende Anteil von II enthält KW-stoffe (entstanden durch H₂O-Abspaltung aus den tert. Alkoholen), höchstens Spuren sek. Alkohole u. reichlich *tert. Alkohole*. Isoliert wurde folgende Fraktion: C₁₅H₂₄O oder C₁₅H₂₆O, Kp.₁₂ 154—158°. Die ganze über 150° (12 mm) sd. Fraktion wurde mit 85% ig. Ameisensäure gekocht, wobei aber nur ein Teil H₂O abspaltete. Isoliert wurden folgende Fraktionen: 1. C₁₅H₂₂ oder C₁₅H₂₄, Kp.₁₂ 128—132°, D.₁₄ 0,9263, n_D¹⁴ = 1,5187, M_D = 66,24 bzw. 66,85, vielleicht Gemisch bicycl. KW-stoffe. Lieferte bei der Dehydrierung Cadalin. 2. C₁₅H₂₄O, Kp.₁₂ 150—155°, D.₁₉ 0,9910, n_D¹⁹ = 1,5185, M_D = 67,38. Lieferte ebenfalls Cadalin. Die tert. Alkohole enthalten also einen Vertreter vom Cadinentypus. — III enthält *vetivensaures Vetivenol*. Verseifung mit sd. Alkohol. KOH ergab: 1. *Vetivensäure*, C₁₅H₂₂O₂, Kp.₁₂ 200—202°, D.₂₀ 1,0748, n_D²⁰ = 1,5203, M_D = 66,27. *Athylester*, C₁₇H₃₂O₂, mit sd. alkoh. H₂SO₄, Kp.₁₂ 167—170°, D.₁₅ 1,0181, n_D¹⁵ = 1,5012, M_D = 75,87. 2. *Vetivenol*, C₁₅H₂₆O. Reinigung über die Phthalestersäure. Mittelfraktion zeigte Kp.₁₂ 160—162°, D.₁₅ 1,0186, n_D¹⁵ = 1,5251, M_D = 66,26. — B. Öl von Réunion. In folgende Fraktionen zerlegt: ca. 12% von Kp.₁₂ 110 bis 140° (I); ca. 67% von Kp.₁₂ 140—180° (II); ca. 21% Rückstand (nicht untersucht). — Aus I isoliertes Hauptprod.: C₁₅H₂₁, Kp.₁₂ 130—135°, D.₁₅ 0,9397, n_D¹⁵ = 1,5191, M_D = 65,96. Lieferte Cadalin. — Aus II isoliert: 1. C₁₅H₂₄O, Kp.₁₂ 150—160°, D.₁₉ 0,9805, n_D¹⁹ = 1,5242, M_D = 68,41, ziemlich rein bicycl. Lieferte wenig Eudalin. 2. C₁₅H₂₄O, Kp.₁₂ 160—165°, D.₁₇ 1,0106, n_D¹⁷ = 1,5240, M_D = 66,69, [α]_D = +21,6°. Lieferte Eudalin u. Cadalin. 3. C₁₅H₂₄O, Kp.₁₂ 165—170°, D.₁₇ 1,0182, n_D¹⁷ = 1,5250, M_D = 66,31, [α]_D = +18,2°.

II. *Westind. Sandelholzöl*. Es wurde ein Nachlauf untersucht. Derselbe enthielt keine Sesquiterpene u. wurde in 3 Fraktionen zwischen 152 u. 175° (7 mm) zerlegt. Im Mittel: D.₁₇ 0,985, n_D¹⁷ = 1,5083. Es handelt sich wesentlich um ein Gemisch bicycl. tert. Alkohole C₁₅H₂₆O. Denn sie liefern mit Phthalestersäureanhydrid bei 160° nur Spuren Phthalestersäure, spalten vielmehr H₂O ab unter Bldg. eines Sesquiterpens C₁₅H₂₄, Kp.₁₂ 134—138°, D.₁₇ 0,922, n_D¹⁷ = 1,5107, M_D = 66,31. Dieses gibt mit HCl in Ä. *l-Cadinendihydrochlorid*, aus A., F. 117°, [α]_D = -33° in 3,5% ig. Chlf.-Lsg. Daraus folgt, daß unter den Alkoholen ein Cadinol oder ein Gemisch von Cadinolen vorherrscht. Von Interesse ist, daß die Sesquiterpenfraktionen des ost- u. westind. Sandelholzöls völlig voneinander abweichen, wie ja auch die beiden Pflanzen verschiedenen Familien angehören. — III. *Über Galgantöl*. Der Nachlauf dieses Öls wurde in 3 Fraktionen zerlegt. Die erste (Sesquiterpene) lieferte 3 Unterfraktionen zwischen 128 u. 145° (20 mm), D.₁₆ 0,906—0,925, n_D¹⁶ = 1,4985—1,511, M_D = 66,12, sämtlich C₁₅H₂₄ u. bicycl. Die daraus hergestellten Hydrochloride kristallisierten nicht. Dehydrierung ergab Cadalin. Es liegen also Isomere des Cadinens vor. — Die Hauptmenge der Alkoholfraktion zeigte Kp.₇ 140—150°. Daraus sehr wenig Krystalle von F. 167°. Der fl. Rest war C₁₅H₂₆O, D.₁₄ 0,974, n_D¹³ = 1,5079, M_D = 68,00. Lieferte mit sd. 90% ig. Ameisensäure C₁₅H₂₄, Kp.₇ 124—125°, D.₁₅ 0,9250, n_D¹⁵ = 1,5102, M_D = 66,10. Dehydrierung ergab Cadalin. Die Alkohole sind also Hexahydrocadinolhydrate. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 370—81. Utrecht, Univ., u. Zürich, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

K. Brand und **A. Modersohn**, *Beitrag zur Kenntnis basischer Triphenylmethanfarbstoffe*. I. Der durch Zusatz von HCl hervorgerufene Farbumschlag einer Krystallviolettlg. von Violett über Blau nach Grün u. Orange gelb ist auf den stufenweisen Übergang der auxochromen Dimethylaminogruppen in opt. wenig wirksame Ammoniumgruppen zurückzuführen. Die auf Zusatz von HCl entstehenden Ammoniumsalze sind bisher noch nicht in fester Form isoliert worden. Vff. haben aus den Methyläthern des Krystallviolett- u. Malachitgrün-carbinols durch Anlagerung von *Dimethylsulfat* quartäre Ammoniumsalze des Krystallvioletts u. Malachitgrüns in fester Form darzustellen vermocht. Bei der Einw. von 1 Mol. Dimethylsulfat auf 1 Mol. *Krystallviolett-methyläther* (I) wurde das quartäre Ammoniumsalz (II, $X = CH_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O$) gebildet, mit 2 Moll. Dimethylsulfat entstanden stets Gemische von Salzen mit einer, zwei u. drei quartären Ammoniumgruppen. Das Jodid (IV) mit 2 Ammoniumgruppen war durch geringe Beimengungen des Jodids (II, $X = J$) mit einer Ammoniumgruppe verunreinigt u. gab daher beim Kochen mit verd. Essigsäure zunächst eine durch *Methylgrünacetat* (III, $X = J$, $Y = CH_3COO$) grün gefärbte Lsg. Dieselbe schied auf Zusatz von NaJ den grünen Farbstoff als *Jodgrün* (III, X u. $Y = J$) ab u. lieferte ein schwachgelbes Filtrat, das auf Zusatz von konz. HCl orangegelbe Farbe annahm u. demnach das Salz mit 2 quartären Ammoniumgruppen (V) enthielt, welches weitgehend in das entsprechende Carbinol u. in freie Säure gespalten wird. Die Additionsverb. aus I u. 3 Mol. Dimethylsulfat (VI, $X = CH_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O$) zeigte nur geringe Neigung zur Krystallisation, ließ sich aber mit $NaClO_4$ leicht zu dem gut krystallisierenden Perchlorat (VI, $X = ClO_4$) umsetzen. Kochen mit verd. HCl lieferte an Stelle des Triphenylcarboniumsalzes mit 3 quartären Ammoniumgruppen (VII, $X = Cl$ oder ClO_4) das entsprechende farblose Carbinol (VIII). Das Salz (VII) war vollständig hydrolysiert; die Beständigkeit des Krystalloides gegen W. sinkt also beim Übergang der 3 Dimethylaminogruppen in quartäre Ammoniumsalzgruppen auf die der einfachen Triphenylcarboniumsalze herab. Mit konz. HCl bzw. $HClO_4$ entstehen aus VIII orangegelbe Lsgg. der entsprechenden Carboniumsalze (VII, $X = Cl, ClO_4$). Die Verb. aus 1 Mol. *Malachitgrün-carbinolmethyläther* (IX) u. 1 Mol. Dimethylsulfat wurde, da sie nicht in analysenreinem Zustande zu erhalten war, in das Perchlorat (X, $X = ClO_4$) umgewandelt. Mit verd. HCl gekocht u. mit $NaClO_4$ versetzt, schied dieses Salz beim Erkalten nacheinander ein orangefarbenes Perchlorat (XI) u. das aus demselben durch Hydrolyse entstandene farblose Carbinol (XII) ab. Die Hydrolyse kann durch Zusatz von konz. HCl u. $NaClO_4$ soweit zurückgedrängt werden, daß bei entsprechender Konz. aus der Lsg. das orangefarbene Perchlorat auskrystallisiert; die Beständigkeit des Malachitgrüns gegen W. ist also nach Übergang einer Dimethylaminogruppe in eine quartäre Ammoniumgruppe schon beträchtlich vermindert worden. Das aus 1 Mol. Malachitgrün-carbinolmethyläther u. 2 Moll. Dimethylsulfat durch Umsetzung mit $NaClO_4$ dargestellte, gut krystallisierende Ätherperchlorat (XIII) mit 2 quartären Ammoniumgruppen gab mit verd. HCl statt des Triphenylcarboniumsalzes (XIV) nur dessen Carbinol. Die Carboniumsalze des Carbinols (XV) zeigen keine größere Beständigkeit gegen W. als das Triphenylcarbinol selbst. Die Darst. von festen Carboniumsalzen der Formel XIV gelang bisher nicht. Aus den Eigg. der dargestellten quartären Ammoniumsalze der Krystallviolett- u. Malachitgrünreihe geht hervor, daß der Übergang von Dimethylaminogruppen in quartäre Aminogruppen eine Ausschaltung auxochromer Gruppen zur Folge hat; das tieffarbige Krystallviolett u. Malachitgrün erleidet einen „Abbau“ zu hochfarbigen Triphenylcarboniumsalzen. Jodgrün, aus Krystallviolett durch Umwandlung einer Dimethylaminogruppe in eine quartäre Ammoniumgruppe, besitzt wie Malachitgrün nur noch zwei Auxochrome u. dementsprechend ähneln sich die beiden Prodd. auch in ihren Absorptionsspektren. Das orangefarbene Perchlorat (XI) mit einer quartären Ammoniumgruppe enthält wie die Salze des p-Dimethylaminotriphenylcarbinols nur noch eine auxochrome Gruppe u. ähnelt demselben daher auch in der Farbe seiner Lsgg. Die auxochromfreien triquartären Ammoniumsalze des Krystallviolettcarbinols (VIII) geben mit konz. Mineralsäuren orangegelbe Lsgg. u. Absorptionsspektren ähnlich den des ebenfalls auxochromfreien Triphenylcarbinols selbst. Der stufenweise Übergang der auxochromen Dimethylaminogruppen des Krystallvioletts u. Malachitgrüns in nicht auxochrome Dimethylammoniumgruppen führt schließlich zu Carboniumsalzen, die gegen W. viel geringere Beständigkeit aufweisen. Das Perchlorat (XII) aus Malachitgrün mit einer quartären Ammonium- u. einer Dimethylaminogruppe neigt stark zur Hydrolyse u. die di- u. triquartären Ammoniumperchlorate des Triphenylcarboniumperchlorats (VII, $X = ClO_4$) sind so unbeständig gegen W., daß sie

vollständig zu den di- u. triquartären Ammoniumperchloraten der entsprechenden Carbinole (XV u. VIII) hydrolysiert werden. Nur in Ggw. eines sehr großen Überschusses an starken Mineralsäuren sind diese Triphenylcarboniumsalze in wss. Lsg. teilweise beständig. Den bas. Triphenylmethanfarbstoffen werden außer der rein chinoiden Formel auch reine Komplexformeln zuerteilt, zwischen denselben nimmt die „konjugiert-chinoide“ Formel von HANTZSCH eine vermittelnde Stellung ein. Die angestellten Verss. zeigten, daß in dem Jodgrün beide Jodatome ionogen gebunden sind; sie lassen sich beide in wss. Lsg. vollständig gegen den Überchlorsäurerest austauschen u. die mol. Leitfähigkeit des Jodgrüns besitzt die Größenordnung dreioniger Salze. Demnach wäre dem Jodgrün nicht die Komplexformel XVI, die dem Dichlortetraminkobaltchlorid, XVII, an die Seite zu stellen ist, zuzuerteilen, sondern die Formel XVIII. In salpetersaurer Lsg. fällt sowohl aus Jodgrün als auch aus Jodgrüncarbinolmethyläther das gesamte Halogen mit AgNO_3 -Lsg. quantitativ als Halogensilber aus, ebenfalls lassen sich in neutraler Lsg. beide Jodatome durch andere Säurereste ersetzen. Die mol. Leitfähigkeit des Jodgrüns steht der des diquartären Ammoniumjodids, das fraglos drei Ionen bildet, sehr nahe, wenn sie auch nicht ganz die mol. Leitfähigkeit von anorgan. dreionigen Salzen erreicht. Auch das rote Perchlorat mit einer quartären Ammoniumgruppe aus Malachitgrün (XI) zeigt eine mol. Leitfähigkeit von der Größenordnung dreioniger Salze, beide Überchlorsäurereste sind ionogen gebunden, ihm kommt also die Komplexformel XIX zu. Mit dem hydrolyt. Zerfall in Überchlorsäure



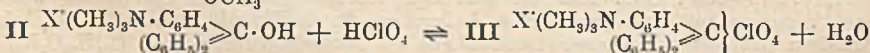
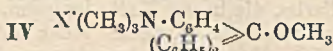
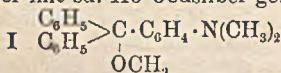
u. Carbinol ist eine Erhöhung der Zahl der Ionen von 3 auf 4 verbunden, u. die mol. Leitfähigkeit der wss. Lsg. dieses Perchlorats steigt mit fortschreitender Hydrolyse an. Die Unbeständigkeit der sich vom Malachitgrün u. Krystallviolett ableitenden Triphenylcarboniumperchlorate mit 2 u. 3 quartären Ammoniumgruppen (VII u. XIV) gestattete nicht die Prüfung auf die strenge Gültigkeit der ihnen zukommenden Komplexformeln. Vf. nehmen aber auf Grund der am Jodgrün (III, X = J, Y = J) u. am roten Perchlorat (XI) gewonnenen Erfahrungen an, daß in diesen Perchloraten die den quartären Ammoniumgruppen zugeordneten Überchlorsäurereste ebenfalls ionogen gebunden sind u. aus dem Triphenylcarboniumkomplex heraustreten. Mit diesen Eigg. scheinen die Formeln XX u. XXI gut in Einklang zu stehen. Beim Über-

gang von Dimethylaminogruppen in quartäre Ammoniumgruppen findet eine Absättigung der N-Atome im Sinn WERNERS statt. Dieselben verlieren nun als Zentralatome von Ammoniumgruppen ihren Einfluß auf die Benzolkerne u. damit auch auf das Zentralkohlenstoffatom u. das Triphenylcarboniumkation. Die quartären Ammoniumgruppen sind keine Auxochrome mehr.

Versuche. Krystallviolettcarbinolmethyläther (I), farblose Blättchen, färben sich an der Luft schwach bläulich, aus Methylalkohol F. 159—160°. — Quartäre Ammoniumverb. aus 1 Mol. Krystallviolettcarbinolmethyläther u. 1 Mol. Dimethylsulfat (II, $X = CH_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O$), $C_{23}H_{39}O_5N_3S$, aus Methanol oder W. reinweiße Krystalle, färben sich beim Aufbewahren blau, Zers. bei 227°, F. bei 234—236°. — Quartäre Ammoniumverb. aus 1 Mol. Krystallviolettcarbinolmethyläther u. 1 Mol. Jodmethyl (II, $X = J$), $C_{27}H_{39}ON_3J$, bereits von ROSENSTIEHL (BEILSTEIN, III. Aufl. Erg.-Bd. 3, 667) beschrieben, wurde dargestellt aus der Lsg. von II ($X = CH_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O$) in Methanol u. KJ; lange, farblose Krystalle, F. zwischen 210—213°, Zers., färben sich an der Luft bald bläulich; wl. in k. W. — Jodgrün (III, X u. Y = J), $C_{26}H_{33}N_3J_2 \cdot 1 H_2O$, aus II ($X = CH_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O$) beim Kochen der mit Bg. angesäuerten Lsg. u. Versetzen mit KJ; aus h. A. prachtvolle, grüne, glänzende, lange Nadeln. — Methylgrünperchlorat (III, X u. Y = ClO_4), $C_{26}H_{33}O_6N_3Cl_2$, prachtvolle, grün schillernde Nadeln, ll. in h., swl. in k. W. — Verss., Verbb. der Krystallviolettreihe mit 2 quartären Ammoniumgruppen (vgl. V u. VI) herzustellen, mißlingen, es wurden nur tiefblaue, klebrige Massen erhalten, aus denen bei der Behandlung mit KJ oder $NaClO_4$ nur Gemische von quartären Ammoniumverb. von verschiedenem Methylierungsgrad isoliert werden konnten. — Quartäre Ammoniumverb. aus 1 Mol. Krystallviolettcarbinolmethyläther u. 3 Mol. Dimethylsulfat (VI), $C_{32}H_{51}O_{13}N_3S_3$, aus h. Methanol weiße Nadelchen, F. 223—224°, Zers. Das entsprechende Perchlorat, $C_{29}H_{42}O_{13}N_3Cl_3$, aus h. wss. Methanol, farblose, kleine Krystalle, F. 303—304°, Zers. — Triquartäres Ammoniumperchlorat des Krystallviolettcarbinols (VIII), $C_{28}H_{39}O_{12}N_3Cl_3 \cdot ClO_4$, farblose Krystalle, aus Methanol, verd. HCl oder reinem W., F. 291—292°, Zers.; l. in konz. H_2SO_4 u. $HClO_4$ mit orangegelber Farbe, ähnelt darin u. in seinen Absorptionsspektren den Lsgg. des Triphenylcarbinols selbst. — Malachitgrün-carbinolmethyläther (IX), aus Methanol schwachgrün gefärbte Krystalle, F. 150—151°. — Quartäre Ammoniumverb. aus 1 Mol. Malachitgrünmethyläther u. 1 Mol. Dimethylsulfat (X, $X = CH_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O$) warzenförmige Krystalle. Das entsprechende Perchlorat (X, $X = ClO_4$), $C_{25}H_{31}O_6N_2Cl$, grünlich gefärbte Krystalle, aus Methanol farblos, F. 167—168°. — Ammoniumperchlorat des Malachitgrünperchlorats (XI), $C_{24}H_{28}O_8N_2Cl_2 \cdot H_2O$, aus der mit konz. HCl kräftig angesäuerten Lsg. des Ätherperchlorats X in w. W. mit $NaClO_4$ im Überschuß, orangefarbene Krystalle, l. in W. mit oranger Farbe, die in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch verschwindet, deshalb wurde das Perchlorat aus einer stark mit HCl angesäuerten $NaClO_4$ -Lsg. umkrystallisiert, F. 253—254°, Zers. Aus der wss. Lsg. des orangefarbenen Perchlorats wurde nach Versetzen mit Natriumacetat u. Aufkochen, durch Hinzufügen von $NaClO_4$ beim Erkalten das quartäre Ammoniumperchlorat des Malachitgrün-carbinols, $C_{24}H_{28}O_6N_2Cl$, in schwach grün gefärbten Krystallen erhalten. — Perchlorat aus Malachitgrün-carbinolmethyläther mit 2 quartären Ammoniumgruppen (XIII), $C_{26}H_{34}O_9N_2Cl_2$, aus Methanol kleine, rein weiße, manchmal schwach grün gefärbte Krystalle, aus W. größere, zu Büscheln vereinigte Krystalle, F. 295—296°, Zers. — Diquartäres Ammoniumperchlorat des Malachitgrün-carbinols (XV), $C_{25}H_{31}O_8N_2Cl_2 \cdot ClO_4$, beim Kochen von XIII mit verd. HCl, weiße Krystalle, F. 287—288°; mit konz. H_2SO_4 u. $HClO_4$ orangegelbe Lsgg., deren Absorptionsspektrum ähnlich dem der entsprechenden Lsgg. des Triphenyl-carbinols ist. Die neutralen Lsgg. von Jodgrün, Jodgrün-carbinolmethyläther u. von Krystallviolett gaben mit neutraler $AgNO_3$ -Lsg. statt der erwarteten Halogensilber-Ndd. lediglich Trübungen; um das Jod aus dem Jodgrün quantitativ abzuscheiden, ist erforderlich, die sd. wss. Lsg. mit einem Überschuß an $NaClO_4$ zu versetzen u. 12 bis 24 Stdn. stehen zu lassen. Nach dem Abfiltrieren des dunkelgrünen Methylgrün-perchlorats wurde das Jodsilber aus dem Filtrat mit neutraler $AgNO_3$ -Lsg. abgeschieden. Aus einer mit HNO_3 angesäuerten Lsg. von Jodgrün gelang die Fällung des Jods mit $AgNO_3$ quantitativ. (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 97—122.) HILLGER.

K. Brand und Gertrud Schuck, Beitrag zur Kenntnis basischer Triphenylmethanfarbstoffe. II. (I. vgl. vorst. Ref.) p-Dimethylaminotriphenylcarbinol wurde nach der Vorschrift von BABYER u. VILLINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 2857) dargestellt. Das Oxalat bestand aus einem Gemisch von farblosen u. orangefarbenen Krystallen. Vff. vermuten, daß in dem farblosen Salz ein saures Ammoniumoxalat

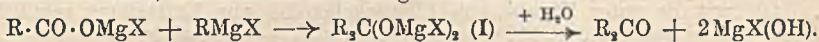
vorliegt u. daß das orangefarbene Oxalat entsprechend seiner Farbe ein Carboniumsalz ist. *p*-Dimethylaminotriphenylcarbinol wird beim Umkrystallisieren aus Methanol in den entsprechenden Methyläther (I) überführt, der sich wie das Carbinol in Mineralsäuren mit orangefarbener Farbe löst. Das Carbinol addiert in Chlf.-Ä.-Lsg. 1 Mol. Dimethylsulfat. Das farblose quartäre Ammoniummethylsulfat (II, $X = CH_3O \cdot SO_2 \cdot O$) setzt sich mit $NaClO_4$ zu dem entsprechenden Perchlorat (II, $X = ClO_4$) um. Mit konz. Mineralsäuren geben die quartären Ammoniumsalze wie Triphenylcarbinol selbst orangefarbene Lsgg. von Carboniumsalzen (III, $X = ClO_4$), die auf Zusatz von W. infolge Hydrolyse farblos werden. Beim Übergang der Dimethylaminogruppe in die quartäre Ammoniumgruppe nimmt demnach das *p*-Dimethylaminotriphenylcarbinol die Eig. des Triphenylcarbinols an, was im opt. Verh. seiner Salze u. in deren Unbeständigkeit gegen W. zum Ausdruck kommt. *p*-Dimethylaminotriphenylmethylmethyläther läßt sich gleichfalls über das quartäre Ammoniummethylsulfat (IV, $X = CH_3O \cdot SO_2 \cdot O$) in das entsprechende quartäre Ammoniumperchlorat (IV, $X = ClO_4$) verwandeln. Durch konz. Mineralsäuren werden diese Äther unter Abspaltung der Methoxygruppe in orangefarbene Carboniumsalze der Formel II überführt. Die Carboniumsalze mit einer quartären Ammoniumgruppe aus *p*-Dimethylaminotriphenylcarbinol sind nur in Ggw. eines großen Überschusses an Mineralsäure beständig, daher konnten keine Leitfähigkeitsbest. ausgeführt werden. Das quartäre Ammoniumperchlorat II ($X = ClO_4$) zeigte bei 25° eine molare Leitfähigkeit von der Größenordnung der zweionigen Salze. — Die bereits in der Mitt. von BRAND u. MODERSOHN (vgl. vorst. Ref.) erwähnte Unmöglichkeit, auf Grund von S- u. Cl-Bestst. allein quartäre Ammoniumgruppen enthaltende Triarylcarbinole von den entsprechenden Methyläthern sicher zu unterscheiden, veranlaßte Vff. die ZEISELSche Best. der Methoxygruppen zur Entscheidung der Frage, ob quartäre Ammoniumsalze eines Carbinols oder eines Methyläthers vorlagen, heranzuziehen. Da indessen durch sd. HJ teilweise auch die am N haftenden Methylgruppen als Jodmethan abgespalten wurden, mußte diese Methode entsprechend abgeändert werden. Die Verss. ergaben, daß immer dann, wenn eine Triphenylmethanverb. in *p*-Stellung zum Zentralkohlenstoff mehr als eine quartäre Trimethylammoniumgruppe trägt, sd. konz. HJ auch am N haftende Methylgruppen als Jodmethan abspaltet. Arbeitet man dagegen bei 100° (auf dem sd. Wasserbad), so spaltet konz. HJ nur die am Zentralkohlenstoff haftende Methoxygruppe ab. Die am N gebundenen Methylgruppen gehen bei 100° nicht in Jodmethan über, auch nicht bei den Triphenylmethanabkömmlingen, die mehr als eine quartäre Ammoniumgruppe enthalten. Triphenylmethanabkömmlinge mit Triphenylammoniumgruppen, die keine Methoxygruppe enthalten, aber mit sd. HJ Jodsilber geben, liefern daher bei 100° kein Jodsilber.



Versuche. *p*-Dimethylaminotriphenylmethylmethyläther (I), $C_{22}H_{23}ON$, Prismen, aus Methanol, F. 90—91°; Säuren spalten in Methanol u. die entsprechenden orangefarbenen Salze aus *p*-Dimethylaminotriphenylcarbinol. — Quartäres Ammoniummethylsulfat aus *p*-Dimethylaminotriphenylcarbinol u. Dimethylsulfat (II, $X = CH_3O \cdot SO_2 \cdot O$), $C_{23}H_{27}O_5NS$, farblose Krystalle aus Methanol u. h. W., F. 246°, Zers. In Mineralsäuren löst sich das Salz mit orangefarbener Farbe, die auf Zusatz von W. verschwindet; gab mit HJ nach ZEISEL Schwefelsilber. Ammoniumperchlorat (II, $X = ClO_4$), $C_{22}H_{24}O_5NCl$, farblose Nadeln aus W., F. 217—218°, Zers., verhältnismäßig ll. in Ä. u. Methanol. l. in W.; l. in konz. Mineralsäuren mit orangefarbener Farbe, die auf Zusatz von W. verschwindet. Methoxygruppenbest. nach ZEISEL auf dem Wasserbad u. mit sd. HJ kein AgJ. — Quartäres Ammoniummethylsulfat aus *p*-Dimethylaminotriphenylmethylmethyläther (IV, $X = CH_3O \cdot SO_2 \cdot O$), $C_{24}H_{29}O_5NS$, aus Methanol + Ä. farblose Nadeln, F. 159—164°, unscharf, Zers., gibt mit konz. Mineralsäuren gelborange Lsgg., deren Farbe auf Zusatz von W. verschwindet. Ammoniumperchlorat (IV, $X = ClO_4$), $C_{23}H_{26}O_5NCl$, aus Methanol glänzende, farblose Blättchen, F. 247°, Zers., l. in Mineralsäuren mit orangefarbener Farbe, die auf Zusatz von W. verschwindet. Methoxygruppenbest. bei 100° ergab richtigen Wert. — ZEISEL-Best. mit sd. HJ ergab richtige Werte beim *p*-Dimethylaminotriphenylmethylmethyläther (I), $C_{22}H_{23}ON$, Malachitgrün-carbinolmethyläther, $C_{24}H_{26}ON_3$, Krystallviolettcarbinolmethylmethyläther, $C_{26}H_{33}ON_3$, u. beim quartären Ammoniumperchlorat aus *p*-Dimethylaminotriphenylmethyläther (IV,

X = ClO₄), C₂₃H₂₆O₅NCl; kein AgJ beim p-Dimethylaminotriphenylcarbinol, *Tri-methylphenylammoniumjodid* (Darst. nach WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 414, weiße Blättchen aus A., F. 216°, Zers.) u. beim quartären Ammoniumperchlorat aus p-Dimethylaminotriphenylcarbinol (II, X = ClO₄); zu hohe CH₃O-Werte beim diquartären Ammoniumperchlorat des Malachitgrün-carbinolmethyläthers, C₂₆H₃₄O₉N₂Cl₂, diquartären Ammoniumperchlorat aus Malachitgrün-carbinol, C₂₅H₃₂O₉N₂Cl₂ u. beim Leukomalachitgründijodmethylat, C₂₅H₃₂N₂J₂ (farblose Kristalle, aus Methanol, F. 218—222°). — ZEISEL-Best. auf dem sd. Wasserbad ergab richtige Werte beim p-Dimethylaminotriphenylmethylmethyläther, C₂₂H₂₃ON, Malachitgrün-carbinolmethyläther, C₂₄H₂₅ON₂, monoquartären Ammoniumperchlorat aus Malachitgrün-carbinolmethyläther, C₂₅H₃₁O₉N₂Cl, diquartären Ammoniumperchlorat aus Malachitgrün-carbinolmethyläther, C₂₆H₃₄O₉N₂Cl₂. Jodgrün-carbinolmethyläther, C₂₇H₃₆ON₃J u. beim triquartären Ammoniumperchlorat aus Kristallviolett-carbinolmethyläther, C₂₆H₄₂O₁₃N₃Cl₃; kein AgJ beim Leukomalachitgründijodmethylat, Leukokristallvioletttrijodmethylat (farblose Nadeln, F. 188°, Zers. ROSENSTIEHL, Bull. Soc. chim. France [2] 13 [1895]: 552), diquartären Ammoniumperchlorat aus Malachitgrün-carbinol u. beim triquartären Ammoniumperchlorat des Kristallviolett-carbinols. (Journ. prakt. Chem. [2] 118. 123—37. Gießen, Univ.) HILLGER.

D. Iwanow, Darstellung von Benzophenon mittels der Organomagnesiumverbindungen. Mechanismus der Reaktion zwischen den Organomagnesiumverbindungen und ihren carbonatisierten Derivaten. Vf. hat früher (C. 1925. I. 2072) beobachtet, daß bei der Carbonatisierung von RMgX in gewissen Fällen, besonders bei tiefer Temp., auch Ketone entstehen, anscheinend nach folgendem Schema:



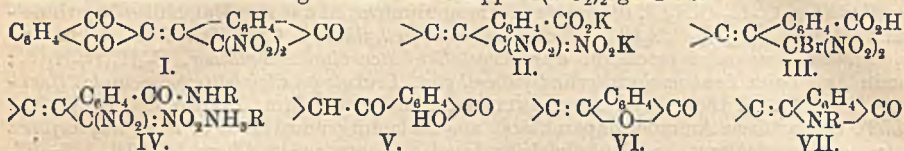
Um nach dieser Rk. Ketone darzustellen, wurde die Hälfte des RMgX bei—20° im geschlossenen Gefäß carbonatisiert (vgl. C. 1927. II. 2176), darauf in H-Atm. 8 Stdn. bei 0° geschüttelt u. wie üblich aufgearbeitet. So wurden 60% Benzophenon erhalten, während die Bldg. von (C₆H₅)₃C·OH 2—3% nicht überschreitet. Andere Ketone bilden sich so entweder nicht oder zugleich mit viel Carbinol. Aus Mg-Benzozat u. C₆H₅MgBr wurden auf gleiche Weise 35% Benzophenon erhalten. — Sodann wollte Vf. folgende Umsetzung verwirklichen: (C₆H₅)₂C(OMgBr)₂ + 2 R·COCl = (C₆H₅)₂C(O·CO·R)₂ + 2 MgClBr. Mit Acetyl- u. Benzoylchlorid trat jedoch keine Rk. ein, woraus folgt, daß der Komplex I nicht existiert, sondern das Benzophenon frei vorliegt. In der Tat läßt es sich aus dem primären Rk.-Gemisch durch Vakuumdest. isolieren, dagegen nicht durch Extrahieren mit Pae. oder Bzl., weil es in Form einer Molekülverb. mit MgBr₂ vorliegt. Solche Verb. scheinen alle Ketone zu bilden, denn CO(CH₃)₂, CH₃·CO·C₂H₅, CO(C₂H₅)₂ u. CO(C₆H₅)₂ treiben aus dem Ätherat [MgBr₂, 2 Ä.] unter Erwärmung den Ä. aus. Die Verb. von CO(C₆H₅)₂ u. MgBr₂ gibt in der Tat an Lösungsm. kein Keton ab, wohl aber durch Vakuumdest.; auch wird das CO(C₆H₅)₂ leicht durch aliph. Ketone ersetzt. — Das eingangs angeführte Schema ist jetzt durch folgende Gleichung zu ersetzen: R·CO·OMgX + RMgX = R₂CO, MgX₂ + MgO. Die tertiären Alkohole entstehen aus R₂CO u. weiterem RMgX. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 442 bis 444.) LINDENBAUM.

Gregg Dougherty, Eine Darstellungsmethode des Benzophenons. Es ist bekannt, daß Carbonsäuren in größerem oder geringerem Umfange KW-stoffe liefern, wenn sie in Ggw. feinverteilter Metalle erhitzt werden. Essigsäure liefert bei 390—411° in Ggw. von Cu hauptsächlich Aceton u. in Ggw. von Ni wird ein erheblicher Teil der Säure unter Bldg. kohlenstoffhaltiger komplexer Verb. zersetzt. Mit aromat. Säuren erfolgt die Zers. leichter, aber gewöhnlich ist die Rk.-Temp. (wie im Falle Benzoesäure + Ni) so hoch, daß die KW-stoffe weitgehend in andere Verb. umgewandelt werden. Vf. fand nun, daß die Rk. gut zur Darst. von Benzophenon aus o-Benzoylbenzoesäure benutzt werden kann. Wird diese Säure für sich allein auf ca. 300° erhitzt, so wird etwas CO₂ abgespalten u. im Rk.-Prod. kann etwas Benzophenon nachgewiesen werden. Durch Cu, Ni, Fe u. die o-Benzoylbenzozate dieser Metalle wird die Rk. katalyt. beschleunigt. Die Metalle brauchen nicht fein verteilt zu sein, da sie sich in der Säure lösen. Am besten eignet sich Cu u. das Cu-o-Benzoylbenzozat, das aus Lsgg. von CuSO₄ u. dem Na-Salz der Säure leicht dargestellt werden kann. Am besten bewährte sich ein Verhältnis von 1—3 g Cu bzw. eine entsprechende Menge des Cu-Salzes auf 100 g Säure. In Ggw. dieser Katalysatoren beginnt die CO₂-Abspaltung bei 150° u. steigert sich, wenn die Temp. bis 306° erhöht wird. Unterhalb 200° verläuft die

Rk. für prakt. Zwecke zu langsam, oberhalb 280° tritt Zers. unter Bldg. von *Anthrachinon* u. teerigen Prodd. ein. Die optimale Temp. ist 250—270°. Ausbeute 86,6% an Benzophenon vom F. 47—48°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 571—73. Princeton, New Jersey, Univ.)

KINDSCHER.

W. Wislicenus † und **H. Schliehenmaler**, *Über Dinitrobindon und seine Spaltprodukte*. Bei gelinder Nitrierung des *Bindons* entsteht das *Dinitroderiv.* I. Die Stellung der NO₂ folgt aus der Abspaltung von *Dinitromethan* unter der Einw. von Alkalien. I. ist gegen saure Agenzien beständig, wird aber von allen alkal. Agenzien, auch Aminen, leicht verändert, was auf der labilen Bindung zwischen den Gruppen C(NO₂)₂ u. CO beruht. Stärkere Alkaliwrkg. trennt die Gruppe C(NO₂)₂ ganz ab.



Versuche. *Dinitrobindon*, C₁₈H₈O₇N₂ (I.). Lsg. bzw. Suspension von Bindon in h. Eg. mit rauchender HNO₃ versetzen, Krystalle mit Ä. waschen. Ausbeute 40 bis 45%. F. 183°, wl. — *Dinitrocarbonsäure* C₁₈H₁₀O₈N₂ (nach II.). I. in alkoh. KOH (2 Moll.) eintragen, 5 Min. erwärmen, rotes aci-Nitrosalz II. mit A. u. Ä. waschen, in absol. äth. HCl eintragen. Farblose Blättchen, F. 94°, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit u. Wärme. — *Bromderiv.*, C₁₈H₉O₈N₂Br (III.). Tiefrote Lsg. von I. in verd. KOH mit Br unter Zugabe von Eisstückchen bis zur Entfärbung schütteln. Gelbliche Würfel aus Eg., F. 117° unter Verpuffung. — *Phthalidenindandion-(1,3)*, C₁₇H₈O₄ (VI.). I. in eiskaltem wss. KOH lösen, sofort ansäuern. Gelbliche Blättchen aus Eg., F. 235°, beständig gegen Säuren, von w. Alkalien weiter verändert. — Erwärmt man I. mit 2 Moll. 30%ig. KOH 24 Stdn. auf Wasserbad, so fällt beim Erkalten *Dinitromethankalium*, CH(NO₂)₂K, aus, Krystalle aus W., Explosionspunkt 204°. — *Dinitrocarbonsäureäthylester*, C₂₀H₁₄O₈N₂. I. mit 1 Mol. KOC₂H₅-Lsg. erwärmen, *K-Salz*, tiefrote Krystalle aus CH₃OH von der Zus. C₂₀H₁₃O₈N₂K + 2 CH₃OH, mit eiskalter verd. H₂SO₄ zerlegen. Farblose Krystalle aus Aceton-CH₃OH, F. 132°, aber schnell auf 124° sinkend. — *Methylester*, C₁₉H₁₂O₈N₂. Mit überschüssigem KOCH₃ oder auch mit methylalkoh. KOH u. CH₃J (Rohr, 100°, 4 Stdn.) über das *K-Salz*, C₁₉H₁₁O₈N₂K + 2 CH₃OH. Blättchen aus Aceton. Lsg. darin rot (aci-Nitroverbh.). — *Bromderiv.*, C₁₉H₁₁O₈N₂Br. Aus vorigem Salz mit Bromwasser unter Eiskühlung. Gelbliche kub. Krystalle aus A., F. 139°. — *Lactam* C₁₇H₉O₃N (VII., R = H). Aus I. u. k. 20%ig. NH₄OH. Haarfeine, gelblichweiße Nadeln aus Eg., F. 265°, beständig gegen Säuren u. k. Alkalien. Filtrat liefert mit konz. KOH *Dinitromethankalium*. — *NH₄-Salz des Dinitrocarbonsäureamids*, C₁₈H₁₄O₇N₄ (IV., R = H). Aus I. mit NH₃-Gas in trockenem Bzl. Rote Blättchen aus CH₃OH, Zers. bei 183°, unl. in Bzl., durch Spuren W. zers. Das mit äth. HCl erhaltliche freie Amid (weiße Flocken) ist sehr zersetzlich. — *Anilinsalz des Dinitrocarbonsäureanilids*, C₃₀H₂₂O₇N₄ (IV., R = C₆H₅). Aus I. mit k. Anilin, bis eine Probe in CH₃OH klar l. ist (48 Stdn.), Prod. mit Bzl. waschen. Rot, mikrokrystallin., unl. in Ä., Bzl. — *Freies Anilid*, C₂₄H₁₆O₇N₂. Mit äth. HCl. Farblose Krystalle aus Ä., Zers. bei 125—128°. — *Phenylamid* C₂₃H₁₅O₃N (VII., R = C₆H₅). Obiges Anilinsalz mit methylalkoh. HCl kurz erwärmen. Orangefarbige Krystalle, F. 234°, beständig gegen Säuren u. k. Alkalien. — *Phthaloylsäureindandion-(1,3)*, C₁₇H₁₀O₅ (V.). VII. (R = H) mit 15%ig. NaOH bis zur beendeten NH₃-Entw. erwärmen, tiefrote Lsg. mit verd. H₂SO₄ unter Eiskühlung fällen. Braune Krystalle mit 1 CH₃OH aus CH₃OH, F. 155—160°, wl. in W., l. in Bicarbonat. Mit alkoh. FeCl₃ rot. — *Cu-Salz*, C₃₄H₁₈O₁₀Cu. Mit CuCl₂ in absol. A. Grüne Krystalle mit 1 C₂H₅OH aus viel A., wl. — *Methylester*, C₁₈H₁₂O₆. Mit k. methylalkoh. HCl (mehrere Tage). Gelbliche Krystalle aus CH₃OH, F. 123°. Mit FeCl₃ rot. — *Phthaloylsäure-2-bromindandion-(1,3)*, C₁₇H₇O₆Br. Aus V. mit Br in k. Chlf. Krystalle aus Bzl.-Nitrobzl., wl., schnell zersetzlich unter Bldg. von Dibromindandion. — Wird die Lsg. von V. in NaHCO₃ bis zur Entfärbung mit Bromwasser versetzt (Kühlung), so entsteht glatt *2,2-Dibromindandion-(1,3)*, Blättchen aus A., F. 175—176°. — Durch Erwärmen mit Acetanhydrid wird V. in VI. übergeführt. (LIEBIGS Ann. 460. 278—88.) LB.

Louis F. Fieser, *Die Tautomerie von Oxychinonen*. (Vgl. C. 1927. I. 733.) Vom *Oxyaphthochinon* ist nur eine Form im festen Zustande bekannt; in seinen Lsgg.

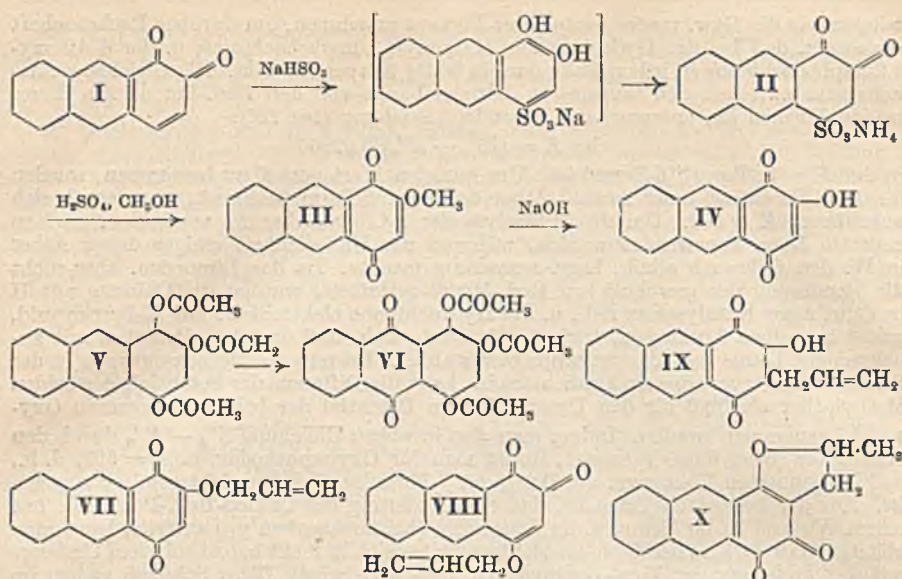
müssen wir die Ggw. zweier tautomerer Formen annehmen, um darüber Rechenschaft abzulegen, daß bei der Hydrolyse der 2-Alkoxy-1,4-naphthochinone u. der 4-Alkoxy-1,2-naphthochinone in jedem Falle nur ein fester Körper entsteht. Die Gleichgewichtskonstante zwischen den tautomerer Formen hängt von den Red.-Potentialen dieser beiden Formen ab, entsprechend folgender Gleichung (bei 25°):

$$\log K = (E_0^\beta - E_0^\alpha)/0,0296$$

in der $K = [\alpha\text{-Form}]/[\beta\text{-Form}]$ ist. Um nun den Wert von K zu bestimmen, wurden die Red.-Potentiale einer Anzahl Äther der α - u. β -Form bestimmt, u. es ergab sich angenähert $K = 502$. Um die Hydrolyse der *o*-Chinonäther zu vermeiden, mußten neutrale Lsgg. angewendet werden, während die Unlöslichkeit einiger dieser Äther in *W.* den Gebrauch alkoh. Lsgg. notwendig machte. Da das Lösungsm. aber nicht die Benutzung der gewöhnlichen Red.-Mittel gestattete, wurden die Chinone mit *H* in Ggw. eines Katalysators red., u. die Hydrochinone elektrometr. mit *K*-Ferricyanid, gelöst im selben Lösungsm., titriert. Es zeigte sich, daß das Red.-Potential mit zunehmender Länge der Alkoxygruppe etwas abfiel. Da nun die Methoxygruppe in der Struktur der Oxygruppe am ähnlichsten ist, kann die Differenz der Potentiale der beiden Methyläther als Maß für den Unterschied im Potential der beiden tautomerer Oxyverb. genommen werden. Indem man also in obiger Gleichung $E_0^\beta - E_0^\alpha$ durch den ermittelten Wert 0,080 *V* ersetzt, findet man für Oxynaphthochinon $K = 502$, d. h., daß im benutzten Lösungsm. nur 0,2% der β -Form im Gleichgewichtsgemisch zugegen ist. Aus der bekannten Tatsache, daß eine Änderung der Chinon-Red.-Potentiale mit einem Wechsel in der Temp. u. im Lösungsm. (bei konstantem p_H) auftritt, kann man ableiten, daß die Zus. des Gleichgewichtsgemisches sich in nicht berechenbarem Umfange mit der Änderung der Vers.-Bedingungen verändern wird. Diese Schlüsse stehen im Einklang mit den bekannten Eig. dieser Substanz. Um die Annahme zu prüfen, daß von den Tautomerer dasjenige vorherrschen wird, welches das kleinere Red.-Potential hat, wurden die Potentiale der beiden tautomerer Formen des *Naphthopurpurins* aus den Werten verwandter Verb. berechnet, u. es wurde gefunden, daß das wirkliche Potential des *Naphthopurpurins* gut mit dem Wert übereinstimmt, der für das Tautomere mit niedrigerem Potential gefunden wurde. Während *2,6-Dioxy-1,4-naphthochinon* elektrometr. mit $TiCl_3$ titriert werden konnte, mußten beim *Naphthopurpurin* u. *Naphthazarin* die Hydrochinonlsgg. durch katalyt. Hydrierung hergestellt u. mit einer Lsg. von Benzochinon titriert werden. Ähnliche Analysen der Ergebnisse von CLARKE bei *unsymm. Indophenolen* lieferten eine weitere Stütze für die gemachte Annahme. Zum gleichen Ergebnis führte die Best. der Red.-Potentiale einer Reihe von Verb. vom Typus des *Lapachols* u. mit einer Ausnahme stimmten die elektrochem. Resultate mit allen anderen bekannten Eig. dieser Substanzen überein. Doch sieht Vf. das *Iso- β -lapachol* im Gegensatz zu HOOKER als *p*-Chinon an. Bei Betrachtung der Änderung der tautomerer Gleichgewichtskonstante mit der p_H kommt der Vf. zu dem Schluß, daß das Verhältnis der Gleichgewichtskonstante des undissoziierten Tautomerer zur Konst. der vollständig ionisierten Verb. gleich dem Verhältnis der Dissoz.-Konst. der zwei Hydroxychinone ist.

Versuche. *4-(n-Propoxy)-1,2-naphthochinon*, $C_{13}H_{12}O_3$. Aus *n*-Propyljodid u. dem Ag-Salz des Oxynaphthochinons in Bzl. 10% des Salzes wurden in das Oxynaphthochinon verwandelt, während vom Rest 74% in den *o*-Chinonäther u. 13% in den *p*-Chinonäther übergangen. Orangegelbe Nadeln aus Lg. + Bzl., *F.* 116°. — *2-(n-Propoxy)-1,4-naphthochinon*, $C_{13}H_{12}O_3$. Aus der Oxyverb. u. *n*-Propylalkohol + *HCl*. Blaßgelbe Nadeln aus Lg., *F.* 91°. — *2-(γ -Methyl- β -butenyl)-3-methoxy-1,4-naphthochinon*. *F.* 53°. — *2-(γ -Phenyl- β -propenyl)-3-methoxy-1,4-naphthochinon*. *F.* 90,5°. — *2-Benzyl-3-methoxy-1,4-naphthochinon*, *F.* 83,5°. — *2-Diphenylmethyl-3-methoxy-1,4-naphthochinon*, *F.* 112,5°. — *Isonaphthazarindimethyläther*, $C_{12}H_{10}O_4$. Aus *Isonaphthazarin* (*F.* 282°) u. *Diazomethan* in Ä. Gelbe Nadeln aus Ä., *F.* 115°. — *Isonaphthazarinmonomethyläther*, $C_{11}H_8O_4$. Bei Einw. von Alkali auf vorst. Verb. Gelbe Nadeln aus Lg. + Bzl., *F.* 152°. Liefert ein l. Bisulfit-Additionsprod. — *1-Methyl-4,5-benzo-3,6-cumaranchinon*. Aus *Allyloxynaphthochinon* in Eg. u. *HBr*. *F.* 166—167° aus Lg. Beim Kochen mit verd. *NaOH* entsteht eine rote Lsg., die beim Ansäuern *2-(β -Oxypropyl)-3-oxyl-1,4-naphthochinon* liefert. (*Journ. Amer. chem. Soc.* 50. 439—65.) KIND.

Louis F. Fieser, *2-Oxy-1,4-anthrachinon*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. stellte die Verb. auf folgendem Wege dar:



Die Struktur von IV wurde durch Oxydation des Hydrochinontriacetats (V) mit Chromsäure sichergestellt. Das Prod. war ident. mit dem aus *Triacetylpurpurin* erhaltenen. IV bildet kein Bisulfid-Additionsprod. u. muß daher *p*-chinoid sein. Allylbromid reagiert mit dem Ag-Salz von IV unter Bldg. von 11% VII, 70% VIII u. 10% IX. Vf. bestimmte die normalen Red.-Potentiale der Verb. durch elektrometr. Titration mit TiCl_3 oder der katalyt. hergestellten Hydrochinonlsgg. mit oxydierenden Mitteln. Die Red.-Potentiale der α - u. β -Anthrachinone liegen 81—101 mv. niedriger als die der entsprechenden Naphthochinone, während α -Anthrachinon im Potential 246 mv. höher als 9,10-Anthrachinon liegt. Diese Tatsachen stimmen mit der Vorstellung überein, daß α -Anthrachinon mit dem α -Naphthochinon vergleichbar ist, daß aber sein Red.-Prod. mit 9,10-Anthrachinon verglichen werden muß.

Versuche. *1,2-Anthrachinon-4-sulfonsäure.* Aus 1,2-Anthrachinon u. Na-Bisulfit. *Na-Salz.* Krystallines Pulver. NH_4 -*Salz.* Aus dem Na-Salz u. NH_3 in W. Dunkelrote Prismen. Das Salz kann auch aus *Nitroso- β -anthrol* (in Form seines Na-Salzes) durch Einw. von Na-Bisulfit u. Oxydation der gebildeten *1-Amino-2-anthrol-4-sulfonsäure* mit HNO_3 erhalten werden. — *2-Oxy-1,4-anthrachinon*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3$. Aus β -Anthrachinon- NH_4 -sulfonat in Methanol u. konz. H_2SO_4 entsteht *2-Methoxy-1,4-anthrachinon*, das bei der Hydrolyse IV liefert. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 243° unter Zers. Kondensiert sich mit aromat. Aminen in Eg. unter Bldg. alkaliunl. Anilinochinone. *Na-Salz.* Orange Nadeln. *Ag-Salz.* Dunkelrotes Pulver. *Acetylderiv.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Gelbe Blättchen aus Bzl., F. 195°. — *1,2,4-Triacetoxyanthracen*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (V). Aus IV Na-Acetat, Zn u. Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln aus Lsg. + Bzl., F. 191°. Liefert in Eg. mit Chromsäure *Triacetylpurpurin* in gelben Nadeln vom F. 202—203°. — *4-Methoxy-1,2-anthrachinon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Entsteht neben der folgenden Verb. aus dem Ag-Salz vom IV u. Methyljodid in Bzl. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 198°. L. in Bisulfit. Liefert beim Kochen in Methylalkohol mit etwas konz. H_2SO_4 den *p*-Chinonäther. — *2-Methoxy-1,4-anthrachinon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Gelbe Nadeln aus Toluol, F. 217°. Unl. in Bisulfit. — *4-Alloxy-1,2-anthrachinon*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ (VIII). Entsteht neben VII u. IX aus dem Ag-Salz von IV u. Allylbromid, Abtrennen des *o*-Chinonäthers mit Bisulfitlsg. u. Entfernen des C-Alkylderiv. mit Ammoniak. Ausbeute 70% *o*-Chinonäther, 11% *p*-Chinonäther, 10% C-Alkylderiv. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 173°. — *2-Alloxy-1,4-anthrachinon* (VII). Hellgelbe Blättchen aus Bzl. + Lg., F. 139°. — *2-Allyl-3-oxy-1,4-anthrachinon* (IX). Gelbe Nadeln aus Eg., F. 215°. Entsteht auch aus VIII beim Erhitzen. — *1-Methyl-5,6-(β - β -naphtho)-3,4-cumaranchinon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (X). Aus Allyloxyanthrachinon u. H_2SO_4 . Orangerote Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 186—187°. Liefert beim Erwärmen mit verd. Alkali *2-(β -Oxypropyl)-3-oxy-1,4-anthrachinon* in

gelben Nadeln vom F. 211—212°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 465—74. Bryn Mawr [Penn.], Coll.)

Mary L. Sherrill, Florence L. Schaeffer und Elizabeth P. Shoyer, Die Isomerie des Phenylphthalimids und eine Untersuchung der Nitro- und Chlorderivate. Die beiden someren Phthalimide, die symm. u. asymm. Form (s. nebenst. Formeln), unterscheiden sich so wenig in ihren physikal. u. chem. Eig., daß ihre Trennung u. Identifizierung schwierig ist. Daher sind auch die in der Literatur mitgeteilten Untersuchungsergebnisse widersprechend. Die Vff. wiederholten eine Reihe der in der Literatur angegebenen Verss. Es

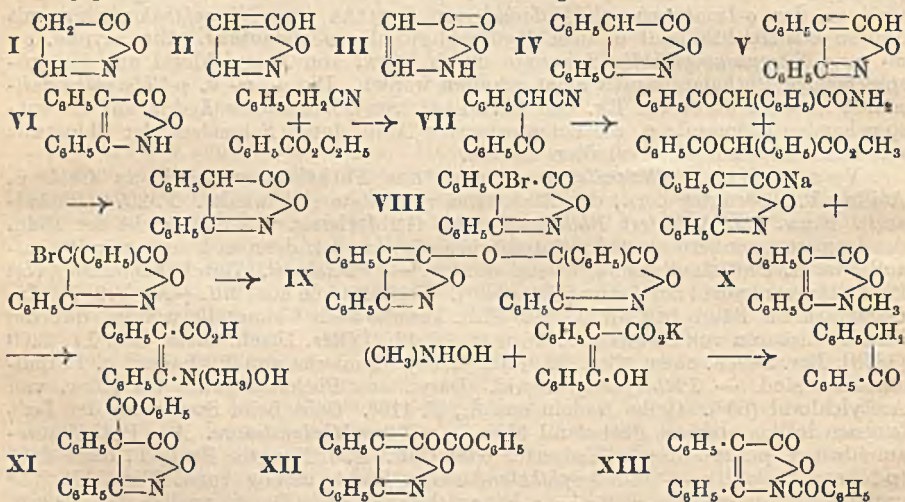


ergab sich, daß das *Phthalphenylisomid* von VAN DER MEULEN (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 15. 282 [1896]) das wahre Isomere des *Phthalanils* ist. Das *Isophthalanil* von KUHARA u. FUKUI (Journ. Amer.chem. Soc. 26. 454 [1901]), das sie als α -Phenylphthalimid bezeichneten, ist ein Gemisch von *Phthaldiphenyldiamid* u. *Phthalanil*. Das β, α -*Phenylphthalimid* (F. 83—84°) von KUHARA ergab sich als Gemisch von *Phthalphenylisomid* u. *Phthalanilsäure* u. das α -*Phenylphthalimid* (F. 125°) desselben Autors als Gemisch des *Isomids* u. des *n-Phenylphthalimids*. Das *p-Isonitrophenylphthalimid* von KUHARA u. von DOBREFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 940 [1895]) ist *p-Nitrophthalanilsäure*, das *m-Nitrophenylphthalimid* ein Gemisch von *m-Nitrophenylphthalimid* u. *m-Nitrophenylphthalimid* u. das *o-Isonitrophenylphthalimid* von KUHARA ist *o-Nitrophthalanilsäure* mit Spuren *o-Nitrophthalanil* u. dem Hydrochlorid des *o-Nitranilins*. Ein asymm. *o*-, *m*- u. *p-Nitrophenylphthalimid* konnte durch Einw. von Acetylchlorid auf die entsprechenden Phthalanilsäuren nicht erhalten werden. Die *o*-, *m*- u. *p-Chlorphthalanilsäuren* konnten durch die Rk. von Chlf.-Lsgg. von *Phthalsäureanhydrid* auf die entsprechenden Chloranile u. die entsprechenden Anile durch Schmelzen der Chloranile mit *Phthalsäureanhydrid* erhalten werden.

Versuche. Phthalanilsäure. Darst. aus *Phthalsäureanhydrid* in Chlf. u. Anilin. F. 169° unter Zers., der Rückstand verfestigte sich wieder. F. 207° (*Phthalanil*). Einw. von A. liefert *Phthalanil* unter Gelbfärbung, was aber nicht der Bldg. des Isomeren, sondern einer Oxydation zuzuschreiben ist, denn es konnte nur *Phthalanilsäure* u. *Phthalanil* nachgewiesen werden. — *Phthalanil*. Durch Schmelzen von *Phthalsäureanhydrid* mit Anilin (250—260°). Weiße Nadeln aus Chlf. + A., F. 207°. Im Gegensatz zur Säure in Chlf. l. Mit Chlf. konnte auch festgestellt werden, daß die *Phthalanilsäuren* von GABRIEL u. THORPE (F. 192°) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 2260 [1878], Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1262 [1893]) Gemische von *Phthalanil* u. *Phthalanilsäure* sind. — *Phthalphenylisomid*. Darst. aus *Phthalanilsäure* bei Einw. von Acetylchlorid (60°). Gelbe Nadeln aus Ä., F. 116°. Geht beim Stehen an der Luft langsam in das normale *Phthalanil* über. — *p-Nitrophthalanilsäure*. Aus *Phthalsäureanhydrid* u. *p-Nitranilin* in Essigester oder Chlf. F. 192° unter Zers., F. dann 260° (*p-Nitrophthalanil*). — *m-Nitrophthalanilsäure*. Darst. analog vorst. Verb. F. 202° unter Zers., dann 240—242°. — *o-Nitrophthalanilsäure*. Darst. analog der *p*-Verb. Gelbe Nadeln. F. 149—151°. — *p-Nitrophenylphthalimid*. Darst. durch Schmelzen von *Phthalsäureanhydrid* mit *p-Nitranilin*. F. 262—264°. — *m-Nitrophenylphthalimid*. Darst. analog vorst. Verb. F. 242—244°. — *o-Nitrophenylphthalimid*. F. 202—203°. — *p-Chlorphthalanilsäure*. Weiße Nadeln, F. 187,5°. — *m-Chlorphthalanilsäure*. Weiße Krystalle, F. 183—184° unter Zers. — *o-Chlorphthalanilsäure*. Weiße Nadeln, F. 147 bis 148°. — *p-Chlorphenylphthalimid*. Weiße Nadeln, F. 192°. — *m-Chlorphenylphthalimid*. Krystalle aus Ä., F. 157° unter Zers. — *o-Chlorphenylphthalimid*. Weiße Nadeln, aus Ä., F. 132—140°. — *p-Chlorphenylphthalimid*. Aus *p-Chloranilin* u. *Phthalylchlorid*, F. 233°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 474—85. South Hadley [Mass.].)

E. P. Kohler und A. H. Blatt, Diphenylisoxazolone. Ein Beitrag zur Tautomerie der Isoxazolone. (Vgl. C. 1924. II. 1197.) Früher war gezeigt worden, daß *Diphenylisoxazolone* in 2 Modifikationen besteht, einer gewöhnlichen, die von BECKMANN u. PAUL (LIEBIGS Ann. 266. 20 [1891]) beschrieben wurde, u. einer unbeständigen, mit niedrigerem F., die saurer ist u. unmittelbar ein Cu-Deriv. gibt, wenn die Lsg. in Ä. mit wss. Cu-Acetat geschüttelt wird. Wenn diese Annahme richtig ist, so wäre diese Verb. das einzige *Isoxazolonderiv.*, vielleicht die einzige heterocycl. Verb., von der desmotrope Modifikationen isoliert werden können. Da es den Vff. aber nicht gelang, eine Probe herzustellen, die kein Cu-Deriv. gibt, so schien der Schluß zweifelhaft. Die verschiedenen Verff., mittels deren Alkyl- u. Arylisoxazolone hergestellt wurden,

lassen über die Natur der C-Kette u. die Stellung der KW-Reste keinen Zweifel; unsicher ist nur die Stellung eines H-Atoms. Verschiedene Isoxazolonderivv. entsprechen 3 tautomeren Formen der Stammsubstanz (I, II, III). Dem würden für die 3 möglichen Diphenylisoxazolone die Formeln IV, V u. VI entsprechen. Vff. titrierten nun die Lsgg. der Substanz mit Brom nach der Methode von KURT H. MEYER, prüften das Verh. der Verb. selbst u. der Acyl- u. Arylderivv. gegen Ozon u. bestimmten sowohl die Menge des entwickelten Gases, als den Reagensverbrauch, wenn die Verb. mit Methyl-MgJ reagiert. Die Bromtitration zeigte deutlich, daß die Lsgg. des Diphenylisoxazolons wenigstens 2 Formen enthalten. Alkoh. Lsgg. gaben Bromwerte, die 90% der „Enol“-Modifikation entsprachen. Da diese Lsgg. stark sauer sind, so geben sie mit FeCl₃ Farbenrk. u. mit Cu-Salzen Cu-Derivv. Diese Enolmodifikation muß V entsprechen. Außerdem müssen die Lsgg. 10% einer oder beider noch möglichen Modifikationen enthalten. Um dies zu entscheiden, unterwarfen die Vff. die Lsgg. der Wrkg. von Ozon. Hierbei sollte VI ein Ozonid geben, IV u. V nicht. Es ergab sich, daß das Isoxazon von Ozon sehr langsam angegriffen wurde, aber es entstand weder ein Ozonid noch ein normales Zers.-Prod. der Ozonide. In der Lsg. muß also die Form IV neben V zugegen sein. Die Bromtitration lieferte außerdem den Beweis, daß das feste Isoxazon nicht die Enolmodifikation ist. Je frischer die Lsg., desto weniger Enol ist zugegen, u. so muß die feste Verb. als V vorliegen.

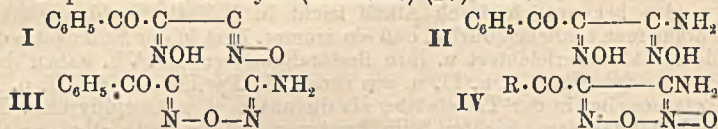


Phenylbenzoylacetonitril (VII). Darst. durch Kondensation von *Benzylcyanid* mit *Äthylbenzoat* in Ä. u. Ggw. von Na-Amid. Bei Einw. von Methylalkohol u. HCl liefert es ein Gemisch des entsprechenden *Amids* u. des *Esters*, das beim Kochen in methylalkoh. Lsg. mit Hydroxylaminhydrochlorid in das *3,4-Diphenylisoxazon* übergeht. F. 159° unter Zers. aus Bzl. Gegen Alkalien, Säuren, Hydroxylamin, Phenylhydrazin u. Zn + HCl sehr beständig. *Cu-Salz*, C₁₅H₁₀ONOCuOCOCH₃. Beim Schütteln einer Lsg. des Isoxazolons in Ä. mit wss. Cu-Acetat. *MgBr₂-Salz* aus dem Isoxazon u. Äthyl-MgBr oder -MgJ. — *4-Brom-3,4-diphenylisoxazon* (VIII). Aus dem Isoxazon in CCl₄ u. Brom oder bei Einw. von Brom auf das Mg-Deriv. in Ä. F. 72° aus Methanol. Wird von Ozon nicht angegriffen u. ist unl. in Alkalien, wird aber beim Erhitzen mit methylalkoh. KOH zerstört. — *4-Chlor-3,4-diphenylisoxazon*, C₁₅H₁₀O₂NCl. Aus dem Isoxazon in Chlf. u. PCl₅. F. 77–78°. — *Äther*, C₃₀H₂₀O₄N₂ (IX). Bldg. bei der Oxydation des Isoxazolons mit salpetriger Säure oder Salpetersäure oder aus dem Na-Salz in Na₂CO₃-Lsg. u. KMnO₄ oder aus dem Na-Salz u. dem Bromderiv. des Isoxazolons in Ä. F. 154–156°. — *N-Methyl-3,4-diphenylisoxazon* (X). Aus dem Isoxazon in Na-Methylat u. Methyljodid. Nadeln aus Ä. + Pac., F. 92°. Wird beim Erhitzen mit konz. HJ (110–115°) nicht angegriffen; unl. in wss. Alkali. Liefert beim Kochen mit konz. methylalkoh. KOH *Desoxybenzoin* u. *Benzoessäure*. Bei Einw. von Ozon in CCl₄, Zers. des Ozonids mit W. u. Behandeln des Rk.-Prod. mit Phenylhydrazin ergab sich das *Phenylhydrazon der Benzoylameisensäure*. — *N-Benzyl-3,4-diphenyl-*

isoxazolone, $C_{22}H_{17}O_2N$. F. 123°. — *Benzoat*, $C_{20}H_{15}O_3N$ (XI oder XII). Durch Benzoylieren des Isoxazolons in Pyridin oder nach SCHOTTEN-BAUMANN. Nadeln aus A. oder Ä., F. 138—139°. Liefert kein Ozonid, daher XIII ausgeschlossen. — *Athylcarbonat*, $C_{18}H_{15}O_4N$. Aus dem Na-Salz des Isoxazolons in absol. Ä. u. Chlorkohlensäure. F. 109 bis 110°. Liefert bei der Hydrolyse mit Basen das Isoxazolone zurück. Verhält sich gegen Ozon wie das Benzoat. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 504—15. Cambridge Mass.)

KINDSCHER.

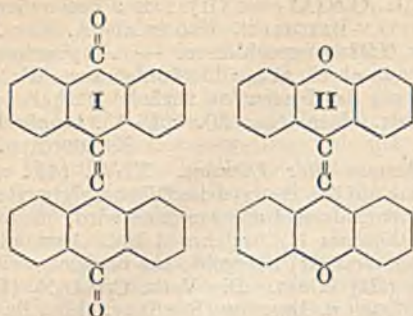
G. Ponzio und C. Cerrina, *Untersuchungen über Dioxime*. XLVI. (45. vgl. C. 1928. I. 494.) Bei der Einw. von Ammoniak auf das Peroxyd des Dibenzoylgyloxims, für das nach C. 1927. I. 2992 u. l. c. die Furoxanformel angenommen wird, entsteht das *Oxyd des Nitrils der Benzoyloximinoessigsäure* (I), welches 1 Mol. Ammoniak addiert u. in die α -Form des *Benzoylaminoglyoxims* (II) übergeht, aus der sich weiter unter H_2O -Abspaltung *Benzoylaminofurazan* (III) bildet. Die Verb. $C_9H_7O_2N_3$ (III) vom F. 135° ist also nicht, wie BOESEKEN, ROSS u. LENNEP (Rec.Trav. chim. Pays-Bas 31. 200 [1912]) annahmen, 3-Benzoyl-5-aminoazoxim. — Die *Acylaminoglyoxime* (vgl. II) existieren in 2 Formen, von denen die vom höheren F. durch Erwärmen derjenigen vom niedrigeren F. entstehen. Durch Dehydrieren in saurer Lsg. gehen sie in die entsprechenden Peroxyde (Furoxane) (IV) über.



Versuche. α -Benzoylaminoglyoxim, $C_9H_9O_3 \cdot N_3 \cdot H_2O$ (II). Durch Eintragen von Peroxyd des Dibenzoylgyloxims (Dibenzoylfuroxan) in 6-n. NH_4OH unter Kühlung. Nach 24 Stdn. abfiltrieren von ausgeschiedenem Benzamid, ansäuern der gelbbraunen Lsg. mit verd. H_2SO_4 u. Zusatz einer gesätt. Lsg. von Na-Acetat. Durch Umlösen in verd. H_2SO_4 oder NH_4OH u. Ausfällen mit Na-Acetat bzw. Essigsäure strohgelbe Plättchen vom F. 127°. Weinrote Färbung mit $FeCl_3$, Grünfärbung beim Erwärmen. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Ansäuern mit Essigsäure u. Versetzen mit Cu-Acetat die *Cu-Salze* des 3-Benzoyl-5-hydroxyazoxims u. der Benzoylmetazonsäure ab (vgl. C. 1927. I. 2987). *Ag-Salz*, $C_9H_9O_3 \cdot N_3 \cdot Ag$, gelbe Nadeln, die gegen 130° explodieren. — *Dibenzoylderiv.*, $C_{22}H_{17}O_5N_3$, Nadelchen aus A., F. 158—159°. — β -Benzoylaminoglyoxim, $C_9H_9O_3 \cdot N_3$. Aus der α -Verb. mit 15%ig. Essigsäure unter Erwärmen. Abscheidung von wenig Benzoylaminofurazan durch Versetzen mit verd. $NaOH$. Aus dem alkal. Filtrat mit verd. Essigsäure Prismen, F. 187°. Reinigung wie bei der α -Verb. Rotbraune Färbung mit $FeCl_3$. Gelbfärbung beim Lösen in Alkalien (α -Verb. farblos). — *Dibenzoylderiv.*, $C_{22}H_{17}O_5N_3$, Nadelchen aus A., F. 198°. — *Peroxyd* des Benzoylaminoglyoxims (Benzoylaminofuroxan), $C_6H_5 \cdot CO(C_2N_2O_2)NH_2$. Durch Dehydrieren des α -Benzoylaminoglyoxims mit Halogenen oder $KMnO_4$. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 145°. — *Benzoylaminofurazan*, $C_9H_7O_2N_3$ (III). 1. Aus voriger Verb. in Eg.-Lsg. u. in Eg. + HCl gel. Zinnchlorür beim Verdünnen mit W. 2. Aus α -Benzoylaminoglyoxim u. Essigsäureanhydrid in der Kälte. 3. Durch Erwärmen von α - oder β -Benzoylaminoglyoxim in 2-n. NH_4OH . Nadeln vom F. 135°, mit W.-Dampf flüchtig. — *Benzoylderiv.*, $C_{16}H_{11}O_3N_3$. Aus A. Nadeln, F. 139—140°. — α -*p*-Tolylaminoglyoxim, $CH_3C_6H_4CO \cdot C(:NOH)C(:NOH) \cdot NH_2 \cdot H_2O$. Aus dem Peroxyd des *p*-Tolylglyoxims u. 6-n. NH_4OH unter Kühlung. Strohgelbe Plättchen vom F. 114°, weinrote Färbung mit $FeCl_3$. — β -*p*-Tolylaminoglyoxim, $C_{10}H_{11}O_3N_3$. Durch längeres Erwärmen voriger Verb. auf dem W.-Bade mit 15%ig. Essigsäure. Als Nebenprod. entstandenes *p*-Tolylaminofurazan wird durch Behandeln des Rk.-Prod. mit verd. $NaOH$, in der es unl. ist, abgetrennt. Verd. CH_3COOH fällt Prismen, vom F. 188° aus A. — *Peroxyd* des *p*-Tolylaminoglyoxims (*p*-Tolylaminofuroxan), $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO(C_2N_2O_2)NH_2$. Aus in 10%ig. H_2SO_4 gel. α -*p*-Tolylaminoglyoxim u. der äquivalenten Menge Bromwasser. Gelbe Nadeln aus A., F. 145°. — *p*-Tolylaminofurazan, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO(C_2N_2O) \cdot NH_2$. Aus α -*p*-Tolylaminoglyoxim beim Erwärmen in 2-n. NH_4OH auf dem W.-Bade. Aus Bzl. Nadeln vom F. 165°. — *p*-Anisylaminofurazan, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO(C_2N_2O)NH_2$, F. 144°. (Gazz. chim. Ital. 58. 26—35. Turin, Univ.)

BENCKSER.

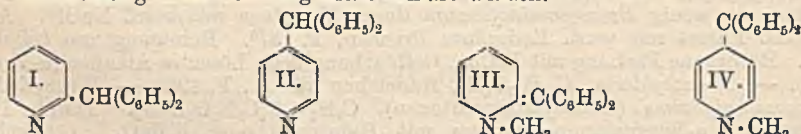
A. Schönberg und O. Schütz, *Über das Verhalten des Dixanthylens in der Wärme*. Das durch Ersatz der beiden Carbonyle des *Bianthrone* (I) durch 2 O-Atome ent-



aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 478—79. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) FIEDLER.

A. Tschitschibabin und **S. Benewolenskaja**, *Tautomerie in der Pyridinreihe: Diphenylpyridylmethane und einige ihrer Derivate*. Die Jodmethylate des α - u. γ -Benzylpyridins werden bekanntlich durch Alkali leicht in N-Methylpyridonmethide übergeführt, woraus man schließen durfte, daß ein arom. Rest in der Seitenkette die Bldg. von Pyridonmethiden erleichtert u. ihre Beständigkeit erhöht. Vff. haben daraufhin die *Diphenylpyridylmethane* I. u. II. u. aus ihnen die *Pyridonmethide* III. u. IV. dargestellt. Letztere sind in der Tat stabiler als die aus α - u. γ -Benzylpyridin. In k. W. lösen sie sich nur langsam, leichter beim Erwärmen zu den stark alkal. reagierenden

Ammoniumbasen $(C_6H_5)_2CH \cdot C_5H_4N < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ OH \end{smallmatrix}$. Das Gleichgewicht zwischen diesen u. den Pyridonmethiden ist hier also stark zugunsten der letzteren verschoben. — Im Verlauf der Darst. der Zwischenprodd. wurden einige Besonderheiten festgestellt. Das bisher stets fl. erhaltene *Phenyl- α -pyridylketon* erstarrte bei einem erneuten Vers. nach der Dest. zu Prismen von F. 50°. Von nun ab kristallisierte die Verb. meist freiwillig. — Für das schon 1906 dargestellte *Diphenyl- γ -pyridylcarbinol* wurde damals F. 203° gefunden, u. eine noch vorhandene Probe wies noch den gleichen F. auf. Das neuerdings dargestellte Präparat zeigte dagegen stets F. 235°. Misch-F. zwischen 203 u. 220°. Beide lieferten auch Red.-Prodd. von gleicher Zus., aber verschiedenen FF. Die Erscheinung kann vorläufig nicht erklärt werden.

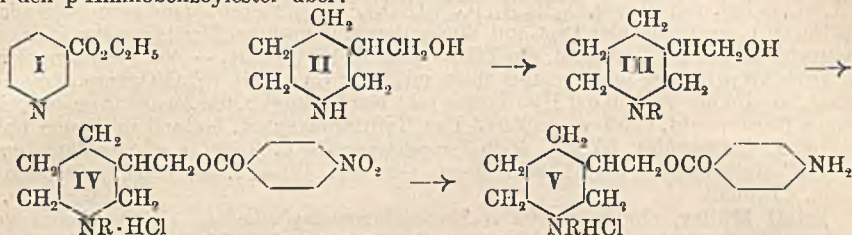


Versuche. *Diphenyl- α -pyridylcarbinol*, $C_{18}H_{15}ON$. Aus Phenyl- α -pyridylketon u. C_6H_5MgBr in A., mit verd. HCl zerlegen, saure Lsg. mit NH_4OH fällen. Nadelchen aus A., F. 105°. H_2SO_4 -Lsg. tiefrot. *Chloroplatinat*, $(C_{18}H_{16}ON)_2PtCl_6 + 2H_2O$, orangefelbe Blättchen aus W., Schwärzung ohne F. *Pikrat*, $C_{24}H_{18}O_8N_4$, Blättchen aus A., F. 173° (Zers.). — *Jodmethylat*, $C_{19}H_{16}NJ$. Im Rohr bei 100°. Körniges Pulver aus A., blättrige Nadeln aus W., F. 222—224°. — *N-Methyl- α -pyridondiphenylmethid*, $C_{19}H_{17}N$ (III.). Aus vorigem in W. oder A. mit starker Lauge. Bei langsamem Kristallisieren dunkelviolette Nadeln, F. 147°. Zers. sich an der Luft allmählich. Die roten Lsgg. entfärben sich beim Schütteln mit W., röten sich aber auf Zusatz von Lauge wieder. Beim Verdampfen mit HJ bleibt obiges Jodmethylat zurück. — *Diphenyl- γ -pyridylcarbinol*, $C_{18}H_{15}ON$. Aus Phenyl- γ -pyridylketon wie oben. Prismen aus Essigester, F. 235°. H_2SO_4 -Lsg. tiefrot. Ist ebenso wie das alte Präparat von F. 203° beständig gegen Luft-O in A. u. $KMnO_4$ in Bzl. *Chloroplatinat*, $(C_{18}H_{16}ON)_2PtCl_6$, orangefarbige Nadeln aus W., F. 203°. *Pikrat*, Nadelchen aus Bzl., F. 101—103° unter Gasentw. (Krystallbzl.?). — *Diphenyl- γ -pyridylmethan*, $C_{18}H_{15}N$ (II.). Wie oben. Nadeln aus wss. A., F. 125°. *Chloroplatinat*, $(C_{18}H_{16}N)_2PtCl_6$, goldgelbe Schüppchen

aus W., F. 201° nach Schwärzung. *Pikrat*, $C_{24}H_{18}O_2N_4$, krystallin. aus A., F. 172°. — Das aus dem Carbinol von F. 203° erhaltene II. bildet Nadelchen aus wss. A., F. 111 bis 112°. — *Jodmethylat*, $C_{19}H_{18}NJ$. Aus der Base 125° wie oben. Gelbe Kryställchen aus A. + Ä., fast farblose Nadeln aus W., F. 159—161°. — *N-Methyl- γ -pyridon-diphenylmethid*, $C_{19}H_{17}N$ (IV.). Aus vorigem in A. mit KOH. Gelbe Nadeln aus A. unter Zusatz von wenig KOH, F. 113°, sonst wie III. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 547—55.)

LINDENBAUM.

L. T. Sandborn und C. S. Marvel, *Lokalanästhetika, die sich vom β -Piperidylcarbinol ableiten*. Vff. erhielten das Carbinol (II) durch Red. von I u. führten es durch Alkylieren, darauffolgende Behandlung mit p-Nitrobenzoylchlorid u. Red. des Prod. in den p-Aminobenzoyl ester über:

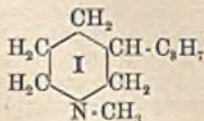


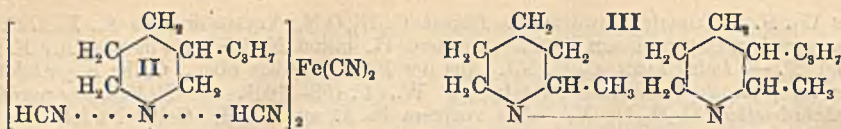
Eine 0,1%/ig. Lsg. der Hydrochloride der Aminester wurde für die pharmakol. Prüfung verwendet. Die Toxizität wurde durch intravenöse Injektion an Kaninchen u. die anästhet. Wrkg. durch Anwendung auf die Hornhaut dieser Tiere geprüft.

Versuche. *β -Piperidylcarbinol* (II). Darst. durch Red. von *Nicotinsäure-äthylester* (I) in A. mit Na. Ausbeute 40—43%. Viscosos Öl, Kp._{3,5} 106—107°, $d_{20}^4 = 1,0263$, $n_D^{20} = 1,4964$. — *N-Methyl- β -piperidylcarbinol*. Darst. dieser u. der folgenden Verb., aus II (0,2 Mol.) in Bzl. u. 0,1 Mol. Alkylbromid oder Jodid. Die Verb. III wurden in die p-Nitrobenzoate übergeführt u. diese mit H in Ggw. eines Pt-Pt-Oxyd-Katalysators reduziert: *N-Methylverb.*: Kp.₇ 110—112°, $d_{20}^4 = 1,0125$, $n_D^{20} = 1,4988$; *p-Nitrobenzoat-Hydrochlorid*, $C_{14}H_{19}O_2N_2Cl$, F. 187—190° korr. *p-Aminobenzooat-Hydrochlorid*, F. 174—177°, korr. — *N-Äthyl- β -piperidylcarbinol*, Kp._{6,5} 110—111°, $d_{20}^4 = 0,9904$; $n_D^{20} = 1,4911$; *p-Nitrobenzoat-Hydrochlorid*, F. 194—195°, korr. *p-Aminobenzooat-Hydrochlorid*, $C_{15}H_{23}O_2N_2Cl$, F. 188—190°, korr. — *N-Isopropyl- β -piperidylcarbinol*, Kp._{3,5} 93—94°, $d_{20}^4 = 0,9881$, $n_D^{20} = 1,4916$. *p-Nitrobenzoat-Hydrochlorid*, F. 196—200°, korr. *p-Aminobenzooat-Hydrochlorid*, F. 235,5—237,5°, korr. — *N-n-Butyl- β -piperidylcarbinol*, Kp.₄ 100—102°, $d_{20}^4 = 0,9484$, $n_D^{20} = 1,4838$; *p-Nitrobenzoat-Hydrochlorid*, F. 197—198°, korr. *p-Aminobenzooat-Hydrochlorid*, F. 205—207°. — *N-Allyl- β -piperidylcarbinol*, Kp.₇ 110—111°, $d_{20}^4 = 0,9873$, $n_D^{20} = 1,4982$. *p-Nitrobenzoat-Hydrochlorid*, F. 186—187,5°. Die Aminobenzooat-Hydrochloride haben relativ geringe Toxizität u. starke lokalanästhet. Wrkg. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 563—67. Urbana [Ill.]. Univ.)

KINDSCHER.

W. Ssadikow und A. Michailow, *Über die Nebenprodukte bei der Druckhydrierung des Pyridins*. Bei der Druckhydrierung des Pyridins in Ggw. von 20%/ig. Os-Asbest (vgl. C. 1927. I. 98) erhielten Vff. 2 Nebenprodd. mit den Kpp. 195—200 bzw. 295 bis 300°. Die Unters. der Fraktion vom Kp. 195—200° ergab für letztere das spezif. Gew. 0,8415; das Mol.-Gew., kryoskop. bestimmt, betrug 151; die Analyse ergab auf die Formel $C_8H_{12}N$ stimmende Werte. Vff. vermuten daher in diesem Prod. *N-Methyl- β -propylpiperidin* (I). Mit dieser Auffassung stimmt die Tatsache überein, daß die Verb. mit Ferrocyanalkalium in saurer Lsg. unter Bldg. eines bläulich gefärbten, in W. unl. Körpers reagiert, da Prodd. dieser Art nur bei Ggw. von tertiärem N erhalten werden. Die Analyse des erhaltenen Prod. stimmt jedoch besser mit der Formel $(C_8H_{17}N)_2$, $H_4Fe(CN)_6$ als mit $(C_9H_{19}N)_2$, $H_4Fe(CN)_6$ überein. Es wäre demnach anzunehmen, daß aus dem N-Methyl- β -coniin zunächst N- β' -Coniyl- β -coniin entsteht, welches dann mit Ferrocyanalkalium unter Bldg. des *Komplexsalzes* II reagiert. Dieses liefert ein wasserunl. *Pikrat* vom F. 106—107°. Beim Eindampfen der Verb. $C_8H_{12}N$ mit überschüssiger HCl entsteht das *Hydrochlorid* $C_8H_{17}N$, HCl. Sll. in W. unter teilweiser Zers. F. 200°. *Jodmethylat* von der wahrscheinlichen Zus. $(C_9H_{19}N)_2$, CH_3J , F. 81°. — Die Unters. der Fraktion vom F. 295—300° ergab für diese das spezif. Gewicht 0,9088. Das Mol.-Gew., kryoskop.

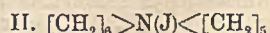
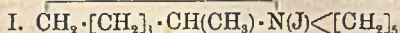




bestimmt, betrug 232. Die Analyse ergab auf $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2$, stimmende Zahlen. Vff. bezeichnen daher diese Substanz als α, α' -Dimethyl- β -propyl- N, N' -dipiperidyl (III). Die Verb. ist II. in Ä., A. u. Bzl., unl. in W. Das Vorhandensein von tertiären N-Atomen wird auch hier durch Bldg. einer Ferrocyanidverb. bestätigt. Mit CH_3J entsteht eine Additionsverb. vom F. 269—270°. Das Hydrochlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2$, 2 HCl vom F. 258°, ist in W. u. A. wl., in Bzl. unl. Pikrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2$, $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}]_2$, F. 186°. Gibt beim Behandeln mit NaOH u. nachfolgender Dest. mit Wasserdampf in geringer Menge ein Prod., dessen Hydrochlorid bei 157° schm. u. ein Pikrat vom F. 191° liefert. — Verwendet man bei der Druck-Hydrierung des Pyridins einen mit 20% Os u. mit 1% CeO_2 imprägnierten Asbest, so wird der Verlauf der Hydrierung sehr beschleunigt u. die Ausbeute an alkaloidartigen Nebenprod. stark vergrößert. Das Hydrierungsprod. bestand in diesem Falle aus: 34,60% Piperidin, 55,80% Methylpropylpiperidin u. 9,10% α, α' -Dimethyl- β -propyl- N, N' -dipiperidyl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 421—27. Leningrad, Staatsinst. f. ang. Chemie.) BEREND.

Adolf Müller, Oxydation des *N*-Benzoylhexamethylenimins. (Mitbearbeitet von **Herbert Clostermeyer**.) (Vgl. MÜLLER u. SAUERWALD, C. 1928. I. 1293.) Mit Rücksicht auf die im nachst. Ref. beschriebenen Unterss. war es erwünscht, die Konst. des Hexamethylenimins unzweifelhaft sicher zu stellen. Dies geschah durch Oxydation seines *N*-Benzoylderiv. Dieses wurde in W. bei 50° unter Rühren langsam mit KMnO_4 -Lsg. versetzt, derart, daß neuer Zusatz immer erst nach eingetretener Entfärbung erfolgte. Filtrat ausgeäthert, mit HCl gefällt. Erhalten die bekannte ϵ -Benzamino-*n*-capronsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Krystalle aus W., F. 80—81° (korr.), zl. in Essigester, wl. in W., Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 568—69.) LINDENBAUM.

Adolf Müller und **Erich Rölz**, Über die Einwirkung von 1,6-Dijod-*n*-hexan auf Amine. Nach v. BRAUN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 2853) soll 1,6-Dijod-*n*-hexan mit Aminen neben den Derivv. des 1,6-Diamino-*n*-hexans keine Derivv. des Hexamethylenimins, sondern unter Ringverengerung Derivv. des α -Pipicolins liefern. So soll mit $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$ u. bei nachfolgender Addition von CH_3J ein *N, N*-Dimethyl- α -pipercoliniumjodid vom F. 255° entstehen, für welches Salz jedoch MÜLLER u. SAUERWALD (C. 1927. II. 2664) F. 320—321° festgestellt haben. Da ferner dieselben Autoren (l. c. u. C. 1928. I. 1293) für *N, N*-Dimethylhexamethyleniminiumjodid F. 256 bzw. 265° (korr.) gefunden haben, so war Identität letzteren Jodids mit dem v. BRAUNschen wahrscheinlich u. hat sich bei Wiederholung der v. BRAUNschen Verss. in der Tat als zutreffend erwiesen. Auch die entsprechenden Chloroplatinate sind ident., während das des *N, N*-Dimethyl- α -pipercoliniums von ihnen verschieden ist. Die F.-Angaben v. BRAUN sind teilweise unkorrekt. 1,6-Dijodhexan reagiert also mit $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$ n. unter Bldg. von *N*-Methylhexamethylenimin. — Desgleichen führt die Kondensation von 1,6-Dijodhexan mit Piperidin nicht, wie v. BRAUN annimmt, zum Jodid I., sondern zum Jodid II., denn dasselbe kann auch aus Hexamethylenimin u. 1,5-Dijod-*n*-pentan dargestellt werden. Das aus α -Pipicolin dargestellte echte Jodid I. ist von II. deutlich verschieden. — Der Widerstand gegen die Bldg. des Siebenringes zeigt sich nur in der geringen Ausbeute, nicht in einer Ringverengerung.



Versuche. Verbesserte Darst. des 1,6-Dijod-*n*-hexans aus Hexandiol-(1,6) (l. c.) mit J u. P (erst kühlen, später 3 Stdn. Wasserbad). Kp.₁₀ 141—142°. — *N, N*-Dimethylhexamethyleniminiumjodid, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{J}$. Zunächst nach v. BRAUN. Abdest. Ä. u. Gesamtdestillat (36—189°) mit HCl ausschütteln, sauren Extrakt verdampfen, benzoylieren, mit W.-Dampf dest., Destillat mit HJ verdampfen, in CH_3OH mit CH_3J u. KOH behandeln, eindampfen, mit 40—50%ig. KOH digerieren. Krystalle aus absol. Ä., F. 265° (korr.). — Chloroplatinat, $(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N})_2\text{PtCl}_6$. Voriges mit AgCl in das Chlorid überführen usw. F. 233° (korr., Zers.). — *N, N*-Dimethyl- α -pipercoliniumchloroplatinat, $(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N})_2\text{PtCl}_6$. Analog aus dem Jodid. Orangefarbige Krystalle aus verd. Ä., Schwärzung bei ca. 240°, F. 245—246° (korr., Zers.), leichter l. in W. als voriges. — Hexamethylenpiperidiniumjodid, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{J}$ (II.). 1. Dijodhexan mit 4 Moll. Piperidin in Ä. + wenig W. kochen, nach Zusatz von KOH mit W.-Dampf dest., Rückstand ausäthern, verdampfen,

mit absol. A. aufnehmen, Filtrat mit Ä. fällen, Nd. mit konz. KOH behandeln. 2. Aus Hexamethylenimin u. 1,5-Dijod-n-pentan in Ä., am folgenden Tag KOH zusetzen, mit W.-Dampf dest., Rückstand verdampfen, mit KOH behandeln. Aus absol. A., F. 273° (korr.). *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{22}N)_2PtCl_6$, orangefarbig, krystallin., Schwärzung bei ca. 235°, F. 240—241° (korr., Zers.). — α -*Methylpentamethylenpiperidiniumjodid*, $C_{11}H_{22}NJ$ (I.). Aus α -Pipicolin u. 1,5-Dijod-n-pentan. Ausbeute sehr gering. Krystalle aus A., F. 268° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 570—74. Wien, Univ.) LINDENBAUM.

T. Shimidzu, *Über die Einwirkung von Bromcyan auf Chinaalkaloide*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 940.) Die früheren Unters. wurden auf Chinidin u. Cinchonidin ausgedehnt. — *Bromcyanchinidin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 2BrCN$. Wie l. c. in Chlf. Nadelchen, Zers. bei 118°, l. in W. u. A. Wss. Lsg. gibt erst nach Zusatz von HCl Thalleiochinrk. — *Py- α -Oxychinidincyanid*, $C_{21}H_{25}O_3N_3$. Lsg. des vorigen in sehr verd. HCl mit NH_4OH versetzen. Amorph, F. 162°, l. in Ä., Chlf. *Hydrochlorid*, Nadelchen, Zers. bei 213—214°. *Chloroplatinat*, $(C_{21}H_{27}O_3N_3)_2PtCl_6 \cdot H_2O$, gelbe Blättchen ohne F. — *Chinidinbromidhydrobromid*, $C_{20}H_{24}ON_2 \cdot Br_2$. Aus Bromcyanchinidin mit sd. absol. A. Nadelchen, Zers. bei 205°. — *Bromcyaninchonidin*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot BrCN$. Darst. in A. bei 0°, nach einer Stde. Ä. zugeben. F. 107—108°. — *Py- α -Oxycinchonidincyanid*, $C_{20}H_{23}O_2N_3$, Zers. bei 160 bis 162°. Wahrscheinlich ident. mit dem „Cyancinchonidin“ von ROTHMANN u. HILCKEN (C. 1927. I. 1528). Hydrochlorid Nadelchen, Chloroplatinat bräunliches Pulver. — *Cinchonidinbromidhydrobromid*, $C_{19}H_{22}N_2Br_2$, Nadelchen, Zers. bei 220°. (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 12—13.) LINDENBAUM.

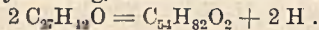
The Svedberg und N. B. Lewis, *Die Molekulargewichte des Phykoerythrins und Phykocyan*. Vif. bestimmt die Mol.-Geww. dieser Verbb. mittels der Zentrifugalsedimentations-Gleichgewichte u. der Sedimentationsgeschwindigkeits-Methoden in verdünnten Pufferlsgg., unter Benutzung verschiedener η_{sp} u. Proteinkonz. u. unter Verwendung sichtbaren langwelligen u. kurzwelligen ultravioletten Lichts. Für Phykoerythrin wurde ein Mol.-Gew. von $208\,000 \pm 8000$, für Phykocyan ein solches von $106\,000 \pm 5000$ gefunden. Bei einer Probe von Phykoerythrin, die 17 Jahre alt war, wurde gefunden, daß sie aus Moll. vom Mol.-Gew. 208 000 u. zu etwa 30% aus Moll. von $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{8}$ dieser Gewichte bestand, die durch Umkrystallisieren nicht getrennt werden konnten. Da die beiden untersuchten Verbb. die gleiche elementare Zus. haben, so kann man vermuten, daß das Phykoerythrinmol. eine Art Aggregation von 2 Phykocyanmoll. ist. Vergleicht man die Mol.-Geww. dieser beiden Verbb. mit denen des früher untersuchten (C. 1926. I. 2721) Eieralbumins (34500 ± 1000) u. Hämoglobins (68500), so kann man zu dem Schluß kommen, daß die Mol.-Geww. Multiple des Mol.-Gew. des Eieralbumins sind. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 525—36. Upsala, Schweden, Univ.) KINDSCHER.

A. Windaus und J. Brunken, *Über die photochemische Oxydation des Ergosterins*. (Vgl. WINDAUS u. HESS, C. 1927. I. 2921, ferner ROSENHEIM u. WEBSTER, C. 1927. II. 1165.) Durch Zusatz von Sensibilisatoren (fluorescierende Farbstoffe wie Eosin usw.) gelingt es, *Ergosterin* auch für sichtbares Licht zu aktivieren. Läßt man gleichzeitig O einwirken, so entsteht ein krystallisiertes *Peroxyd*, welches ein *Acetyl-deriv.* liefert. Letzteres ist auch durch Photooxydation des *Ergosterylacetats* erhältlich. Bei der Red. mit Na u. A. wird der Peroxyd-O wieder abgespalten u. das zunächst gebildete Ergosterin sodann langsam zu *Dihydroergosterin* reduziert, welches auch bei gleicher Red. des Ergosterins erhalten wird. — Andere Sterine werden photochem. nicht verändert. Bemerkenswert ist auch, daß Ergosterinperoxyd mit $AsCl_3$ u. $SbCl_3$ Farbrkk. zeigt, wie sie für Vitamin A charakterist. sind. Es besitzt weder bestrahlt noch unbestrahlt eine antixeropthalm. oder antirachit. Wrkg., jedoch ist das aus ihm zurückgewonnene Ergosterin wieder aktivierbar, ein Zeichen, daß dieses selbst u. nicht eine Verunreinigung das antirachit. Provitamin darstellt. Dihydroergosterin ist physiolog. unwirksam.

Versuche. *Ergosterinperoxyd*, $C_{27}H_{42}O_3$. Lsg. von 4 g Ergosterin in 1200 ccm A. mit 6 mg Eosin versetzen, bei 60° in geeignetem App. (vgl. Original) elektr. belichten, dabei langsam O durchleiten, bis eine Probe nicht mehr mit Digitonin reagiert (ca. 3 Stdn.). O-Absorption kommt nach Aufnahme von 1 O₂ fast zum Stillstand. Man kann auch in lose bedeckten, flachen Glasschalen dem Sonnenlicht aussetzen. Nach Einengen im Vakuum Prismen aus A. oder Aceton, F. 178°, zl. in Ä., swl. in Paec., sehr unbeständig gegen Säuren, beständig gegen alkoh. KOH. $[\alpha]_D^{19} = -35,7^\circ$ in Chlf. Scheidet aus KJ in Eg. J ab. Wird bei 180—185° kaum verändert, ist aber nicht unzers. destillierbar. Farbrkk.: Mit $AsCl_3$ in Chlf. grünblau, tiefblau, violett; mit

SbCl₃ braunviolett; mit SnCl₄ weinrot; mit konz. H₂SO₄ tiefrot. — *Digitonid*, amorphe Flocken aus A., ll. in h. A., Pyridin, unl. in W. $[\alpha]_D^{15} = -38^\circ$ in Pyridin. — *Acetyl-deriv.*, C₂₉H₄₄O₄. 1. Aus dem Peroxyd mit sd. Acetanhydrid. 2. Durch Sonnenbelichtung von Ergosterylacetat (+ Eosin) wie oben. Blättchen aus Aceton, A., Essigester, F. 202°. $[\alpha]_D^{15} = -17,6^\circ$ in Chlf. Gibt ebenfalls obige Farbrkk. Wird von sd. alkoh. KOH zum Peroxyd verseift. — *Dihydroergosterin*, C₂₇H₄₄O. Aus Ergosterin-peroxyd oder Ergosterin mit Na in absol. A. bis zur konstanten Drehung. Entfernung der letzten Spuren Ergosterin durch Behandeln mit Blutkohle in A. oder starkes Belichten in A. (+ Eosin). Aus A. mit Krystallwasser, F. 173—174°, ll. in Aceton, A., Chlf. $[\alpha]_D^{16} = -19$ bis -20° in Chlf. Mit AsCl₃ u. SbCl₃ keine Farbrkk. Mit H₂SO₄ in Chlf. gelb, dann orange. — *Acetylderiv.*, C₂₉H₄₆O₂, Blättchen aus A. oder Essigester, F. 180—181°. $[\alpha]_D^{16} = -20^\circ$ in Chlf. Wird von sd. alkoh. KOH glatt verseift. — *γ-Ergostylacetat* (vgl. REINDEL, WALTER u. RAUCH, C. 1927. I. 1483). Aus vorigem durch Hydrieren in Eg. (+ Pt) bei 70°. Aus Ä.-A., F. 143—144°, $[\alpha]_D^{15} = +5,98^\circ$ in Chlf. Der daraus mit alkoh. KOH erhaltene Alkohol zeigte F. 141°, $[\alpha]_D^{16} = +15,3^\circ$ in Chlf. (LIEBIGS Ann. 460. 225—35.) LINDENBAUM.

A. Windaus und P. Borgeaud, *Über die photochemische Dehydrierung des Ergosterins*. Belichtet man *Ergosterin* unter Ausschluß von Luft, sonst wie im vorst. Ref. beschrieben, so erfolgt Dehydrierung, wahrscheinlich nach der Gleichung:



Der H wird vom zugesetzten Farbstoff aufgenommen. Das swl. Prod., in welchem 2 OH nachweisbar sind, wird *Ergopinakon* genannt. Wahrscheinlich wird Ergosterin zuerst zu Ergostenon dehydriert, welches sich mit unverändertem Ergosterin vereinigt. — Bei der Dest. zerfällt Ergopinakon. Gefaßt wurden nur 25% eines Alkohols der wahrscheinlichen Formel C₂₇H₄₂O, aber verschieden von Ergosterin u. Isoergosterin (dieses vgl. REINDEL, zitiert im vorst. Ref.), daher als *Neoergosterin* bezeichnet. — Ergopinakon u. Neoergosterin sind antirachit. unwirksam.

Versuche. *Ergopinakon*, C₅₄H₈₂O₂. Lsg. von je 0,5 g Ergosterin u. Erythrosin in 300 ccm luftfreiem A. 2 Tage an der Sonne belichten. Farbstoff völlig ausgebleicht, 0,4 g Prod. ausgeschieden. Ergosterylacetat liefert auffallenderweise dasselbe Prod. Nadeln aus sd. Bzl., Chlf. oder Pyridin + A., F. 202—203° (Zers.), fast unl. in A., Ä., Aceton. $[\alpha]_D^{16} = -209^\circ$ in Pyridin. Gibt LIEBERMANN-BURCHARDSche Rk. Bei der SALKOWSKischen Rk. Chlf. farblos, H₂SO₄ orange. — *Neoergosterin*, C₂₇H₄₂O (vielleicht auch C₂₇H₄₀O). Durch Dest. des vorigen unter 0,1 mm, Luftbad von 210°. Prismen aus A., F. 151—152°. Das *Acetat*, Nadeln aus Aceton, lufttrocken F. 116—117°, vakuumtrocken F. 122—123°, entsteht auch mit schlechter Ausbeute aus Ergopinakon mit Zinkstaub in sd. Eg. (12 Std.). (LIEBIGS Ann. 460. 235—39. Göttingen, Univ.) LB.

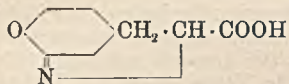
E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

E. Glimm und W. Sommer, *Beitrag zur Reinigung der Malzamylyase*. Malzamylyase aus „Diastase Merck“ ist an Kaolin, Zinnsäure u. Tonerde adsorbierbar. Dabei lassen die sauren Kolloide anscheinend einen für die Beständigkeit des Ferments notwendigen Schutz- u. Begleitstoff zurück, so daß die Elutionen infolge der im Adsorbat erfolgenden Enzymzerstörung erheblich weniger Amylyase enthalten. Aus den Tonerdeadsorbaten war die Amylyase durch sekundäres Phosphat ohne Verlust eluierbar. Die Adsorption an gallertiges Zinkphosphat gelang nur unter Zusatz von etwa 20% A., der dem Gel als Schutzstoff dient. Beim Verrühren mit W. geht das Zinkphosphat in den kristallinen Zustand über, während die Amylyase wieder in Lsg. geht. Es gelang nicht, auf diese Weise größere Mengen Diastase zu verarbeiten, da das Absaugen des Zinkphosphats bei den erforderlichen großen Fl.-Mengen zu viel Zeit in Anspruch nahm, so daß das Zinkphosphat bereits während des Absaugens kristallin wurde. — Amylyase ist auch nach Verzuckerung von Stärke aus dem Maltosekomplex restlos adsorbierbar u. wieder eluierbar. — Nach längerem Erhitzen auf 50° bleibt die noch nicht geschädigte Amylyase adsorbierbar, ist jedoch nicht mehr zu eluieren. Die Adsorption tritt in diesem Falle an einer akt., ungeschützten Gruppe des Ferments selbst ein u. führt zu dessen Inaktivierung. — Bei 8-tägiger *Autolyse* in einer verschlossenen Flasche hat die trübe u. übelriechend gewordene Diastaselsg. noch ihre volle Aktivität behalten. In unverschlossenen Gefäßen verlieren Diastaselsgg. dagegen ihre Aktivität sehr schnell

infolge der zersetzenden Tätigkeit hereingefallener Bakterien. Nach 3-tägiger Autolyse unter Toluol bei 40°, wobei $pH = 5$ nicht überschritten wird, lassen sich die durch Autolyse abgetrennten Begleitstoffe mittels Tierkohle entfernen. Es gelang so, den Amylasewert auf das 12—30-fache des Ausgangspräparats zu steigern. Das reinste Präparat (Amylasewert = 5,8) zeigte nicht mehr die Rk. von MOLISCH u. nur eine ganz schwache Ninhydrink. Beim Eindampfen derartiger Lsgg. im Vakuum ließ sich in einem Falle die Amylase in Form von weißen Blättchen gewinnen. (Biochem. Ztschr. 188. 290—325. Danzig, Techn. Hochsch.) HESSE.

Henry Stanley Raper, *Die Tyrosinase-Tyrosinreaktion. V. Herstellung von l-3,4-Dioxyphenylalanin aus Tyrosin.* (IV. vgl. C. 1926. I. 2803.) Bei der Einw. von Tyrosinase (aus Mehlwürmern [Tenebrio molitor]) auf l-Tyrosin in Lsg. ließ sich l-3,4-Dioxyphenylalanin isolieren, wodurch die Behauptung von MC CANCE widerlegt wurde, daß bei der Tyrosinasereaktion keine o-Dioxyverb. entstehen. Das Prod. wurde nach dem Entfärben der roten Lsg., welche zunächst bei der Rk. entsteht, aus dieser durch Stehenlassen im Vakuum, durch Kochen oder Stehenlassen bei gewöhnlicher Temp. in Ggw. von SO_2 gewonnen. Die aus W. in Prismen oder Nadeln kristallisierende reine Substanz hat F. 279° (Zers.). Ihr chem. Verh. u. F. sind ident. mit dem des natürlichen Prod. aus der Saubohne (Vicia faba). Die Ausbeute überstieg 3% des oxydierten Tyrosins nicht. Vermutlich entsteht das 3,4-Dioxyphenylalanin als erstes Prod. bei der Rk. Tyrosinase-Tyrosin u. geht bei weiterer Oxydation in den für die Rk. charakterist. roten Stoff über, für den man die nebenstehende Strukturformel vorschlägt. In Ggw. von wenig 3,4-Dioxy-



phenylalanin steigert sich die Geschwindigkeit der Tyrosinoxidation, was die Anschauungen von ONSLOW über den Mechanismus der Tyrosinasewrkg. stützt. (Biochemical Journ. 20 [1926]. 735—42. Manchester, Univ.) BARZ.

Henry Stanley Raper, *Die Tyrosinase-Tyrosinreaktion. VI. Bildung von 5,6-Dioxyindol und 5,6-Dioxyindol-2-carbonsäure aus Tyrosin. Die Vorläufer des Melanins.* (V. vgl. vorst. Ref.) Wird die durch Einw. von Tyrosinase (aus Mehlwürmern [Tenebrio molitor]) auf eine Lsg. von Tyrosin in W. erhaltene rote Lsg. durch Einw. von Vakuum oder von SO_2 entfärbt, in CO_2 -Atmosphäre eingengt u. der Rückstand im H-Strom mit Dimethylsulfat methyliert, so lassen sich aus dem Methylierungsprod. eine schwach bas. u. eine saure Verb. isolieren. Bei Anwendung von Vakuum bildet die bas., bei Anwendung von SO_2 die saure Verb. das Hauptprod. — Die bas. Verb. ist 5,6-Dimethoxyindol, F. 154—155° (aus A.); gibt mit p-Dimethylaminobenzaldehyd u. HCl in A. Violettfärbung, die auf Zusatz von $NaNO_2$ in karminrot übergeht; mit Nitroprussid-Na u. NaOH violett, auf Essigsäure blau, mit Glyoxylsäure u. konz. H_2SO_4 rot. — In der sauren Verb. liegt 5,6-Dimethoxyindol-2-carbonsäure vor, Prismen aus Aceton + Bzl., F. 202—203° (Zers.); beim längeren Erhitzen auf den F. entsteht 5,6-Dimethoxyindol. — 5,6-Dimethoxyindol entsteht auch bei der Einw. von Tyrosinase auf 3,4-Dioxyphenylalanin, welches bei der Bldg. von Melanin aus Tyrosin als Zwischenprod. anzunehmen ist. — Die in der V. Mitt. aufgestellte Formel für den roten Farbstoff aus Tyrosin ist sehr unwahrscheinlich geworden; es ist vielmehr anzunehmen, daß das 5,6-Chinon der Indol-2-carbonsäure vorliegt, woraus durch SO_2 5,6-Dioxyindol-2-carbonsäure entsteht; ohne SO_2 verläuft die Red. langsamer, so daß die daneben erfolgende CO_2 -Abspaltung merklichen Umfang annimmt u. zu reichlicher Bldg. von 5,6-Dioxyindol führt. — Ob das Melanin aus Tyrosin mit dem in Pigmentzellen vorkommenden ident. ist, ist noch nicht als bewiesen anzusehen. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 89—96. Manchester, Univ.) OSTERTAG.

H. S. Raper, *Die Einwirkung von Tyrosinase auf Tyrosin. Zusammenfassende Darst. der Ergebnisse des Vfs.* (vgl. vorst. Ref. u. C. 1927. I. 2910). (Fermentforsch. 9. 206—13. Manchester, Univ.) HESSE.

K. Nishikawa, *Zur Kenntnis der Takadiastase.* Das Wirkungsoptimum der in der Takadiastase enthaltenen Amylase liegt für Stärkespaltung bis zum Achroodextrin (Methode WOHLGEMUTH) bei pH 6,2—7,2. Das Optimum der Gelatinespaltung wird bei pH 7,7—8,3, das Optimum der Fibrinspaltung bei pH 8,2—8,6 das Optimum der Labwrkg. bei pH 5,2—6,7 gefunden. — Fibrinflocken adsorbieren Amylase, Trypsin, Lipase sowie Lab. Die Fermente können durch n./100- bzw. n./1000-HCl sowie durch 1%ig. Stärkelsg. aus dem Adsorbat gelöst werden; in der abgebauten Stärkelsg. fanden sich neben der Amylase auch Trypsin u. Lipase. — 10 Min. langes Erhitzen der Taka-

diastaselsg. auf 65° schädigt die Amylase u. das Trypsin sehr stark. Die Schädigung wird durch Ggw. von NaCl, KCl sowie Ba- u. Mg-Salze verstärkt. Anorganische u. organ. Ca-Salze wirken schützend. — Metallisches Fe, Ni, Co, Cu sind ohne Einfluß auf die Amylase, Zn schädigt. Trypsin wird durch Zn u. Cu sowie in geringem Maße durch Fe geschädigt. Amylase u. Trypsin werden durch Sublimat inaktiviert u. durch NaCN wieder reaktiviert. — In der Takadiastase findet sich eine *Phenoloxydase*, die nur 2-fach hydroxylierte Benzolderivate (*Brenzcatechin*, *Dioxyphenylalanin*) zu oxydieren vermag u. gegen Tyrosin wirkungslos ist. — Takadiastase vermag *Fibrinogen* in Fibrin umzuwandeln. Dieser Vorgang wird aufgefaßt als ein physikal. Prozeß, der dadurch bedingt ist, daß das negativ geladene Ion in der Takadiastase das positiv geladene Fibrinogen zur Entladung bringt. Die negative Ladung der Takadiastase wird bewiesen durch ihr Verh. gegenüber positiven u. negativen Metall- u. Farbstoff-solen. (Biochem. Ztschr. 188. 386—404. Berlin, RUD. VIRCHOW-Krankenh.) HESSE.

J. Goldberg, *Über Netzfermente*. Im großen Netz des Hundes wurden *proteolyt. Fermente* nachgewiesen u. zwar in Autolyseversuchen u. an der Spaltung von Fibrin u. Wittepepton. Weiterhin konnte eine *Lipase* u. eine sehr schwach wirkende *Amylase* festgestellt werden. (Biochem. Ztschr. 188. 475—80. Leningrad, Inst. f. Experimental-medicin.) HESSE.

E₂ Pflanzenchemie.

Gabriel Bertrand und **M. Rosenblatt**, *Über das allgemeine Vorkommen von Natrium bei den Pflanzen*. (Vgl. C. 1928. I. 80.) Wie schon früher betont, werden bei Anwendung genügend genauer Methoden — Tripelacetat des Uranyls mit Mg u. Na — in allen Pflanzen merkbare Mengen Na gefunden. Die Menge sowie das Verhältnis K/Na sind in einer Tabelle zusammengestellt mit Einschluß der früheren Ergebnisse. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 200—02.) KLEMM.

G. Griebel, *Über das Vorkommen von Stärke in Haselnüssen*. Beschreibung u. Zeichnung des Vork. der Stärke in *Erdnuß*, *Haselnuß* (nur in etwa 10% aller Proben) u. *Anacardiensamen*. Das Keimblattgewebe der Erdnuß kann auch an der Tüpfelung erkannt werden. *Paranuß* enthält keine Stärke. (Ztschr. Untere. Lebensmittel 54 [1927]. 477—81. Berlin, Staatl. Nahrungsmitteluntersuchungsanstalt.) GROSZFELD.

Kazuo Tsukunaga, *Blausäure in Mohrhirse (Sorghum)*. Während die Destillate von grünen Reisstengeln, Maisblättern u. grüner italien. Hirse keine HCN-Rk. geben, enthält das Destillat der Blätter der *Mohrhirse* HCN, u. zwar sowohl in freier oder leicht abspaltbarer als auch in komplexer Form. Die Menge der ersteren Form ist größer in jungen, am Wachstum gehinderten Pflanzen u. nimmt mit Wachstum oder Reife der Pflanze ab. Der Gesamtgeh. an HCN nimmt mit dem Wachstum zu, mit der Reife ab. In der Trockensubstanz der Blätter nimmt der Geh. mit Wachstum oder Reife ab. Beim Trocknen der Blätter sinkt der Geh. — Der HCN-Geh. in Kaoliangblättern beträgt 0,0358—0,1066% der Trockensubstanz. Kafir u. Sudangras enthalten weniger HCN als Kaoliang u. Zuckerrohr. (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 14.) LB.

Y. Vclmar und **A. Jermstad**, *Über die absolute Essenz des Muskatsalbeis*. Die *Essenz von Salvia sclarea L.* ist ein sehr harter, graugelber, angenehm riechender, schwach saurer Honig, l. außer in W. D. 0,9826, $n_D^{20} = 1,5038$, E. 35—36°, $[\alpha]_D^{18} = +4,120$ in A., SZ. 4,81, VZ. 49,30, nach Acetylierung 81,60, EZ. 44,49, AZ. 36,65. Verliert auf Wasserbad 26,2% flüchtige Prodd. Enthält außer wenig freien Säuren nur KW-stoffe, Alkohole u. Ester. Charakterist. ist der hohe Geh. an einer krystallisierten Substanz. Die freien Säuren bestehen hauptsächlich aus *Essigsäure* u. Spuren einer ebenfalls flüchtigen ungesätt. Säure. 100 g der von den Säuren befreiten Essenz wurden unter 12—13 mm fraktioniert. Erhalten: 1. 21,8 g zwischen 80 u. 105°. Weiter zerlegt in: 0,5 g Ester $C_7H_{12}O_2$ einer ungesätt. Säure; 15—16 g Gemisch von ca. 80% *Linalylacetat* u. 20% *Linalool*; 2—3 g einer Substanz von den Eigg. des *Cedrens*, Kp.₂₅ 131—138°, D.¹⁵ 0,9123, $n_D^{20} = 1,5122$, $[\alpha]_D^{15} = -40,10$. — 2. Dicken Rückstand. Daraus durch mehrfaches Krystallisieren aus PaC. 42,2 g einer noch unreinen krystallisierten Substanz, welche Vff. *Sclareol* nennen. Die Mutterlaugenprodd. lieferten durch Fraktionieren unter 13—14 mm: 1,8 g von 160—164°, viscos, gelbe, nach Terpentin riechende Fl.; 28 g von 200—220°, dicke Fl., nach weiterer Rektifizierung Kp.₁ 169—178°, D.¹⁵ 0,9841, $n_D^{20} = 1,5138$, $M_D = 67,89$, $[\alpha]_D^{20} = +24,47$. Stimmt auf $C_{16}H_{26}O$ u. ist wohl ein *Sesquiterpenalkohol*. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 517—19.) LINDENBAUM.

Th. Bokorny, *Zur Kenntnis des kolloiden Eiweißinhaltes der lebenden Pflanzenzelle*. Vff. weist darauf hin, wie weit verbreitet im Zellinhalt kolloid gelöster aktiver,

nicht organisierter Proteinstoff als Reservestoff ist. Am Beispiel der Stengel von *Rosa centifolia* gibt Vf. eine deutliche Darst. der durch verd. Kaffein, wie auch durch andere bas. Stoffe hervorgerufenen Ballung oder Aggregation (Wasserausstoßung), außerdem noch am Weiderich u. Rhododendron. Bei Droseraceen wurde von CH. DARWIN auch mechan. Aggregation beobachtet, die Vf. infolge der Wesensgleichheit des Reserveproteins mit dem Protoplasma für allgemein möglich hält. Bei Zusatz von W. tritt der Zustand vor der Aggregation wieder ein. (Kolloid-Ztschr. 44. 166—73. München.)

WURSTER.

J. Dekker, *Die neueren chemischen Untersuchungen über die Anthocyane*. Zusammenfassung der Ergebnisse aus den neueren chem. Unterss. über die *Anthocyane* u. Angabe der Literatur. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 65—73. Haag.) L. JOSEPHY.

Louis Lewin, *Über eine aus Banisteria Caapi extrahierte berauschende Substanz, das Banisterin*. Durch Extraktion des Holzes dieser in Südamerika wild oder kultiviert wachsenden Liane bereiten die Eingeborenen ein berauschendes Getränk. Das wirksame Prinzip, *Banisterin*, läßt sich leicht kristallisiert erhalten. Es bildet Prismen von der Zus. $C_{13}H_{12}ON_2$, F. 256—257°. *Hydrochlorid*, F. 264° (Zers.), löst sich in konz. H_2SO_4 mit grüner, bald verschwindender Fluorescenz. Nach MERCK soll das Alkaloid mit Harmin aus *Peganum harmala* ident. sein, jedoch sprechen die physiolog. Eigg. dagegen. Es bewirkt bei Tieren starke Erregung u. Vermehrung der Reflexe, besonders Zittern. Hunde gebärden sich wie tollwütig. Bei Menschen rufen 0,02—0,07 g (injiziert) Wärmegefühl u. allgemeine Mattigkeit hervor. Eine an Hemiplegie leidende Frau empfand erhebliche Erleichterung. Die Pulsschläge werden herabgesetzt. Besonders wirksam ist Banisterin gegen die sogen. Gehirngrippe, indem die Muskelstarre vermindert wird. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 469—71.) LINDENBAUM.

Y. Murayama und **J. Takata**, *Über die Bestandteile der Rinde von Phellodendron amurense Rupr.* I. (Vgl. MURAYAMA u. SHINOZAKI, C. 1926. II. 2731.) Für *Tetrahydroberberin* fanden Vf. nach öfteren Umkrystallisieren aus A.-Chlf. F. 167°. — Beim Stehen des Ä.-Extraktes genannter Rinde scheiden sich 0,3% eines Prod. aus, welches aus A.-Chlf. Prismen von F. 229—230° u. der Zus. $C_{27}H_{35}O_7 + 6 H_2O$ oder $C_{28}H_{35}O_7 + 6 H_2O$ bildet, ll. in Chlf., Eg., vl. in A., Ä., unl. in W. Gibt in Acetanhydrid mit konz. H_2SO_4 blaue Färbung. Liefert kein Acetylderiv., aber ein *Semicarbazon*, F. 224—225°, u. *Oxim*, F. 275°. Die Verb. wird „*Obakunon*“ genannt. — Aus der äth. Mutterlauge wurde ein zähfl. Wachs von D. 0,9824, SZ. 59, VZ. 182, JZ. 48 isoliert. Liefert mit alkoh. KOH ein *Phyosterin*, $C_{26}H_{44}O + H_2O$ oder $C_{27}H_{46}O + H_2O$, von F. 142°. $[\alpha]_D^{10} = -28,86^\circ$; *Acetylderiv.*, F. 135—137°. Ferner wurden *Palmitin-* u. *Linolsäure* gefunden. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 146—47.) LINDENBAUM.

E., Tierchemie.

Georg Bischoff, *Zur Kenntnis der in der Milch vorhandenen Phosphatide*. Das vom Vf. aus Milch isolierte *Lecithin* besaß alle wesentlichen Eigg. dieses Prod. Der P-Gehalt war etwas zu niedrig, der N-Gehalt etwas zu hoch. Etwa $\frac{1}{7}$ des N erwies sich als Amino-N. Neben dem *Lecithin* wurde ein *Rohcephalin* erhalten, dessen Gesamt-N zu etwa $\frac{1}{3}$ aus Amino-N bestand. Die in der Milch gefundenen Phosphatidmengen sind kleiner als die bisher (vgl. HESS u. HELMAN, C. 1925. II. 2064) aus dem ätherlöslichen P errechneten. Aus der Butter wurden nur geringe Mengen von in Ä. l., in Aceton unl. Phosphatiden abgetrennt, die mit $CdCl_2$ eine Fällung gaben. Die Menge stimmte ungefähr mit den Befunden von GIES u. GREENWALD (Journ. biol. Chemistry 21 [1915]) überein. Bei der Butterbereitung gehen nur Spuren von Phosphatiden in die Butter über, während die Hauptmenge in der Buttermilch zurückbleibt. Zur *Isolierung der Phosphatide aus Milch* werden 500 g Trockenmilch $\frac{1}{2}$ Stde. mit 2 l A. gekocht, das Filtrat 12 Stdn. bei 0° stehen gelassen, von der abgeschiedenen Buttersubstanz abfiltriert, im CO_2 -Strom auf 200 ccm konz. u. 12 Stdn. stehen gelassen. Durch Dekantieren u. Filtrieren erhält man Butterfett, Öl u. klaren Extrakt. Die 500 g Trockenmilch werden noch 5-mal in gleicher Weise extrahiert. Durch Verarbeitung von 10 kg Trockenmilch = 80 l frische Milch werden 2 kg Butterfett u. 750 g Butteröl erhalten. Man extrahiert diese 10-mal mit je 1 l bzw. $\frac{1}{2}$ l A. u. vereinigt die Auszüge mit dem übrigen alkoh. Extrakt. Dieser wird im CO_2 -Strom eingedampft, mit Ä. aufgenommen, eingedampft u. der Rückstand in ein alkohollösliches Rohlecithin u. ein alkoholunl. Rohcephalin zerlegt. Durch Ausfällen der äth. Lsg. mit Aceton erhält man 15 g Rohlecithin u. 7 g Rohcephalin. Die Reinigung des *Lecithins* erfolgt durch wiederholte Fällung der äth. Lsg. mit Aceton, sowie durch Fällen

der wss. Emulsion mit Aceton. (Ztschr. physiol. Chem. 173. 227—32. Greifswald, Univ.)

GUGGENHEIM.

G. Martino, *Verschiedener Gehalt der quergestreiften Muskeln an „Phosphagen“ bei schneller und langsamer Kontraktion* (C. 1927. II. 954). „Phosphagen“ wird ein sehr labiles, organ. Phosphat bezeichnet, das in saurer Lsg. sehr rasch hydrolysiert wird u. anorgan. Phosphat liefert, das nach EMBDEN oder BRIGGS bestimmt werden kann. Dadurch unterscheidet es sich vom „Lactacidogen“ EMBDENS, das sehr resistent gegen Säurehydrolyse ist. Die Muskeln, die zu sehr rascher Kontraktion befähigt sind, haben nach den angestellten Verss. einen deutlich erhöhten Geh. an „Phosphagen“, während die anorgan. Phosphate abgenommen haben. Langsam sich kontrahierende Muskeln zeigen das Gegenteil. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. 7. 79—82. Messina, Univ.)

OTT.

A. A. Hymans van den Bergh, *Über Porphyrin im Munde*. Im Munde, auf Zunge, Zahnfleisch u. Zähnen ist Porphyrin nachweisbar (durch Fluorescenzprobe), das eventuell durch Mikroben gebildet wird. (Lancet 214. 281—82. Utrecht, Pathol. Inst.)

SIEGEL.

Jolán Valer, *Über den verschiedenen Schwefelgehalt der Hämoglobine verschiedenen Ursprungs*. An verschiedenen, mehrfach umkrystallisierten Hämoglobinpräparaten von je mehreren Individuen von Rind, Pferd, Katze u. Hund wurde Fe u. S bestimmt. Dabei ergab sich, daß das Verhältnis Fe: S nicht immer konstant ist. Fe ist stets 0,33%. Das Katzenhämoglobin enthält auf ein Fe 5 S, das Rinderhämoglobin auf ein Fe 3 S, das Pferdehämoglobin auf ein Fe 3 S u. auf 2 Fe 5 S. Beim Hundehämoglobin ist die Beziehung inkonstant. Es wird daraus geschlossen, daß die Eiweißkomponente der einzelnen Hämoglobine verschieden ist u. beim Hunde eine ganze Reihe verschiedener Eiweißkomponenten vorhanden ist. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 444—55. Budapest, Physiol. chem. Inst.)

MEIER.

Oliver Kamm, T. B. Aldrich, I. W. Grote, L. W. Rowe und E. P. Bugbee, *Die aktiven Prinzipien des Hinterlappens des Hirnanhangs*. I. *Der Beweis für die Gegenwart zweier aktiver Prinzipien*. II. *Die Trennung der 2 Prinzipien und ihre Konzentration in Form wirksamer, fester Präparate*. Vff. zeigen die Ggw. zweier akt. Prinzipien, von denen das eine den Blutdruck erhöht, u. das andere den Gebärmuttermuskel zur Kontraktion anregt. Eine Trennung derselben gelang durch Anwendung von Aussalzmethode u. darauffolgende Benutzung geeigneter Lösungs- u. Fällungsmittel. Lsgg. der getrennten akt. Prinzipien wurden wieder zu einem Extrakt vereinigt, der mit dem Ausgangsmaterial ident. war, aus dem die Substanzen gewonnen wurden. Zers. war also nicht eingetreten. Das reine Drucksteigerungsprinzip (β -Hypophamin) wurde in Form eines weißen, in W. l. Pulvers erhalten, das 80-mal so wirksam war, als das internationale Standardpulver. Das andere Prinzip (α -Hypophamin) wurde in Form eines weißen, in W. l. Pulvers erhalten, das mehr als 150-mal so wirksam als der internationale Standard war. Weiter konnte gezeigt werden, daß das Druckprinzip für die diuret.-antidiuret. Wrkg. der Hypophysenextrakte verantwortlich ist, u. daß sich beim Tiervers., über zum Beweis der Drucksteigerung vorgenommen wurde, das Auftreten einer Toleranz wie bei solchen Extrakten bemerkbar macht. Hingegen besitzt die Substanz keine merkliche Depressionswrkg. Beide akt. Prinzipien sind bas., vermutlich Amine. Die Vff. arbeiteten Methoden zur prakt. Herst. der beiden Hormone aus, so daß sie der klin. Prüfung zugänglich sind. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 573—601. Detroit, Michigan.)

KINDSCHER.

G. D. Elsdon, *Die Zusammensetzung von Frauenmilch*. Besprechung der Analyseergebnisse von 529 Proben. Gesamtmitel für Fett 3,27%, fettfreie Trockenmasse 8,80%, von 85 Proben (N \times 6,38) 1,81%, von 117 Proben Asche 0,29%. Der Geh. an Protein u. Asche nimmt mit der Dauer der Lactation ab. Milchfett aus der ersten Lactationszeit zeigte Jodzahl 35,9, RM-Wollny-Z. 3,4, PZ. 1,9, Kirschner-Z. 2,0. (Analyst 53. 78—82. Liverpool, Lancashire County Council Lab.)

GROSZFIELD.

Eg. Tierphysiologie.

E. Grafe und F. Meythaler, *Zur Frage der hormonalen Wirkung des Traubenzuckers auf die Insulinproduktion*. Die Einwände von GEIGER (C. 1927. II. 2552) werden zurückgewiesen. (Klin. Wechschr. 7. 358. Würzburg, Univ.)

FRANK.

Friedrich Wohlwill, *Über Hirnbefunde bei Insulin-Überdosierung*. Bei 2 Diabetikern mit cerebralen Erscheinungen, die im Anschluß an offenbar überdosierte Insulindarreichung entstanden waren, fanden sich weit verbreitete Ganglienzell-

Veränderungen. Im Zusammenhang mit Tierverss. wird angenommen, daß es sich um intravital eingeleitete, postmortal weiter fortschreitende Veränderungen handelt, die ihre Entstehung der im Gefolge der Insulinhypoglykämie auftretenden Alkalose verdanken. (Klin. Wchschr. 7. 344—46. Hamburg-St. Georg, Allgem. Krankenh.) FK.

Katsuo Yabuki, *Über die Aggregation der Hämoglobinemoleküle im Blut, nach Untersuchungen an der Dissoziationskurve des Sauerstoffs*. Die Aggregation mehrerer Moleküle Hämoglobin geht in die Gleichungen als Faktor n ein (HILL, BARCROFT). Die Unterss. ergaben eine Abhängigkeit von n vom CO_2 -Gehalt des Blutes, vom pH u. der Temp.; Schwankungen von 1,95—2,61. (Journ. Biochemistry 8 [1927]. 107—31. Kyoto, Inst. of Physiol.) SIEGEL.

S. Kato, Y. Katsuo und K. Yabuki, *Über die Beziehung zwischen der Aggregation der Hämoglobinemoleküle in Lösung und ihrem Salzgehalt. Verminderung der Hämoglobinemolekülaggregation mit sinkendem Salzgehalt (Methode: Dialyse; Leitfähigkeits- u. potentiometr. Cl-Best.)*. (Journ. Biochemistry 8 [1927]. 133—36. Kyoto, Physiol. Inst.) SIEGEL.

Satoru Kato, *Über den CO_2 -Gehalt des Serums und der Blutkörperchen und die Säureeigenschaften des Oxyhämoglobins. Studien über die CO_2 -Transportfähigkeit des Blutes. I.* Der größere Teil des im Blut transportierten CO_2 ist dissoziabel an Hämoglobin gebunden. Blutkörperchen, vor allem Oxyhämoglobin, setzen die CO_2 -Bindungsfähigkeit des Serums herab. Mit steigender Oxydationsstufe sinkt daher die CO_2 -Bindungsfähigkeit des Blutes. Blut, in CO_2 -freier Atmosphäre, ist etwas saurer als Serum allein, woraus hervorgeht, daß durch zugesetztes Hämoglobin aus Serum CO_2 ausgetrieben wird. (Journ. Biochemistry 8 [1927]. 167—85. Kyoto, Physiol. Inst.) SIEGEL.

Satoru Kato, *Über die Vereinigung des CO_2 mit Oxyhämoglobin unter dem Einfluß der Temperatur. Studien über die CO_2 -Transportfähigkeit des Blutes. II.* (I. vgl. vorst. Ref.) Unterss. über die CO_2 -Dissoziationskurve des Oxyhämoglobins ergeben, daß es sich um eine Adsorption des CO_2 handelt. Mit steigender Aggregation u. steigender Temp. sinkt die CO_2 -Bindung an das Hämoglobin ab. (Journ. Biochemistry 8 [1927]. 187—94.) SIEGEL.

Tetsutaro Tadokoro und Makoto Abe, *Eine neue Methode zur Feststellung des Geschlechts aus Blutserum unter dem Gesichtspunkte der physikochemischen Eigenschaften seiner Eiweißkörper*. Geringe Unterschiede des freien Aminostickstoffs der Eiweißkörper u. der Fällung, bzw. Löslichkeitsgrenze alkal. Eiweißlsgg. durch HCl zwischen männlichem u. weiblichem Organismus werden beobachtet. (Journ. Biochemistry 8 [1927]. 97—100. Sapporo, Hokkaido Univ., Biochem. Lab.) SIEGEL.

Knud O. Möller, *Untersuchungen über die Sulfatdiurese und über die kombinierte Sulfat-Theophyllindiurese*. Best. der Diurese bei Dauerinfusionen verschieden konz. Sulfatlsgg. Bei Zugabe von Theophyllin steigt die Diurese noch erheblich. Durch Sulfat findet eine starke Chlormobilisierung aus dem Gewebe statt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 126 [1927]. 159—79. Kopenhagen, Pharm. Inst.) SIEGEL.

Knud O. Möller, *Die Wirkung des Theophyllins auf die Chlorid- und Wasserausscheidung*. Xanthinderivv. bewirken stets eine vermehrte Chlorausscheidung im Harn, wobei die Cl-Konz. über die des Serums steigen kann. Die Gesamchlorausscheidung hängt von der Menge „disponiblen“ Chlorids ab. NaCl-Lsgg., intravenös infundiert, führen unter Theophyllinwrkg. zu keiner Salz- oder Wasserretention (regulative Wrkg. des Theophyllins). (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 126 [1927]. 180—203. Kopenhagen, Pharmakol. Inst.) SIEGEL.

Knud O. Möller, *Flüssigkeits- und Chloridaustausch zwischen Blut und Geweben nach Theophyllineingabe*. Durch extrarenale Wrkg. des Theophyllins strömt W. u. Chlor in die Blutbahn ein; erst sekundär erfolgt Diurese. Bei nephrektomierten Tieren u. wasserarm ernährten Tieren, die eine geringe Diurese haben, ist die Blutverdünnung noch zu beobachten. Die Diurese ist nicht die unbedingte Folge der Hydrämie. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 126 [1927]. 143—57. Kopenhagen, Pharm. Inst.) SIEGEL.

W. v. Moraczewski, *Über die Wasserretention im Organismus nach fettreicher Nahrung*. Das Blut u. wohl auch die übrigen Organe unterliegen nach einer fettreichen Nahrung einer Quellung, die zu einer Urinverminderung führt. Der nach fettreicher Nahrung gelassene Urin zeigt gegenüber Gelatine ein vermehrtes Imbibitionsvermögen u. besitzt eine höhere Acidität, sowohl in akt. H-Ionen als auch titrimetr. bestimmt. (Klin. Wchschr. 7. 359. Lwow, Tierärztl. Hochsch.) FRANK.

Heinrich Schur und Artur Löw, *Studien über den Kohlehydratstoffwechsel*. I. u. II. Aus der Annahme, daß die Resynthese von Glykogen aus der Spaltproduktion nicht notwendigerweise im Muskel erfolgt u. als Wärmequelle auch andere Oxydationen als die der Spaltprod. selbst verwerten kann, ergibt sich, daß als Kraftquelle jegliche Wärmeproduktion im Organismus verwertbar ist. Die im Stoffwechsel unbedingt nötige Menge Kohlenhydrate ist infolgedessen viel geringer, als meist angenommen wird. Bzgl. der Pathogenese des Diabetes nimmt Vf. an, daß das Inslorgan die Depotbildg. u. speziell die Depotfunktion des Fettgewebes beherrscht. (Wien. klin. Wchschr. 41. 225—29. 261—66. Krankenh. d. Wiener Kaufmannschaft.) FRANK.

S. Leites, *Studien über Fett- und Lipoidstoffwechsel*. VI. Mitt. *Über die Rolle der Lungen im Fett- und Lipoidstoffwechsel*. (V. vgl. C. 1927. II. 1487.) Die bei den Verss. erhaltenen Befunde rechtfertigen die Annahme einer Lipoidopexie in der Lunge, d. h. einer retinierenden Funktion gegenüber parenteral eingeführtem Cholesterin u. Lecithin mit paralleler Lipoiddiärese u. Lipoidsynthese einerseits u. einer Lipopexie (einer Neutralfett-, Ölsäure retinierenden Funktion) mit paralleler Lipoidsynthese. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 286—303. Charkow.) OTT.

R. W. Gerard, *Untersuchungen über Nervenstoffwechsel*. II. *Sauerstoff- und Stickstoffatmung*. (Amer. Journ. Physiol. 82 [1927]. 381—404. — C. 1927. II. 2206.) E. JOSEPHY.

R. Schnitzer, *Die Arbeitshypothesen der experimentellen Chemotherapie*. Überblick über die Theorien der chemotherapeut. Wrkg. bis zu dem gegenwärtigen Stand der Chemotherapie. (Naturwiss. 16. 105—11. Berlin, ROBERT KOCH-Inst.) E. JOS.

Joachim Hochradel, *Historisches zur Wisnutfrage*. Geschichtlicher Überblick über die therapeut. Verwendung des Bi seit dem frühen Mittelalter. Ausführliche Literaturangabe. (Münch. med. Wchschr. 75. 177—79. Berlin, Univ.) FRANK.

K. Kötschau und A. Simon, *Zur Frage der „Eisenaktivität“ und ihrer praktischen Bedeutung*. I.—III. Mitt. Ferrohydrocarbonat reagiert mit Benzidin, Guajac usw. bei Ggw. von H₂O₂ katalyt. Diese katalyt. Aktivität ist stets solange vorhanden, als mit Hilfe des für ionisiertes 2-wertiges Fe spezif. KRÖNKESchen Isonitrosoacetophenon-Reagens Fe⁺⁺-Ionen nachgewiesen werden können. Auch bei den Eisenmineralwässern zeigt sich solange katalyt. Aktivität, als Fe⁺⁺-Ionen mit obigem Reagens nachgewiesen werden können. Der Alterungsprozeß beruht auf der Oxydation des Fe⁺⁺ zu Fe⁺⁺⁺ unter Bldg. des braunen Ferrihydroxyds. Ohne Oxydationsmittel ist die Alterung unmöglich. Bei Ggw. von O₂ wird der Alterungsprozeß durch Lichteinw. stark beschleunigt. In den von Vf. untersuchten *Stuttgart-Cannstatter Eisenmineralbädern* ist Gelegenheit zur innerlichen u. äußerlichen Anwendung von katalyt. akt. Ferrocen gegeben. (Münch. med. Wchschr. 75. 122—24.) FRANK.

Werner Keil, *Über die β-Oxydation der δ-Aminovaleriansäure*. Vf. hat den Abbau der δ-Aminovaleriansäure im Organismus des Hundes verfolgt. Es gelang der Nachweis, daß der Abbau zum Teil im Sinne der KNOBORSchen β-Oxydation verläuft u. zu 4-Aminobutanon-(2) führt: NH₂·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·COOH; NH₂·CH₂·CH₂·CO·CH₂·COOH; NH₂·CH₂·CH₂·CO·CH₃ + CO₂. Die als Zwischenprod. auftretende 5-Aminopentanon-(2)-säure-(1) u. das nächste Abbauprod., β-Alanin, wurden nicht isoliert. Die aus der Lysinfraktion des Hundeharns gewonnenen Basen wurden in die Chlorhydrate überführt, mit alkoh. Platinchloridlg. u. alkoh. Quecksilberchloridlg. gereinigt. *Chlorurat des 4-Aminobutanons*-(2), C₄H₉ON·HAuCl₄, hellgelbe, ziemlich harte Krusten, aus verd. HCl F. 144—145° (GABRIEL u. COLMAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 99; F. 145°). Das *Hydrochlorid* erwies sich als opt. inakt. *Chloroplatinat*, (C₄H₉ON)₂·H₂PtCl₆, feines, hellgelbes Krystallpulver, bei schnellem Erhitzen F. 207—208°, Zers. (GABRIEL u. COLMAN ca. 205°). *Pikrolonat*, C₄H₉ON·C₁₁H₈O₅N₄, feinkörnige Kristalle, F. 232°. Bei der erschöpfenden Methylierung des Chlorhydrats mit Dimethylsulfat entstand das *Trimethyl-(β-oxobutyl)-ammoniumchlorid*, strahlige Krystallmasse, *Goldsalz*, C₄H₉ON·AuCl₄, Krystalle. (Ztschr. physiol. Chem. 172 [1927]. 310—13. Würzburg, Univ.) HILLGER.

Klemens Wasserbrenner, *Das Cibalbumin in der Proteinkörpertherapie*. Mit *Cibalbumin* (Herst. CIBA, Basel), einer klaren wss. Lsg. von tier. Eiweiß, wurden bei Behandlung von Arthritiden, Neuralgien u. Ischias gute Erfolge erzielt. (Wien. med. Wchschr. 78. 266—67. Wien, Allgem. Poliklinik.) FRANK.

Lessing, *Pernoktonnarkose*. *Pernokton*, eine Butyl-brompropenyl-barbitursäure, gestattete eine wesentliche Ersparnis an Ä. bei Narkosen. Die Pernoktonnarkose

ist in erster Linie für lange Operationen geeignet. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 312 bis 313. Berlin.)

FRANK.

Fr. Wimplinger, *Novonal, ein neues Schlafmittel*. *Novonal* bewährte sich als mildes Schlafmittel ohne unangenehme Nebenwrgg. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 311—12. Nürnberg, Städt. Krankenh.)

FRANK.

Ernst Levinger, *Novonal als Hypnotikum und Sedativum*. *Novonal* (Herst. I. G. Farben) bewährte sich als leichtes u. unschädliches Schlafmittel in der neurolog. Praxis. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 271—72.)

FRANK.

Ritter und Rimarski, *Die Beseitigung der Explosionsgefahr des Narcylen-Betäubungsapparates aus inneren Ursachen*. Der vom Drägerwerk neu konstruierte App. für die Narcylenbetäubung entspricht allen seitens der Chem.-techn. Reichsanstalt für die Beseitigung der Explosionsgefahr gestellten Anforderungen. (Münch. med. Wchschr. 75. 314—16. Berlin, Chem.-Techn. Reichsanstalt.)

FRANK.

Hans Kalisch, *Über die Anwendung von Neuramag bei Alterskrankheiten*. *Neuramag*, eine Kombination aus Chinin, acetylosalicylic., Paracetphenetidin, Codein, phosphor. u. Coffein. natr. salicylic., bewährte sich als wirksames u. unschädliches Analgetikum u. Antipyretikum auch bei Krankheiten des hohen Alters. (Münch. med. Wchschr. 75. 134—35. Berlin, Städt. Friedrich-Wilhelm-Hospital.)

FRANK.

Karl Flechtenmacher jr., *Weitere Erfahrungen mit Tutocain als Lokalanästhetikum*. Klin. Bericht. Störungen infolge zu hoher Dosierung waren stets vorübergehender Natur. (Münch. med. Wchschr. 75. 303. Kronstadt [Siebenbürgen].)

FRANK.

Martin Weicksel, *Saprovitan — eine neue Heilfieberbehandlung*. An Stelle von künstlichen Infektionen mit Malaria- oder Rekurrensparasiten bei der Fieberbehandlung von Paralyse wurde von Vf. mit sehr gutem Erfolge *Saprovitan* u. *Neosaprovitan* verwendet. Die Präparate können neben der Malaria bei der jetzt dominierenden Heilfiebertherapie mit herangezogen werden. (Münch. med. Wchschr. 75. 224—26. Arnsdorf, Heil- u. Pflegeanstalt.)

FRANK.

Theo Reisenthel, *Über neuere Wundbehandlung*. Klin. Bericht über das Wundpulver *Yxin* (Herst. Fa. ROSENBERG, Freiburg). Es ist ein braunes Pulver, das als ein Gemisch von ammoniakal. AgO u. Stärke, denen eine Glykosidase beigegeben ist, 5% Ag enthält. Durch die Vermengung mit dem Wundsekret u. unter dem Einfluß des Enzyms bilden sich Glykosen, gleichzeitig zerfällt das AgO in Ag unter Abspaltung von O₂. *Yxin* erwies sich als ein stark antibakterielles, reizloses Wundheilmittel, das sich bei Behandlung von eiternden Wunden u. Versorgung von frischen Verletzungen gut bewährte. (Münch. med. Wchschr. 75. 173—74. Homburg-Saar, Landeskrankenhaus.)

FRANK.

Robert Latzel, *Erfahrungen mit Causyth*. Vf. erzielte mit *Causyth* beste Erfolge bei der Behandlung von Polyarthritiden, bei denen es sich allen Salicylpräparaten überlegen zeigte. Es bewährte sich auch bei anderen akut fieberhaften Erkrankungen. (Wien. med. Wchschr. 78. 230—32. Wien, Spital d. Barmherz. Brüder.)

FRANK.

Swale Vincent und J. H. Thompson, *Die pharmakologische Wirkung von Chloralose*. Herst. von *Chloralose* durch Erhitzen eines wasserfreien Gemisches von Chloral u. Glucose bei 100° 1 Stde. lang. Behandeln mit etwas W. u. sd. Ä. u. Entfernung der tox. isomeren Parachloralose durch Krystallisation. — Intravenöse Injektion einer bei 40° gesätt. Lsg. ruft außerordentliche Wrkg. auf die Nerven hervor. Starke Erhöhung des Blutdruckes; die maximale Wrkg. ist 30 Min. nach der Injektion erreicht. *Chloralose* hat eine außerordentliche Reizwrkg. auf die Nebennieren. Intravenöse Injektion einer Mischung von *Chloralose* u. Adrenalin hat dieselbe Wrkg. wie Adrenalin allein. (Nature 121. 209. Middlesex Hospital.)

L. JOSEPHY.

A. Buschke, A. Joseph und Lazar Bermann, *Entgiftungsversuche mit „Detoxin“ und ihre therapeutische Verwertbarkeit*. Entgiftungsvers. mit *Detoxin*, einem von JENA aus keratinösem Eiweiß mittels vorsichtiger Hydrolyse isolierten Komplex, der durch seinen Reichtum an Sulfhydrylgruppen ausgezeichnet ist. Seine besondere Eigenart beruht auf der Anwesenheit von Cystin, das in ihm von hoch reaktionsfähigen Aminosäuren eingeschlossen ist. Die entgiftende Wrkg. des *Detoxins* ist nach KEESER auf den Geh. an SH-Gruppen zurückzuführen, sie konnte von JENA u. HAUPT an Tauben, denen nach Vorbehandlung mit *Detoxin* unbedingt tödliche Dosen von Nicotin, Strychnin u. anderen Giften einverleibt wurden, bestätigt werden. *Detoxin*lsgg. als Verd.-Fl. für *Salvarsan* ermöglichten eine größere Zufuhr

des Chemotherapeutikums u. dadurch eine sichere Heilwrg., besonders bei der Abortivheilung. Bei Salvarsanexanthenen konnte ein auffallend günstiger Einfluß auf den Verlauf festgestellt werden. Die Entgiftungserfolge bei Tl u. Au waren gering. (Münch. med. Wchschr. 75. 297—98. Berlin, Rudolf-Virchow-Krankenh.) FRANK.

Paul Fleischmann, *Zur Frage der Gefährlichkeit kleinster Quecksilbermengen*. Auf Grund seiner Verss. stellt Vf. es als gesichert hin, daß *metall. Hg* in einer größeren Zahl von Fällen, als man bisher annahm, zu die Frische u. Arbeitsfähigkeit, namentlich geistiger Arbeiter, stark beeinträchtigenden Erscheinungen führen kann. Als Quelle dieser Hg-Schädigungen kommt beruflich inhaliertes oder von *Kupferamalgam*-füllungen aufgenommenes Hg in Frage. Nach *Silberamalgam* waren die Erscheinungen seltener. Die Auslösung einer Schädigung scheint gebunden an eine Überempfindlichkeit, für deren Umfang u. Ausmaß bisher noch kein gesicherter Maßstab besteht. Vf. ermahnt zur Vorsicht bei allen mit Hg beruflich arbeitenden Personen. Für die Zahnpraxis sollte auf die Verwendung von *Kupferamalgam* ganz verzichtet werden. Im Interesse der Zahnärzte sind auch die *Edclamalgame* dann zu ersetzen, wenn die Industrie ein gleichwertiges Füllmaterial zur Verfügung stellen kann. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 304—07. Berlin, Charité.) FRANK.

W. Markert, *Klinische Erfahrungen über Jodoformosol, ein neues Medikament zur Behandlung chirurgischer Tuberkulosen*. *Jodoformosol* (Herst. Chem. Fabrik Dr. A. WOLFF, Bielefeld) ist ein rotbraunes, fast geruchloses J-Präparat, das sich in W. kolloidal löst. Vf. verwendete es an Stelle von *Jodoformglycerin*, dem es sich in therapeut. Wirksamkeit zwar nicht überlegen erwies, vor dem es aber den Vorzug des gänzlichen Fehlens von Nebenerscheinungen hat. (Münch. med. Wchschr. 75. 172—73. Würzburg, Univ.) FRANK.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Willy Wobbe, *Kritisches zum Deutschen Arzneibuch 6. Baryum oder Barium?* Vf. schlägt auf Grund grammatikal. Unterss. u. aus prakt. Erwägung die Schreibweise *Baryum* vor. (Apoth.-Ztg. 43. 241. Berlin.) L. JOSEPHY.

Josef Augustin, *Tubenmaterial für kosmetische Präparate*. Für kosmet. Artikel sind in erster Linie reine Zinntuben geeignet, dann zinnplattierte Bleituben, Aluminiumtuben mit Innenschutz, u. schließlich Bleituben mit Innenschutz. Als bestes Material, besonders für die besseren Präparate, sind reine Zinntuben zu empfehlen. (Seifensieder-Ztg. 55. Parfümeur. 2. 16. 19.) SCHWARZKOPF.

Ludwig Kroeber, *Studienergebnisse einer Reihe von Fluidextrakten aus heimischen Arzneipflanzen*. (Vgl. C. 1927. II. 849.) *Extractum Plantaginis lanceolatae fluidum* (Spitzwegerichfluidextrakt). Angabe seiner Konstanten, Rkk., Verwendungsarten. Ferner Angabe zahlreicher pharmakolog. Untersuchungsergebnisse, der Inhaltsstoffe u. anatom. Merkmale der Droge. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 84—86. München-Schwabing.) L. JOSEPHY.

Lancelot Hogben, *Abels Hypophysentartrat*. Ein von ABEL, ROUILLER u. GEILING dargestelltes Tartrat aus Hypophysenextrakt sollte 1250-mal so akt. auf den Uterus wirken als saures Histaminphosphat. Nach Angaben der Hersteller sollte die Wrgk. (Pressionswrgk., Diurese usw.) auf einem einzigen darin enthaltenen Prinzip beruhen. Auf Grund zahlreicher Unterss. ergab sich jedoch in dem Tartrat durch den Herstellungsprozeß ein starker Verlust an Pressions- u. diuret. Aktivität. (Nature 120 [1927]. 803—04. Univ. of Cape Town.) L. JOSEPHY.

C. A. Rojahn und R. J. Seifert, *Albana-Weißfußpulver*. Die Analyse des *Albana-Weißfußpulvers* (OTTO GEBAUER) ergab einwandfrei als einzigen Bestandteil Alaun ohne Zusatz. Die Angabe der Zus. auf der Packung ist eine Irreführung. (Apoth.-Ztg. 43. 213. Halle, Univ.) L. JOSEPHY.

—, *Neue Arzneimitteln, Spezialitäten und Vorschriften*. *Benzylöpanpillen* enthalten je 0,01 g Opium. — *Coli-Antitoxin* „Behringwerke“ (*Antitoxisches Coli-Heilserum*) wird von Pferden gewonnen, die lange Zeit mit steigenden Dosen keimfreier Filtrate von Bouillonkulturen ausgewählter Colistämme behandelt wurden. Das Serum ist steril; Anwendung bei Spätoperationen von freier Peritonitis, auch bei einigen Frühfällen. — *Dijodyl-Tabletten* RIEDEL kommen neuerdings in zerfallbarer Form in den Handel. — *Doloresum-Tophiment* = gel. Phenylchinolincarbonsäure kombiniert mit *Doloresum Liniment*. — *Hepatrat* (*Hepar concentratum*) = Leberextrakt, in trockner

u. fl. Form zur Anämie-Therapie (Nordmark-Werke). — *Lacajalin* = milchsaurer Ester des Guajakols, helle Fl. Jede Perle enthält 0,2 g Ol. Jecor. Aselli u. 0,1 g Guajacol lact. Anwendung bei Lungenaffectationen (Chemosan-Werke). — *Sistonin* = Blutstillungsmittel, ein aus Blut hergestelltes, gelbliches, in W. l. löslich. — *Sulfosin* (Leo) = sterile Aufschwemmung von Sulfur depur. subtil. plv. in Olivenöl 1:100; bei Dementia paralytica (LQVENS chem. Fabrik). — *Tragynol-Ebaga* = Augensalbe, als Grundlage „Ebaga Basis ophthalmica“ u. als wirksame Stoffe ein l. Cu-Salz u. ein Salz der Gynocardinsäure enthaltend. Zur Trachombehandlung (Dr. BAYER u. Co.). — *Tulofusin* = Salzlsg. mit Puffereigg., die leichte Alkaleszenz oder Ansäuerung automat. ausgleichen kann. Gebrauchsfertiger Blutersatz (J. PFRIMMER u. Co.). — *Vasano* = Kombination von camphersaurem l-Hyoscyamin u. camphersaurem l-Skopolamin (1:4). Gegen See-, Luft- u. Eisenbahnkrankheit (SCHERING). — *Virgamelin* = Hamamelis-Präparate der Firma FRIEDR. PASCOE. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 88—89.)

L. JOSEPHY.

Hermann Kunz-Krause, *Wissenschaftliche Beiträge zur praktischen Pharmazie*. 16. *Über durch Farbstoffzusatz geschöntes („entscheintes“) Oleum Vaselini flavum (Paraffinum liquidum flavum)*. (15. vgl. C. 1926. II. 789.) Salben, wie Pasta Zinci salicylata u. a., die mit gelbem Vaselinöl hergestellt waren, wurden nach einiger Zeit tiefrot. Die Unters. des zur Herst. benutzten Öles ergab Verfälschung zwecks Schöpfung mit einem gelben *Tropaeolinfarbstoff* = Alkalisalze der Sulfosäuren von Oxyazo- u. Amidoazokörpern. Schon eine geringe Säuremenge bewirkt Freiwerden der Sulfosäure u. Umschlag des gelben Farbtones in rot. Vf. empfiehlt Prüfung des Oleum Vaselini flavum entweder durch Schütteln mit verd. HCl, wobei keine wahrnehmbare rote Färbung auftreten darf oder durch Ausschütteln mit 96%ig. A., der nicht gelb gefärbt u. auf Zusatz von HCl nicht rot gefärbt sein darf. — Zur Ergänzung der Prüfung von Vaselinum flavum auf Teerfarbstoffe mit sd. A. nach D. A. B. 6 schlägt Vf. Zusatz von HCl vor zur Erkennung des Schönungsfarbstoffes. Auch bei der $KMnO_4$ -Probe des D. A. B. 6 ist ein Zusatz von HCl wünschenswert. Entfärbung bei Ggw. der Farbstoffe. (Apoth.-Ztg. 43. 181—83. Dresden.)

L. JOSEPHY.

Göhring, Bitterfeld, *Herstellung eines hochreaktionsfähigen, für therapeutische Zwecke geeigneten Kalkpräparats* von äußerster Feinheit durch Löschen von reinem, gebranntem Marmor, dad. gek., daß zum Löschen ein großer Überschuß von sd. W. oder sd. wss. Alkali- oder Erdalkalichloridlg. verwendet wird. — Z. B. wird reiner gebrannter Kalk ex marmore in nußgroßen Stücken allmählich in sd. W. eingetragen. Dieses muß gut in Bewegung gehalten werden u. dauernd kräftig kochen. Dann wird filtriert u. sorgsam mit dest., jedenfalls carbonatfreiem W. ausgewaschen. Bei der weiteren Verarbeitung ist der Zutritt von CO_2 -haltiger Luft zu vermeiden. Das abfiltrierte $Ca(OH)_2$ wird getrocknet, aufs feinste gemahlen u. durch ein Sieb von nicht unter 5000 Maschen getrieben. Dann wird das Pulver nochmals auf ca. 200° erhitzt u. luftdicht verpackt. An Stelle von W. kann als Lösungsmittel benutzt werden: 10%ig. NaCl- oder KCl-Lsg., 10%ig. $CaCl_2$ -Lsg. oder eine Lsg. von $Ca(OH) \cdot Cl$. Dem Pulver können geeignete medikamentöse Zusätze, wie *Guajacolderiv.*, *Eucalyptus* oder $Ca(OCl)_2$ beigemischt werden. Das Prod. findet bei *Lungentuberkulose* therapeut. Verwendung. (D. R. P. 453 330 Kl. 30h vom 16/4. 1924, ausg. 2/12. 1927.) SCHOTTL.

Alexander Strubell, Dresden, *Verfahren zur Gewinnung von partialantikörperreicher, insbesondere fettpartialantikörperreicher Immunmolke*, 1. dad. gek., daß eine derartige Antikörper enthaltende Milch durch poröse Tonzellen (Tonfilter, Pukallfilter) filtriert wird, wobei einerseits auf dem Filter Casein u. Fettkörper zurückgehalten werden, andererseits die Antikörper auf feste Partialantigene, besonders die Fettpartialantikörper, mit der Molke das Filter passieren u. in ihr suspendiert bleiben. — 2. dad. gek., daß zwecks Trennung von Casein u. Fettkörpern einerseits u. von Molke (Milchserum) u. Antikörpern auf feste Partialantigene (Partialantikörper, Fettpartialantikörper) andererseits die antikörperhaltige Milch mit Labferment oder verd. organ. Säuren oder entsprechenden Bakterienkulturen in derart geringen Mengen versetzt wird, daß diese geringen Mengen von Labferment oder organ. Säuren eben gerade ausreichen, um das Casein zu fällen u. die Fettkügelchen der Milch zu Boden zu reißen, ohne daß sich die genannten Zusätze in einer den Geschmack oder die Genußfähigkeit der Immunmolke beeinträchtigenden Weise bemerkbar macht. — Zur vollständigen Trennung der Milch auf physikal. Wege ist natürlich ein positiver oder negativer Druck von $\frac{1}{2}$ bis mehreren

att. erforderlich. Das klare Filtrat enthält mit den eigentlichen gel. Eiweißstoffen der Milch die Antikörper in einer nicht durch chem. Mittel beeinflussten, nunmehr aber bedeutend leichter resorbierbaren Form. Mit den Fettkügelchen der Milch bleiben die Antikörper in keiner Verb. bei der Caseinfällung, wohl aber in irgend einer, vielleicht lockeren Verb. mit dem *Lactalbumin* u. *Lactoglobulin* in der Molke (dem Milchserum) suspendiert. Zur Trennung auf chem. Wege durch Fällung mit verd. organ. Säuren eignen sich von diesen u. a. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, Milchsäure, Äpfelsäure oder Malonsäure. Bei vorsichtigem Zusatz von z. B. verd. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ zu der Milch bleibt die Säure so an das Casein gebunden, daß die Milch noch immer nicht Lackmuspapier rötet, während bei einem Zusatz von $\frac{1}{10}$ -n. NaOH eine gewisse Menge dieser Lauge nötig ist, um den Umschlag mit Phenolphthalein herbeizuführen. (D. R. P. 451 894 Kl. 30h vom 21/4. 1920, ausg. 31/10. 1927 u. D. R. P. 452 453 [Zus.-Pat.] Kl. 30h vom 5/8. 1920, ausg. 11/11. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

Curt Räh, Berlin, *Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung von bakteriellen Erkrankungen*. Man läßt Verb. des *Pyridins* oder *Chinolins* oder ihrer Derivv. oder Homologen (soweit sie nicht Alkaloide sind), besonders solche, welche negativ in o-Stellung substituiert sind, außerhalb des tier. Körpers auf die Krankheitsreger, z. B. Kulturen von *Spirochäten*, *Trypanosomen*, *Kokken* usw. einwirken. Man kann die so erhaltenen Präparate entweder für sich oder in Mischung mit Chemikalien dem tier. Körper einverleiben u. die in ihm gebildeten *Antikörper* gewinnen. (E. P. 262 080 vom 10/11. 1926, Auszug veröff. 19/1. 1927. D. Prior. 24/11. 1925.)

SCHÜTZ.

Jacques Risler, Seine (Frankreich), *Hautschutzcrem gegen die chemische Wirkung des Lichtes*. Ein beliebiger Crem- oder Fettkörper wird mit *phosphoreszierendem ZnS* versetzt. (F. P. 632 356 vom 21/7. 1926, ausg. 7/1. 1928.)

SCHÜTZ.

Ove Sigurd Foltmar, Odense, Dänemark, *Mittel zur Behandlung von Haaren*. Das Mittel besteht aus: 33,34% $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 2% Campher, 0,5% Resorcin, 62,16% dest. W., dazu Duftstoff u. Farbstoff nach Bedarf. Anstatt $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ kann auch Benzin verwendet werden. Das Mittel entfettet das Haar u. wolt es gleichzeitig. (E. P. 276 500 vom 25/8. 1926, ausg. 22/9. 1927. F. P. 620 213 vom 12/8. 1926, ausg. 19/4. 1927. Dän. Prior. 23/2. 1926.)

GARVE.

Karl W. Rosenmund, Kiel, *Verfahren zum Löslichmachen von Phenolen in Wasser*, die in vord. Seifensgg. nicht l. sind, 1. darin bestehend, daß man die Phenole mit solchen Seifengemischen zur Lsg. bringt, die in der Hauptsache aus ungesätt. u. hydroxylierten Fettsäuren oder deren Abkömmlingen bestehen. — 2. darin bestehend, daß man diesen Seifengemischen hydroxylhaltige organ. Stoffe oder Pyridinbasen zusetzt. — 3. darin bestehend, daß man Seifen von geringem Wassergeh. verwendet. — Man mischt z. B. 1 T. *Tribromphenol* mit 3 T. einer aus gleichen T. ricinus- u. leinölsäurem K bestehenden Seife, unter Zusatz von 1 T. 50%ig. A., — bzw. löst *Monobromnaphthol* mit Türkischrotöl u. Rübölseife in W. unter Zusatz von etwas Phenol, — bzw. verrührt β -Naphthol mit einem Gemisch aus Transeife u. einer geblasenen Rübölseife unter Zusatz von A. u. etwas Ölsäure, — bzw. verseift gleiche Gewichtsteile Ricinusöl u. Leinöl mit der erforderlichen Menge 50%ig. KOH u. $\frac{1}{10}$ des Ölgewichtes A., fügt $\frac{1}{10}$ des Gesamtgewichtes an Ölsäure hinzu u. löst soviel *Tribrom- β -naphthol* in dem Gemisch auf, bis die Lsg. an Phenol 20%ig. ist. Diese Phenollsg. zeichnen sich durch hohe Wrkg. aus. So besitzt eine Lsg. von *Tribrom- β -naphthol* 1: 500000 noch deutliche Wrkg. auf *Streptokokken*. (D. R. P. 452 183 Kl. 30i vom 12/6. 1923, ausg. 7/11. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Günzler** und **Oskar Neubert**, Eiberfeld), *Desinfektionsmittel*, 1. bestehend aus Mischungen von l. Salzen arom. Aminosulfonsäuren mit l. Hg-Salzen. — 2. dad. gek., daß man an Stelle der Salze der arom. Aminosulfonsäuren Gemische der freien Säuren mit den salzliefernden Basen anwendet. — 3. dad. gek., daß man Mischungen die Lsg. beschleunigende Salze oder die Haftfähigkeit erhöhende l. Stoffe zusetzt. — Die in W. ll. u. sehr beständigen Prodd. verbinden mit einer hohen Desinfektionskraft eine verhältnismäßige Ungiftigkeit u. Reizlosigkeit. Mit NaOH gibt die wss. Lsg. keine Fällung von HgO. Für die *Schädlingbekämpfung* setzt man den Gemischen noch die Haft- oder Benetzungsfähigkeit erhöhende Mittel zu. Z. B. mischt man 95%ig. *p-aminobenzolsulfonsaures Na* mit HgCl_2 , — bzw. 95%ig. *p-aminobenzolsulfonsaures Na* mit 95%ig. HgSO_4 u. NaCl, — bzw. *2-Amino-1-oxybenzol-4,6-disulfonsäure* mit Na_2CO_3 u. HgCl_2 , — bzw. *2-Amino-1-methoxybenzol-4-sulfonsäure* mit Na_2CO_3 , *Hg-Acetat*, NaBr u. Dextrin. (D. R. P. 453 808 Kl. 30i vom 14/4. 1926, ausg. 14/12. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

W. Grohmann, *Ein Saugheber, der von selbst in Betrieb kommt*. Eine etwa 8 mm starke Glasröhre wird zu einer Capillare von 1—1,5 mm Weite ausgezogen u. diese zur Biegung eines Hebers mit 2 ungleich langen Schenkeln gemacht. Hängt man diesen in ein fast bis zum Rand gefülltes Gefäß mit W., so fängt er infolge der capillaren Wrkg. von selbst an zu laufen. Der Heber eignet sich zum Erzeugen einer scharfen horizontalen Trennungsfäche zwischen 2 Fll., z. B. bei Diffusionsverss. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 41. 94—95. Luckau.)

BÖTTGER.

Th. von Fellenberg, *Drahtnetze mit zentralem Asbestbelag*. Drahtnetze mit kleinem zentralen Asbestbelag oder einer entsprechenden, auf der Unterseite angehefteten Blechscheibe von 3,5 cm Durchmesser bedingen kaum einen Mehrverbrauch an Gas, aber eine ziemlich gute Wärmeverteilung u. eine weitgehende Schonung der Netze. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 19. 57—59. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.)

GROSZFELD.

Hans J. Fuchs, *Einige neue Laboratoriumsapparate*. Beschrieben werden: 1. ein *Destillationsapp.* zur Herst. von sterilem, dest. W. Derselbe besteht völlig aus Jenaer Glas ohne Gummidichtungen, die durch Wasserdichtungen ersetzt sind u. kann automat. stets den gleichen Wasserspiegel halten. Auch mit der Vorratsflasche ist der App. durch Wasserdichtung verbunden. Dest. wird unter Zusatz von H_3PO_4 u. $KMnO_4$ in reiner Beschaffenheit u. Talcum. Das Destillat ist steril u. zeigt eine pH 7,01—6,99. 2. ein Stalagmometer, das die Adhäsionsfehler der TRAUBESCHEN Apparat möglichst ausschaltet, 3. ein App. zur gleichmäßigen Gasdurchleitung mehrerer Fll. in gleicher Menge u. in gleicher Zeit durch Anwendung eines rotierenden Hahns. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 241—46.)

OTT.

Marcel Demontvignier, *Einige Vervollkommnungen der Technik der Destillation im Vakuum*. Beschreibung eines *Ansaugapp.* (Quecksilberdampfstrahler), welcher, ausgehend von einem durch Wasserstrahlpumpe erzeugten Vorvakuum, einen nach Bedarf regulierbaren Druck zwischen dem des Vorvakuums u. $\frac{1}{10}$ mm Hg erzeugt. — Ferner wird eine *Mac Leodsche Röhre zum Messen von Drucken von 0,1—20 mm* beschrieben u. skizziert. Diese besteht aus einem Hg-Reservoirrohr, an welchem drei Röhren angeschmolzen sind, ein oben geschlossenes Capillarrohr, welches als Druckkammer dient u. die Teilung trägt; daneben ein zweites, dem ersten paralleles Capillarrohr u. von gleichem Durchmesser wie dieses, ist wie dieses unten an das Hg-Reservoirrohr, auf der Gegenseite an die Leitung angeschmolzen u. dient als Vergleichscapillare. Das dritte, breitere Rohr trägt auf der Gegenseite ein breiteres Reservoir für das Quecksilber, steht mit der Zuleitung in Verb. u. vermittelt auch die Verb. des Reservoirs mit dem unteren Teil der zweiten Capillare. Die Vorr. wird mittels eines Vakuumschlauches mit der Gasleitung beweglich verbunden. Je nach der horizontalen oder geneigten Lage dieses Manometers kann das Hg ganz oder teilweise in das breite Reservoir laufen, wodurch es möglich wird, in jede der Röhren oder nur in einige Gas zu saugen, auch ein bestimmtes, an der Teilung der Druckkammer einstellbares oder ablesbares Vol. desselben. (Bull. Soc. chim. France [4] 41. 1244—51. Suresnes, Soc. an. Hewittic.)

BLOCH.

Ernst Brüche, *Ergänzung zu meiner Notiz: „Über den teilweisen Ersatz des Quecksilbers beim McLeod durch einen starren Kolben.“* (Vgl. C. 1927. I. 1710.) Vf. hat eine bereits früher (STINTZING, C. 1924. I. 2454) veröffentlichte Konstruktion eines Hochvakuummeßinstrumentes übersehen, doch sind beide Konstruktionen so verschieden, daß 2 stark voneinander abweichende Instrumente entstanden sind. Vf. führt die Vorteile seines Systems an, hält aber alle diese komplizierten Konstruktionen für prakt. wenig wertvoll neben den allereinfachsten. (Ztschr. techn. Physik 9. 74—75. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochschule.)

BERLITZER.

W. John Allardyce, *Ein leistungsfähiger und wirtschaftlich arbeitender Schwefelwasserstoffapparat*. (Journ. chem. Education 5. 49. Vancouver, Brit. Columbia, Univ.)

GROSSMANN.

Heinrich Jörg, *Mikromolekulargewichtsbestimmung, Erfahrungen und Vereinfachung der Apparatur*. Vf. gibt nähere Einzelheiten über seine früher beschriebene Methode (vgl. C. 1927. II. 135) — die eine Nutzbarmachung des alten kryoskop. Prinzips für Mikrozwecke bedeutet — u. insbesondere eine Vereinfachung der Apparatur an. (Mikrochemie 6. 34—49. Wien, Univ.)

WINKELMANN.

Jacob Cornog, *Ein Apparat zum Nachweis der Leitfähigkeit von Lösungen und geschmolzenen Salzen*. Einzelheiten der selbst gefertigten einfachen Apparate sind aus der Beschreibung u. den 2 Abbildungen zu ersehen. (Journ. chem. Education 5. 99—100. Iowa, Univ.)

GROSSMANN.

W. Peyer, *Über das Polarisationsmikroskop und seine Anwendung bei pharmakognostischen Untersuchungen, sowie über verschiedene andere bewährte Geräte*. Erläuterungen über den Wert des Polarisationsmikroskops zur Unters. von Drogen, besonders zur Charakterisierung von Stärke u. Auffindung von Kristallen. Anführung von Beispielen des D. A. B. — Beschreibung weiterer, für das Laboratorium wichtiger Geräte, z. B. Becher zum Abwägen der Substanzen für die Jodzähl-, Verseifungs- u. Cinnameinbest., Viscosimeter nach SCHMIDT, Motolgerät HELFFENBERG, Tailameter zur Best. äth. Öle, H₂S-App. nach SONTHEIMER, Extraktionsapp., BECKMANNsche Zerstäuber, Sparbrenner, Veraschungsschalen, Stufenmikrometer LEITZ zur erleichterten Zählung von Teilstrichen, Schalen zur Best. von Trockenrückständen, Perkolatoren. (Apoth.-Ztg. 43. 213—16. Halle, CAESAR u. LORETZ.)

L. JOSEPHY.

J. H. J. Poole, *Eine einfache Form eines photoelektrischen Photometers*. Vf. modifiziert die Methode von CAMPBELL (vgl. C. 1927. II. 1004) für gasgefüllte photoelektr. Zellen dahin, daß sie auch für photoelektr. Vakuumzellen anwendbar ist. (Nature 121. 281—82. Dublin, Trinity Coll.)

E. JOSEPHY.

Erich Müller und Friedrich Müller, *Die Bestimmung freier Säure bei Gegenwart von Schwermetallsalzen*. Vf. haben festgestellt, daß sich freie Säure auch in Ggw. von Schwermetallsalzen potentiometr. bestimmen läßt. Es wurde $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄ mit W. verdünnt u. einmal ohne, ein zweites Mal mit Zusatz einer $\frac{1}{10}$ -n. Metallsalzlsg. unter Rühren mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert. Salze folgender Metalle werden benutzt: Cu, Zn, Mn, Ni, Co, Cd, Mg. In allen Fällen war der Potentialsprung sehr deutlich. Bei den meisten Metallen zeigt sich nach dem ersten Sprung (Säuresprung) ein zweiter, der durch die beendigte Fällung des Metallhydroxyds bedingt ist. Dadurch eröffnet sich eine Methode, neben der Säure gleichzeitig eine Reihe von Schwermetallsalzen potentiometr. zu bestimmen. (Ztschr. analyt. Chem. 73. 47—51. Dresden, Techn. Hochsch.)

WINKELMANN.

Fritz Paneth, *Die Anwendung von Radioelementen als Indicatoren*. Allgemeine Abhandlung über die Nützlichkeit der Verwendung der radioaktiven Indicatormethode bei chem., physikal. u. biolog. Problemen. (Nature 120 [1927]. 884—86.) PHILIPP.

August Verdino, *Eine mikroanalytische Bestimmung des Quecksilbers in organischen Substanzen und über die C-H-Bestimmung in solchen*. Die organ. Substanz wird in einer Bombe 2 Stdn. auf 270—280° mit konz. HNO₃ erhitzt (auf 3—8 mg etwa 10 Tropfen HNO₃). Nach dem Erkalten wird der Bombeninhalt in ein Elektrolyisiergefäß übergespült, das dann etwa 5 ccm Fl. enthalten soll, u. 40 Min. lang bei 3,5 Volt u. einer Temp. von 40° elektrolysiert, wobei man am besten eine vergoldete Netzkathode verwendet. Bei der C-H-Best. wird das entweichende Hg durch die Silberspiralen bzw. durch die Bleisuperoxydfüllung im Verbrennungsrohre zurückgehalten. (Mikrochemie 6. 5—12. Graz, Univ.)

WINKELMANN.

Berta Saiko-Pittner, *Mikro-Kjeldahlversuche*. Zur Best. von Pyramidon, Phenylhydrazin u. Semicarbazid nach der KJELDAHL-Methode in Form der Mikromethode nach PREGL hat Vf. die gewöhnlichen Zusätze von Cu-Sulfat u. K-Sulfat durch andere Metalle ersetzt, die auf die Red. von N₂ hinzielen, da die nach der üblichen Methode erhaltenen zu niedrigen Werte auf Entweichen von elementarem N₂ oder Stickoxyden beruhen. Als bestes Reduktionsmittel eignete sich metall. Se. Die erhaltenen Resultate waren zwar in einigen Fällen noch etwas zu niedrig, übertrafen jedoch an Brauchbarkeit die der andern Verss. (Pharmaz. Presse 33. 60—61. Wien.)

L. JOSEPHY.

Louis Maricq und Marcel Beckers, *Die im internationalen Büro für physikalisch-chemische Normalsubstanzen gebräuchlichen Methoden*. II. *Calorimetrische Präzisionsmessungen*. Die Vf. messen die Verbrennungswärme von Benzoesäure, die als sekundärer Standard dienen soll (primärer ist die vom Washingtoner Bur. of Standards ausgegebene); sie messen nicht absol. u. vergleichen nur Präparate von POULENC mit Washingtoner Säure, ohne zu erwähnen, daß KAHLBAUMSche Säure, von VERKADE-Rotterdam kontrolliert, bereits als sekundärer Standard angenommen ist. — Das unzureichende Calorimeter von BERTHELOT wird abgeändert. Die Massen der schlechten Wärmeleiter werden reduziert (aufgeschraubter Metalldeckel u. drei kleine Ebonitstücke als Träger des Calorimetergefäßes, nur ein Luftmantel); es wird stets bei genau gleichen Temp. gearbeitet, zu welchem Zweck in das Calorimeter ein Heizwiderstand

versenkt ist. Der Propellerrührer setzt sich nach oben in ein Glasrohr fort u. berührt den Calorimeterboden nicht; er sitzt im Deckel fest auf (450 Touren pro Min.). Das ebenfalls mit aufgeschraubtem Metalldeckel versehene Mantelgefäß wird in einen Thermostaten von 100 Litern versenkt. Ein einfacher Elektromagnet. *Tourenzähler*, der sich gut bewährt, wird konstruiert. Die zweiteilige Bombe (von GOLAZ) ist innen mit Platin ausgekleidet. Ein neuer *Thermoregulator* für den Thermostaten wird beschrieben; er arbeitet auf 0,001° genau. — Zündung mit Platindraht u. Baumwollfaden; O₂-Druck 30 at; W.-Füllung ca. 2900 g; Ausgangstemp. 18,00°; Ablesung alle Min., nach der Zündung alle 10''; Temp.-Erhöhung 2,35°; Wasserwert 3370 g. Verbrennung von stets gleich schweren Pastillen. Die Korrektur für den Wärmeaustausch nach REGNAULT wird ausführlich diskutiert. Das NEWTONSche Abkühlungsgesetz gilt für die benutzte Apparatur streng. Die Rührwärme ist konstant u. fällt heraus. Für die Zündungswärme braucht bei der Vers.-Anordnung der Vf. keine Korrektur angebracht zu werden. — Die mittlere Abweichung vom Mittel der Resultate ist höchstens $\frac{1}{4000}$. Die Säure von POULENC ist mit der Washingtoner ident. (Bull. Soc. chim. Belg. 37. 1—32. Brüssel, Bureau des Etalons phys.-chim.)

W. A. ROTH.

Elemente und anorganische Verbindungen.

E. M. Chamot und H. A. Bedient, *Uranylacetate als Reagens in der mikroskopischen qualitativen Analyse*. Nach einem geschichtlichen Überblick machen Vf. Angaben über die Verwendungsmöglichkeit von *Uranylacetat* als analyt. Reagens. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Bldg. gleichmäßiger Tetracer der Na anzeigt, feine, haarförmige Krystalle lassen auf Ca, Sr, Ba oder Pb schließen, tetragonale Prismen deuten auf K, Rb, Cs, Ag, Tl, NH₄, quadrat. Platten auf Ba, orthorhomb. Platten oder Prismen auf Mn, Mg, Zn, Cd, Fe, Ni oder Co hin; monokline Triacetate in Form von Zwillingen zeigen Na zusammen mit einem der zuletzt genannten Elemente an. (Mikrochemie 6. 13—21. Ithaca, Univ.)

WINKELMANN.

P. Carré, *Über die jodometrische Titration der phosphorigen Säure und über die Anwendung des Natriumbicarbonats in der Jodometrie*. Das Verf. von RUPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 3691) gibt keine genauen Resultate wegen der Bldg. von Jodat aus dem Jod durch Einw. der wss. NaHCO₃-Lsg. Deshalb ändert Vf. das Verf. so ab, daß er die Lsg. vor Zurücktitrieren des überschüssigen Jods mit Hyposulfit mit HCl ansäuert, wobei das Jodat zu Jod zurückgebildet wird. Die Oxydation hat in gut verschlossenen Glasflaschen bei Ggw. von möglichst wenig NaHCO₃ u. möglichst viel H₂CO₃ zu geschehen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 436—38.)

Jacob Cornog, *Ein qualitativer Nachweis für Arsen und Antimon*. Beim Eintauchen eines mit kochendem W. gefüllten Reagensrohres in Lsgg. von Arsen oder Antimonverbb. u. vorsichtigem Erhitzen des Rohres entsteht in der nicht leuchtenden Bunsenflamme ein schwarzer Spiegel, ähnlich dem Arsenspiegel bei der MARSCHSchen Probe. Liegt reines Arsen vor, so löst sich der Spiegel in einer Lsg. von NaOBr, während der Antimonspiegel unverändert bleibt. Bei weiterem Erhitzen verschwindet der Spiegel in jedem Falle. Die Probe, die nur bei reinem Arsen oder Antimonverbb. anwendbar ist, gibt nur bei $\frac{2}{100}$ -molaren Lsgg. u. in stärkerer Konz. ein sicheres Ergebnis. (Journ. chem. Education 5. 24. Iowa, Univ.)

GROSSMANN.

Helmut Fischer, *Der Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen Beryllium mit Hilfe von Chinalizarin*. (Ztschr. analyt. Chem. 73. 54—64. — C. 1927. I. 495.)

WINKELMANN.

Johann Ciochina, *Eine neue gravimetrische Methode zur Bestimmung des Titan-gehaltes in Eisenlegierungen. Trennung von Eisen*. Auf Grund der Rk.: $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2 + 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{TiO}(\text{OH})_2$ hat Vf. für die gewichtsanalyt. Best. des Titangeh. folgende Vorschrift ausgearbeitet: „0,5—10 g Material werden während 10 Min. vorsichtig in Königswasser gelöst; hierauf setzt man 5—20 ccm H₂SO₄ zu, erhitzt bis zur Entw. der SO₂-Dämpfe u. gibt unter Schütteln des Glases einige Tropfen HF zu. Die Lsg. läßt man erkalten; hierauf verd. man sie mit 50—100 ccm kaltem dest. W. Man neutralisiert mit Na₂CO₃, gibt 2 ccm H₂SO₄ (1:1) zu u. hierauf etwa 6 g Na₂S₂O₃. Die Lsg. wird nach dieser Behandlung vorsichtig in 400 ccm sd., dest. W. gegossen u., indem man das Glas unablässig schüttelt, 1—2 Min. im Sieden erhalten. Man kühlt unter der Wasserleitung ab u. filtriert auf ein mit Filterschlamm beschicktes Blaubandfilter. Die ersten durchlaufenden 50 ccm werden neuerdings auf das Filter gebracht. Nach dem Waschen mittels sd. dest. W.

glüht man den Nd. mit dem Filter u. wiegt das TiO_2 . Die Ergebnisse sind sehr genau.“ (Ztschr. analyt. Chem. 73. 40—46.) WINKELMANN.

M. C. Sneed, G. B. Heisig und G. C. Trovatten, *Ein abgeändertes Verfahren für die Analyse der dritten Gruppe*. Der wesentliche Unterschied des Verf. besteht in der gemeinsamen Fällung von Mn als MnCO_3 gleichzeitig mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ durch NH_3 -Zugabe bis zu einer Alkalität gegen Lackmus u. Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Auf diese Weise geht Zn allein in Lsg. Al wird mit dem Aurintricarboxylatverf. von OTTO (C. 1926. II. 919) nachgewiesen. Tabelle im Original (Journ. chem. Education 5. 87—93. Minneapolis, Minnesota, Univ.) GROSSMANN.

Guy Bartlett, *Automatische Bestimmungsmethoden*. Es werden 2 Verf. beschreiben, um die Anwesenheit von sehr geringen Mengen von Eisen in Kupfer u. von Quecksilber in der Luft außerordentlich schnell festzustellen. Der Nachweis des Eisens beruht auf der Messung elektromotor. Kräfte, derjenige des Quecksilbers auf der Schwärzung eines mit Selensulfid beschriebenen Papierstreifens. Näheres siehe im Original. (Journ. chem. Education 5. 43—49. New York.) GROSSMANN.

Ardoino Martini, *Über zwei neue, äußerst empfindliche mikrochemische Reaktionen der Adaminsalze*. (Mikrochemie 6. 1—4. — C. 1927. II. 611.) WINKELMANN.

Ardoino Martini, *Beiträge zur Spezialmikrochemie*. Mit Hexamethylentetramin oder Urotropin läßt sich der Nachweis verschiedener Metalle mikrochem. bewerkstelligen. Zu einem Tropfen verd. Metallsalzlsg. fügt man einen gleichen Tropfen gesätt. Urotropinsulfatlsg., vermischt mit einem Glasstäbchen u. läßt an die Ränder des Tropfens Spuren einer gesätt. SCN-NH_4 -Lsg. anfließen. Dabei entstehen mit Kobalt ein blauer Nd., prismat. Krystalle, mit Kupfer hellgelbe Tafeln, mit Zink weißer Präcipitat, längliche Krystalle, mit Eisen kleine Krystalle von roter Farbe, mit Vanadium hellroter Nd., mit Indium weißes Präcipitat. Auch Molybdän läßt sich nachweisen. — Ferner beschreibt Vf. einige mikrochem. Rkk. mit Piperazin. Man behandelt einen Tropfen der zu untersuchenden Lsg. mit 1 Tropfen NaJ-Lsg., bis Gelbfärbung auftritt. Darauf läßt man langsam an die Ränder wenig Piperazin-acetonlsg. anfließen. Antimon gibt dabei Tafeln u. schräge Prismen von goldgelber Farbe, Wismut rote Tafeln u. Prismen. Zur Prüfung auf Gold nimmt man statt NaJ-Lsg. gesätt. NaBr-Lsg. Man erhält dann Tafeln oder Prismen von gelber oder roter Farbe. (Mikrochemie 6. 28—33.) WINKELMANN.

Ardoino Martini, *Über einige neue brenzcatechinische Metallkomplexe und ihre Anwendung in der mikrochemischen Analyse*. Vf. hat zwei neue Reagenzien für Molybdän, Wolfram u. Vanadium gefunden. Reagens A: 1. gesätt. Lsg. des Acetats des Brenzcatechins, 2. reines Anilin. Reagens B: 1. gesätt. Lsg. von Brenzcatechinacetat, 2. gesätt. Lsg. von Piperazin. Mit Ammonmolybdatlsg. wurden orangefarbige der wahrscheinlichen Formel 1, mit Natriumwolframat gelb gefärbte Krystalle des triklinen Systems erhalten. Chlorvanadiumlsg. gab ein schwärzliches Präcipitat. (Mikrochemie 6. 63 bis 66. Rosario [Argentinien], Univ.) WINKELMANN.

E. Rupp, *Über Zinnitrierung mit Chloramin (Heyden)*. Chloramin HEYDEN, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$, eignet sich gut zum Titrieren von Stannoslgg. Zur Herst. einer $\frac{1}{10}$ -n. Chloraminlsg. löst man 15 g auf u. stellt gegen arsenige Säure ein. Falls das zu untersuchende Zinn in 4-wertiger Form vorliegt, wird es am besten mit Zinkspänen zu Stannosalz reduziert. Nach beendeter H_2 -Entw. bringt man durch rauchende HCl u. gelinde Erwärmung den Sn-Schwamm in Lsg., wobei man CO_2 durch den Kolben leitet oder ihn mit einem Gockelventil verschlossen hält. Nach Abkühlung läßt man zur Neutralisation aus einer Pipette langsam eine Lsg. von 10 g NaOH u. 5 g Krystallsoda in 50 ccm W. in den geneigt gehaltenen Kolben fließen. Hierauf wird mit Chloramin titriert. Ein Körnchen KJ u. einige ccm Stärkelslg. dienen als Indicator. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Chloraminlsg. = 0,005935 g Sn. (Ztschr. analyt. Chem. 73. 51—53. Breslau, Univ.) WINKELMANN.

Walter Raymond Schoeller und Karl Jahn, *Über die Fällbarkeit der Erdsäuren durch Natriumverbindungen und die quantitative Trennung des Wolframs von Tantal und Niob*. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 321—35. — C. 1927. I. 1621. II. 2621.) BLOCH.

Kin'ichi Someya, *Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse*. X. Mehrere neue Methoden zur Bestimmung von Vanadium Chrom und einigen Nitrokörpern. (IX. vgl. C. 1927. II. 2215.) 1. Best. von Vanadin unter

Anwendung von Safranin (oder Methylenblau, Neutralviolett, Neutralrot) als Indicator. a) Titration mit CuSO_4 . Eine bestimmte Menge Ammoniumvanadat wird in den Amalgamreduktor (Bleiamalgam) pipettiert u. nach Zusatz von konz. HCl in CO_2 -Atmosphäre kalt geschüttelt; nach Red. zum Vanadozustand wird wss. 0,1%ig. Safraninlg. (10 ccm oder anderer Indicator) zugesetzt, weiter mit Amalgam geschüttelt bis zur vollkommenen Red. zum Vanadozustand, dann vom Amalgam getrennt u. die resultierende Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -molarer CuSO_4 -Lsg. von bekanntem Geh. auf Rotfärbung bei Safranin (Violett färbung bei Neutralviolett) titriert, wobei, um Red. zu Cuprosalz zu erzielen u. Metallabscheidung zu vermeiden, der Säuregrad innerhalb 10—12-n. gehalten wird. Der Farbenumschlag tritt mit großer Schärfe auf. — b. Titration mit Jod. Man verfährt genau wie bei a, nur muß der Säuregrad niedriger sein (7—2-n.) u. statt Bleiamalgam Zinkamalgam benutzt werden. — Die Ggw. von Ferrisalz ist in beiden Fällen ohne Einfluß, daraus ergibt sich folgende Vorschrift für die Best. von Vanadium in Eisen u. Eisenlegierungen: Man löst eine geeignete Menge des Fe oder der Fe-V-Legierung in HCl , H_2SO_4 oder Königswasser, raucht zweimal mit wenig Schwefelsäure ab, kühlt nach Verjägung der HCl u. HNO_3 ab, nimmt die Sulfate mit W. auf, reduziert in Amalgamreduktor durch Zinkamalgam, fügt, nachdem V in den Vanado-, Fe in den Ferrozustand übergeführt ist (kenntlich durch violette Farbe) 10 ccm 0,1%ig. Safraninlg. zu, schüttelt weiter mit Zinkamalgam u. verfährt wie oben angegeben. Der Wirkungswert der Jodlsg. muß mit bekannter Vanadiummenge unter gleichen Bedingungen mit demselben Indicator festgestellt werden. — 2. Best. von Chrom mit Jod, Jodat u. Bromat (vgl. C. 1927. I. 2346). Nach der Red. des Chromchlorids in Chromosalz durch Zinkamalgam können statt des Eisensalzes u. Bichromats auch Kaliumjodat-, Jod- u. Kaliumbromatlg. als Titrationsfl. benutzt werden. Dazu sind genauere Vorschriften angegeben. — 3. Best. von Nitrokörpern mit einem Überschuß von Chromochlorid. Man reduziert einen gemessenen Überschuß von Chromichlorid in salzsaurer Lsg. durch Zinkamalgam, fügt nach vollständiger Red. 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Ammoniumrhodanatlsg. dem Reduktor zu u. schüttelt weitere 5 Min., trennt vom Amalgam, fügt die Lsg. des Nitrokörpers der reduzierten Fl. zu u. titriert nach 2—5 Min. mit $\frac{1}{10}$ -n. Eisensalzlsg. Erprobt wurde das Verf. an p-Nitranilin, Pikrinsäure u. p-Nitrophenol. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 293—300. Sendai [Japan]. Tohoku Imp. Univ.)

BLOCH.

Erich Müller und Fritz Weisbrod, *Die potentiometrische Bestimmung des Goldes*. Ergänzende Bemerkungen zur früheren Mitteilung (vgl. C. 1927. I. 326) über die potentiometr. Goldbest. mittels Ferrosulfat, hinsichtlich des Einflusses der HCl -Konz., der HNO_3 u. der Ggw. anderer Metalle. — Die Titration der Goldlsg. mittels TiCl_3 nach ZINTL u. RAUCH ergibt in verd. Lsgg. fehlerhafte Resultate, deren Ursache der Angriff der Platin-Indicator-Elektrode durch das Zusatzoxydant $\text{KBrO}_3 + \text{HCl}$ ist. Bei Elektroden aus Ir ist der Angriff geringfügiger, bei Graphitelektroden verschwindet er ganz. Am Graphit stellen sich die Potentiale aber so langsam ein, daß er sich kaum zur prakt. Verwendung eignet. Bei der Titration des Goldes mit FeSO_4 - oder SnCl_2 -Lsgg. traten derartige Komplikationen nicht auf. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 394—98. Dresden, Techn. Hochsch., Inst. f. Elektrochem.)

BLOCH.

E. Fritzmann, *Zur Kenntnis des Osmiums. Die quantitative Bestimmung des Osmiums*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 1139.) *Osmiumsulfid* (0,5 g) wird durch Königswasser (1 Teil HNO_3 u. 4—5 Teile HCl) nach 60—70 Stdn. vollständig oxydiert zu H_2SO_4 u. OsO_4 bei Zugabe einer 3—5%ig. Natriumchloratlg. bereits in 30 Stdn., sehr energ. auch von KMnO_4 oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. H_2SO_4 ; am besten erwies sich ein Gemisch von Chromsäure u. Schwefelsäure (= Chromgemisch) von bestimmter Konz., das nur 1— $\frac{1}{2}$ Stdn. dazu bedarf. Die Best., in einem von LEDEBUR u. KARPOFF angegebenen App. auszuführen, beruht auf der Oxydation der Os-haltigen Probe mit Chromgemisch, Abdest. des gebildeten OsO_4 , Umwandlung mittels Na_2S -Lsg. in Os-Sulfid u. Red. desselben im H_2 -Strom im GOOCH -Tiegel zu metall. Os. Sie ist in allen Einzelheiten beschrieben. — Von dem Chromgemisch wird metall. Os sehr leicht, Ruthenium aber sehr schwer oxydiert. Zur Trennung der Sulfide beider Metalle ist das Verf. nicht anwendbar. In Osmiumiridium erfolgt durch das Chromgemisch keine vollständige Oxydation des Osmiums. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 356—64. Leningrad, Univ. u. Platininst. der Akad. d. Wiss.)

BLOCH.

L. Fresenius, K. Schröder und M. Frommes, *Zur Bestimmung des Fluorhaltes in Blenden*. Vff. kommen nach ihren Verss. zu dem Schluß, daß sich zur

Ermittlung eines *Fluorgeh.* unter 0,05% am besten das Ätzverf. (Trichtermethode von OLIVIER) eignet. Bei einem Geh. von über 0,5% F wird am besten das Destillationsverf. angewendet, wobei die mit Quarz gemischten u. mit H_2SO_4 versetzten Fluoride ihr F als Siliciumtetrafluorid abgeben. Liegt aber z. B. eine Blende mit F-Geh. zwischen 0,05 u. 0,5% vor (der ungefähre F-Geh. wird mittels Ätzprobe festgestellt), so gibt das colorimetr. Verf. die besten Werte. Man arbeitet dann am vorteilhaftesten in folgender Weise: 2 g gepulverte Blende werden mit 5 g Na_2CO_3 u. Na_2O_2 geschmolzen. Man laugt die Schmelze mit h. W. aus, gibt 8 g $(NH_4)_2CO_3$ hinzu, dampft bis auf 50 ccm ein, filtriert u. wäscht mit h. W. Das Filtrat wird kalt mit H_2SO_4 (1:1) angesäuert u. mit Überschuß von 10 ccm derselben Säure, dann mit 5 ccm 3%ig. H_2O_2 -Lsg. u. 5 ccm schwefelsaurer Titansäurelsg. (1 mg TiO_2 pro ccm) versetzt. Die abgekühlte Lsg. wird auf 150 ccm verdünnt. Ein event. Nd. von Bleisulfat beim Ansäuern mit H_2SO_4 wird bei schwach alkal. Rk. abfiltriert. Die colorimetr. Best. wird am besten in weißen Porzellanschalen ausgeführt, in die man aus einer Bürette eine Natriumfluoridlsg. fließen läßt, welche 1 mg F im ccm enthält. Die Vergleichslsg. erhält man, indem man die zum Aufschluß verwendete Menge Soda u. Na_2O_2 in W. löst, die Lsg. mit einer gleichen Menge $(NH_4)_2CO_3$ wie vorher eindampft u. in derselben Weise behandelt. (Ztschr. analyt. Chem. 73. 65—69.) WINKELMANN.

G. Elster, *Untersuchungen über Härte und Festigkeit von Gesteinen*. Je nachdem man die Härte des Gesteins als Widerstand gegen das Eindringen spitzer Gegenstände oder das Abschleifen auffaßt, erhält man bei den Härteproben verschiedene Ergebnisse. Am verbreitetsten ist die DEVAL-Probe, bei der die durch Stoß u. Abschleifung benutzte Abnutzung gemessen wird, so daß die erhaltenen Zahlen neben der Festigkeit auch die Gesteinhärte zum Ausdruck bringen. (Glückauf 64. 278—81.) ENSZLIN.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Lad. Ekkert, *Beitrag zu den Farbenreaktionen des Cholesterins*. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 97—98. — C. 1928. I. 1559.) L. JOSEPHY.

F. Himmerich, *Gleichzeitige Protease- und Reststickstoffbestimmung im Blute*. Mit Trichloressigsäure entweißtes Blut wird auf Rest-N einmal sofort, dann nach 24 Stdn. bei 38° untersucht. Fehlerbreite ± 1 mg-% N im Durchschnitt. Man kann NaF, ohne Schädigung der Blutproteasen zusetzen. Vf. empfiehlt Schütteln des hämolytierten Blutes mit $CHCl_3$ vor Entweißung. — Trichloressigsäure fällt den Peptid-N nicht, Phosphorwolframsäure oder kolloidales Fe dagegen wohl. — Nach 24 Stdn. scheint Gleichgewicht zwischen Peptid- u. Nichtpeptid-Rest-N einzutreten, so daß die Eiweißaufspaltung nicht zum Ende gelangt. — Die Best. muß nüchtern gemacht u. die Leukozytenzahl berücksichtigt werden. (Biochem. Ztschr. 191 [1927]. 74—82. Moskau, Staatl. Forschungsinst. f. Mutter- u. Säuglingsschutz.) F. MÜLLER.

Ernst Metz, *Eine jodometrische Methode zur Bestimmung der Homogentisinsäure im Harn*. Versetzt man Homogentisinsäure in dicarbonat- oder boraxalkal. Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. bis zur Blaufärbung von Stärke, so findet eine quantitative Oxydation zu Chinonessigsäure statt. Der Prozeß ist reziprok. Säuert man die Lsg. an, so findet die umgekehrte Rk. statt, unter quantitativer Ausscheidung der verbrauchten Menge J. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. = 0,00847 g wasserfreier Homogentisinsäure. 0,1 g Homogentisinsäure = 11,783 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. Beim Alkaptonharn zeigte sich, daß jeder Harn, dicarbonat oder -boraxalkal. gemacht, verschiedene Mengen $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. verbraucht. Der Prozeß ist jedoch in saurer Lsg. nicht reziprok, denn durch Ansäuern wird das verbrauchte J nicht wieder in Freiheit gesetzt. — 1, 2, 5 oder 10 ccm Harn werden mit H_2O auf 10 ccm verdünnt u. $NaHCO_3$ oder Borax bis zur alkal. Rk. zugesetzt. Borax ist vorzuziehen, um Schäumen beim nachherigen Zusatz von H_2SO_4 zu vermeiden. Als Indicator dient 1 ccm 1%ig. Stärkelslg. Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. bis zum Umschlagspunkt. Ansäuern mit verd. H_2SO_4 . Schaumbildung kann durch Zusatz von A. verhindert werden. Das ausgeschiedene Jod wird mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. titriert. Die Homogentisinsäure wird aus der verbrauchten Menge $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. berechnet. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 261—64. Frankfurt a. M.) OTT.

J. Schmid und E. Glorius, *Zuckernachweis im Harn nach Schmidt-Rubner*. Die Rk. nach SCHMIDT-RUBNER auf Traubenzucker im Harn durch Erwärmen von Harn mit NH_3 u. überschüssigem Bleiessig wurde durch Hineinbringen einer Stelle des Reagenzglases in die Flamme ohne zu kochen ausgeführt. Bei Eintritt der lachsroten Farbrk. betrug bei einem Geh. von 0,1% Zucker die Temp. 85°. Durch Einstellen der Reaktionsgemische in W. von 80—90° wurde selbst bei einem Geh. von 0,05% noch eine positive

Rk. erhalten. Nach letztem Verf. gaben auch Milchzuckerharne positive Rk., während sie beim Eintauchen in W. von 40—50° oder bei schnellem Erhitzen an einer Stelle negativ reagierten. Durch Stoffe wie KJ, HgCl₂ u. HCN wird die Rk. verhindert, jedoch nicht durch Arzneistoffe wie Aspirin, Pyramidon usw. (Südttsch. Apoth.-Ztg. 68. 98—99. Augsburg.)

L. JOSEPHY.

A. Schamelhout, *Alkoholischer Äther*. Die Bezeichnung u. Zus. von alkoh. Ä. (jeweils auch äther. A., Spiritus aethereus) ist in den einzelnen Ländern verschieden. Anfertigung ist je nach der Nationalität des Verschreibenden vorzunehmen; Vereinheitlichung von Arzneibüchern u. Vorschriften aller Länder wäre dringend nötig. (Journ. Pharmac. Belg. 10. 129—31.)

L. JOSEPHY.

C. Stainier und A. Lauwaet, *Nachweis von Isopropylalkohol in alkoholischen Präparaten*. Bei der Unters. alkoh. Fl. (Gemische von A., CH₃OH u. Aceton) auf Isopropylalkohol erwies sich eine saure Lsg. von Mercurisulfat als geeignetstes Reagens. Herst. der Lsg. aus einem Gemisch von 200 ccm reiner H₂SO₄ u. 1000 ccm W. u. Auflösen von 50 g gelbem oder rotem HgO unter Erwärmen. — Erhitzen von 3 ccm des Reagens u. Zufügen einiger Tropfen CH₃OH, oder A., Amylalkohol, Ä. ergab negative Rkk. Mit Aceton u. Formol entstand beim Schütteln ein weißer Nd. Isopropylalkohol, selbst in Spuren zugesetzt, gibt auch bei Ggw. der anderen Alkohole einen gelben Nd. Bei Ggw. von KW-stoffen ist die Rk. jedoch nicht anzuwenden, da diese unter gleichen Bedingungen ebenfalls einen gelben Nd. geben. — Es wurden untersucht: Campher-spiritus, durch Fällung des Camphers durch W., Extraktion mit Ä. u. Destillieren. Nachweis des Isopropylalkohols im Destillat. — Tinctura Opii, ebenfalls Nachweis im Destillat ohne Vorbehandlung. — Tinctura Benzoës, vor dem Destillieren Zufügen einer 10%ig. bas. Pb-Acetatlsg. — Jodtinktur, Bindung des J durch eine konz. Lsg. von Na-Hyposulfit u. Nachweis im Destillat. (Journ. Pharmac. Belg. 10. 167—69. Liège, Univ.)

L. JOSEPHY.

K. Täufel und U. Pankow, *Zur Ermittlung der Alkoholzahl in Tinkturen nach dem D. A. B. 6*. Zur Vermeidung von Schwankungen u. Ungenauigkeiten bei der experimentellen Best. der Alkoholzahl nach dem D. A. B. 6 beschreiben Vf. einen Auf-fangezylinder mit oberer u. unterer Erweiterung, der sich als sehr geeignet erwies. Der bei Verwendung dieses Zylinders nötige Wasserzusatz ist bei Ermittlung der Alkoholzahl nicht von Bedeutung. (Apoth.-Ztg. 43. 240—41. München, Univ.)

L. JOSEPHY.

L. W. Winkler, *Pastilli Hydrargyri cyanati*. Anstatt der Hg-Oxycyanidpastillen empfiehlt Vf. Quecksilbercyanidpastillen wegen der beständigeren Zus. Darst. der Pastillen aus: 100 g Hg(CN)₂, 40 g NaHCO₃, 60 g NaCl, 0,1 g Methylblau u. 10 bis 20 ccm verd. A. Pressen der M. zu Pastillen u. Trocknen an der Luft. Die blaßviolett-roten Pastillen sind in W. mit grünblauer Farbe l. — Best. des Hg-Geh. der Pastillen nach folgendem Verf.: Lsg. einer Pastille in 100 ccm W., ansäuern mit 10 ccm rauchender HNO₃ u. nach Beendigung der CO₂-Entw. Einstreuen von 2 g Ca-Hypophosphit. Erwärmen des bedeckten Glases mit sehr kleiner Flamme solange, bis sich der anfangs voluminöse Nd. als Hg in glänzenden Kugeln am Boden sammelt. Nach dem Erkalten Sammeln des Hg in einem gewogenen Glastrichter mit Wattebausch, Waschen, Trocknen, u. Wägen. — Das Verf. eignet sich ebenfalls gut zur Best. von Hg cyanatum cryst. MERCK, ferner zur Best. des Hg-Geh. von Hydrargyrum salicylicum. 0,5—0,6 g werden in 5 ccm n. NaOH gel. u. eine Lsg. von Ca-Hypophosphit in W. u. rauchender HCl zugesetzt. — Bei Anwendung des gleichen Verf. auf Sublimatpastillen wird der Eosin-farbstoff, der eine Abscheidung des Hg in Kügelchen verhindert, durch Lsg. in W. u. rauchender HCl entfernt. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 81—83. Budapest.)

L. Jos.

E. Rupp und F. Lewy, *Zur Bestimmung des Quecksilbercyanids in Quecksilberoxycyanid und Oxycyanidpastillen*. An Stelle der kostspieligen KJ-Methode des D. A. B. 6 zur Best. von officinellern cyanidhaltigem Hg-Oxycyanid empfiehlt Vf. Ersatz des KJ durch Na₂S₂O₃ nach folgender Methode: Lsg. von 0,5 g Hg-Oxycyanid u. 0,5 g NaCl in 50 ccm w. W. Nach dem Erkalten Versetzen mit 3 Tropfen Methylorange u. Titrieren mit 1/10-n. HCl bis zum Farbumschlag. 7,1—7,5 ccm entsprechen einem Geh. von 15,37 bis 16,25% HgO. — Nach Zusatz von 1,8—2 g Na₂S₂O₃-Pulver Titrieren mit 1/10-n. HCl bis zum abermaligen Farbumschlag. 33,2—33,5 ccm entsprechen einem Geh. von 83,8—84,6% Gesamt-HgCN₂. Bei den Oxycyanidpastillen wird der Indicatorumschlag durch die Blaufärbung beeinträchtigt; die Pastillenslg. ist infolgedessen mit 0,05 g Medizinalkohle zu entfärben, bevor mit 1/10-n. HCl titriert wird. Auch die vom D. A. B. 6 vorgeschriebene Trocknung u. Berechnung auf absol. Wasserfreiheit hält Vf. für zu umständlich. — Die acidimetr. Best. von CN läßt sich nicht auf Pastillen anwenden, die

mit Seignettesalz bereitet sind, sondern nur auf Arzneibuchware mit NaCl u. Bicarbonat. (Ztschr. physikal. Chem. 131. 228. Breslau, Univ.) L. JOSEPHY.

Maurice François, *Die Bestimmung des Chlorals im Chloralsirup*. Die Best. des Chlorals im Chloralsirup kann ebenso wie die des reinen Chlorals oder Chloralhydrats dadurch erfolgen, daß eine Minute nach Zusatz von n. NaOH der Überschuß durch H_2SO_4 titriert u. aus der erhaltenen Menge Na-Formiat der Geh. an Chloral berechnet wird. Eine längere Einwirkungsdauer der NaOH auf das Chloral ist nicht zweckmäßig, da sonst Zers. des gebildeten Chlfs. durch die NaOH erfolgt. Die Genauigkeit der Methode hängt von der Reinheit u. der genauen Einstellung der verwendeten Titerlsgg. ab. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 7. 54—57.) L. JOSEPHY.

L. Launoy, *Über biologische Prüfungen und besonders über die Prüfung der „therapeutischen Aktivität“ von Amino-arsenverbindungen*. (Vgl. LAUNOY u. NICOLLE, C. 1927. II. 602.) Da die chem. Prüfung allein nicht ausreicht, um verwertbare Salvarsanpräparate zu garantieren, wurden zur biol. Prüfung zwei Methoden vorgeschlagen: Die fast in allen Ländern durchgeführte Giftigkeitsprüfung an Mäusen oder besser noch an Kaninchen u. die Prüfung der „therapeut. Aktivität“, die an mit Trypanosomen vergifteten Tieren vorzunehmen ist. Je nach der verwendeten Art der Trypanosomen (T. Equiperdum, T. Evansi, T. Brucei) fallen die Resultate verschieden aus. Vf. schlägt daher vor, die Verss. mit „Prüfung der trypanociden Aktivität“ zu bezeichnen unter Beifügung der verwendeten Trypanosomenart. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 7. 49 bis 54.) L. JOSEPHY.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, *Thermostat für hohe Temperaturen*, der auf der verschiedenen Wärmeausdehnung mehrerer metall. Teile beruht, 1. dad. gek., daß einer der Teile aus einer Legierung von Co u. Fe gebildet ist. — 2. dad. gek., daß geringe Mengen anderer Metalle, besonders Cr, W, Mo, Ni o. dgl., der Kobalt-Eisenlegierung beigelegt sind. — 3. dad. gek., daß ein thermostat. Teil aus einer Legierung von Co u. Fe, der andere aus Nickelstahl besteht. — Die Thermostaten arbeiten, selbst wenn sie längere Zeit Temp. von 300° u. darüber ausgesetzt sind, sehr zufriedenstellend. (D. R. P. 455 371 Kl. 42 i vom 4/9. 1926, ausg. 31/1. 1928. A. Prior. 12/9. 1925.) KÜHLING.

Hartmann & Braun Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Strahlungspyrometer*, dad. gek., daß das bestrahlte Organ nebst dem von einer Linse oder einem Hohlspiegel entworfenen Bild des glühenden Körpers durch eine zweite Linse auf einer Mattscheibe abgebildet wird. — Das Anvisieren des zu messenden Körpers ist leichter als bei der üblichen Verwendung eines Okulars, die Einstellung kann aus größerer Entfernung jederzeit kontrolliert werden. (D. R. P. 455 370 Kl. 42 i vom 25/12. 1926, ausg. 31/1. 1928.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Jean Jacques Trillat, *Die industriellen Anwendungsmöglichkeiten ultravioletter Strahlen*. An Hand einiger Abbildungen bespricht Vf. die Erzeugung ultravioletter Strahlen u. ihre Verwendung zur Aktivierung chem. Rkk., zu biolog. Sterilisationen, zur Fluoreszenzanalyse von Tanninlsgg., Ölen, Farbstoffen, Nahrungsmitteln, Papieren, zur Unters. des Reinheitsgrades von Chemikalien u. zur künstlich beschleunigten Alterung. (Science et Ind. 12. Nr. 168. 27—32.) LANGER.

Irving Langmuir, *Atomistischer Wasserstoff als eine Hilfe bei industrieller Untersuchung*. Ein histor. Vortrag über die Entw. der gasgefüllten Lampe u. amerikan. Erziehungsmethoden aus Anlaß der Überreichung der PERKIN-Medaille. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. 134—39.) WILKE.

Fernand Lambermont, *Die neuen Laboratorien der polytechnischen Hochschule zu Brüssel*. (Journ. chem. Education 5. 64—71.) GROSSMANN.

E. A. Alliott und A. E. Hatfield, *Maschinen zum trockenen Reinigen mit einigen Bemerkungen über einen neuen Waschprozeß*. An Hand zahlreicher Abb. werden die üblichen Großwaschmaschinen beschrieben, ihre Vor- u. Nachteile, Feuergefährlichkeit usw. eingehend behandelt. Das kontinuierliche Waschverf. hat in letzter Zeit weitere Fortschritte gemacht. Die Grundlage des neuen Prozesses ist der Kreislauf durch die Waschmaschine von fast unbegrenzten Mengen der Lösungsm.-Seifenlsgg.,

die ein besonderes Reinigungsmittel enthält, das nicht nur ein gutes Filtrieren gestattet, sondern auch beim Reinigungsprozeß sehr hilfreich ist. Das Bad der Waschmaschine wird jede 2—3 Min. geändert, die Handarbeit ist sehr vermindert, so daß die Arbeitsleistung je Mann auf das Vierfache, das stündliche Ausbringen verdoppelt, der Seifenverbrauch auf $\frac{1}{20}$ vermindert wird. Die zirkulierende Fl. wird allmählich dunkler, da sie Mineralöle usw. in Lsg. aufnimmt. Es hat sich aber gezeigt, daß die gefärbten Substanzen, die nicht durch das Filtrieren entfernt werden, die Arbeit nicht beeinträchtigen. In einem 6 Fuß-Wäscherpaar beträgt die gesamte zirkulierende Fl. rund 500—600 Gallonen. Wenn diese Menge einmal am Tage destilliert wird, so ist dies mehr als genügend; es genügt auch die Dest. jeden zweiten Tag auszuführen. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. 139—52.) WILKE.

Maschinenfabrik Friedrich Haas Ges. Neuwerk, Lennep (Rheinland), Drehbarer, innen- und außenbeheizter Trommeltrockner mit eingebautem, sich mit der Trommel drehendem Heizröhrensystem. Die Trommel wird sowohl von innen durch das Heizröhrensystem, als auch von außen u. innen durch Heißluft beheizt, die durch unter der Trommel in Kanälen angebrachten Heizkörpern erzeugt wird. (D. R. P. 456 403 Kl. 82a vom 16/8. 1925, ausg. 23/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Maschinenfabrik Friedrich Haas Ges. Neuwerk, Lennep (Rheinland), Trockentrommel mit Außen- und Innenbeheizung, in die heizbare hohle Hubschaufeln eingebaut sind, die durch Mantelöffnungen mit der die Trommel umgebenden Heizkammer in Verb. stehen. Die Trockenluft wird in den doppelwandigen Heizkammerwänden erhitzt, von denen die inneren Wände ganz oder streckenweise aus Blechen hergestellt sind. (D. R. P. 456 740 Kl. 82a vom 25/12. 1925, ausg. 29/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

A. U. Westfelt, Stockholm, Wärmeschutzmasse. Mit in der Hitze gasentwickelnden Stoffen, wie $KClO_3$ u. gegebenenfalls gepulverten hitzebeständigen Stoffen gemischtes Wasserglas wird auf hohe Temp. erhitzt, wobei es eine beträchtliche Volumvermehrung erfährt. (E. P. 283 055 vom 28/5. 1927, ausg. 26/1. 1928.) KÜHLING.

Bradford R. Phillips, Healdton, Oklahoma, Masse zum Imprägnieren von Treibriemen u. dgl. Die M. besteht aus einer Lsg. von Gummi in Terpentin o. dgl., Dextrose u. Styrazlsg. (A. P. 1 657 685 vom 19/3. 1926, ausg. 31/1. 1928.) SCHÜTZ.

III. Elektrotechnik.

W. Schulz, Elektrische Heizplatte für konstante Temperatur. Beschreibung einer elektr. Heizplatte, die gestattet, Erwärmungen in Tag- u. Nachtbetrieb ohne besondere Aufsicht mit automat. Temp.-Regulierung durchzuführen. (Chem. Fabrik 1928. 91—93. Frankfurt a. M.-Ginnheim.) SIEBERT.

E. Löwenstein, Elektrische Hochtemperaturöfen nach Tammann. Bericht über die neuere Entw. dieser Öfen. Sie werden jetzt bis zu Größen von 150 kg hergestellt. (Chem. Fabrik 1928. 77—78. Göttingen.) BLOCH.

Adolf Ergang, Perforierte Sonderbleche für Kathoden, Filterbleche und sonstige Verwendungszwecke. Beschreibung der Vorzüge der Netzbleche des Vf. (Chem. Fabrik 1928. 78—80. Magdeburg.) BLOCH.

Naoto Kameyama, Synthetischer Bleiglanz als Radiodetektor. Bericht über die Arbeiten von W. OGAWA u. Mitarbeitern. Synthet. Bleiglanz wird durch Schmelzen von aus essigsaurer Pb-Acetatlg. durch H_2S gefällttem PbS erhalten. Gewisse Zusätze, besonders Ag_2S (ca. 7,5%) u. Tl_2S (ca. 0,5%), erhöhen die Empfindlichkeit des Präparates. Bei Zusatz von Ag_2S enthält das Präparat Ag-Metall. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 1—3.) LINDENBAUM.

Langbein-Pfanhauser-Werke Akt.-Ges., Leipzig-Sellerhausen, Elektrolytisches Verfahren und Vorrichtung hierzu, 1. dad. gek., daß ein Teil der Stromlinien zwischen den Elektroden durch Anordnung eines keine Stromzuführung von außen aufweisenden, metallenen Leiters im Elektrolyten gesammelt u. verteilt wird. — 2. Vorr. zur Ausübung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß der metallene Leiter außer an seinen den Elektroden zugekehrten Endflächen, deren Größe, Gestalt u. Abstand dem zu beeinflussenden Anteil der Stromlinien entsprechend bemessen sind, gegen den Elektrolyten isoliert ist. — Es können beliebige, gleichmäßig oder ungleichmäßig verteilte elektrolyt. Wrkgg. auf die Kathoden- bzw. Anodenflächen erzielt werden. (D. R. P. 455 506 Kl. 48 a vom 5/11. 1926, ausg. 4/2. 1928.) KÜHLING.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin (Erfinder: **Victor Paschki**, Schulzendorf), *Vorrichtung zum raschen Anheizen von elektrischen Salzbadöfen*, 1. dad. gek., daß ein Käfig aus Metall oder einem anderen die Wärme u. den elektr. Strom gut leitenden Baustoff in das Salz eingebettet wird. — 2. dad. gek., daß statt eines Käfigs mit stehenden Einzelstäben ein Hohlzylinder verwendet wird. — Die Stäbe können als Rohre ausgebildet sein. (D. R. P. 455 696 Kl. 18 c vom 22/11. 1925, ausg. 7/2. 1928.) KÜHLING.

Electro Compound Co., übert. von: **Steven G. Bedlovitz**, Cleveland (Ohio), *Schmiermittel* für elektr. Leitungsdrähte u. Kabel beim Durchziehen durch Rohrleitungen, bestehend aus 3 Teilen *Baumwollsaatöl* u. 5,84 Teilen K·OH, die in 88,83 Teile k. W. hineingegeben werden u. dann zum Sieden gebracht werden. Darauf werden 2,33 Teile Rindenextrakt, z. B. von der Rüste, zugesetzt, u. die h. Lsg. wird dann k. gerührt. (A. P. 1 659 075 vom 19/2. 1924, ausg. 14/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Hans Gerdien**, Berlin-Grünwald), *Glühkathodenröhre*, dad. gek., daß die Glühkathode aus einer chem. Verb. des Hf besteht. — Die Verb. des Hf senden sehr leicht Elektronen aus, die Kathoden bedürfen daher nur eines geringen Energieaufwandes zur Heizung. (D. R. P. 455 364 Kl. 21 g vom 18/5. 1923, ausg. 30/1. 1928.) KÜHLING.

General Electric Co., New York, übert. von: **Gorton R. Fonda**, Schenectady, *Glühfäden*. Die zu behandelnden Wolframglühfäden werden innerhalb eines Gefäßes, auf dessen Boden eine Schicht von ZrCl₄ ruht, durch das ein lebhafter Strom von H₂ geleitet wird u. welches durch einen Heizmantel o. dgl. auf 300° erhalten wird, mittels durchgeleiteten elektr. Stromes auf etwa 1500° erhitzt. Dabei bildet sich auf dem Faden innerhalb weniger Sekunden ein Belag von metall. Zr, das beim weiteren Erhitzen des Fadens im Vakuum auf etwa 2600° sich mit dem W des Fadens legiert. Die Erzeugnisse besitzen längere Lebensdauer als zirkonfreie Wolframglühfäden. (A. P. 1 658 712 vom 30/8. 1924, ausg. 7/2. 1928.) KÜHLING.

Co. Générale d'Électricité, Frankreich, *Elektrische Sammler*. Der akt. M. der negativen Platten werden 0,1—1% V, Ni, Co, W, Mo oder Cu als Metallpulver, Oxide oder Salze zugefügt. Der Zusatz gestattet die Verringerung der bei Beendigung des Ladens erforderlichen Spannung. (F. P. 631 692 vom 28/3. 1927, ausg. 24/12. 1927. D. Prior. 17/4. 1926.) KÜHLING.

Torsten Andreas Frithjofsson Holmgren, Stockholm, *Elektrische Widerstände*. SiC, MgO, CaO oder ein ähnliches Metalloxyd u. gegebenenfalls ein gepulvertes hochschm. Metall u. Graphit werden innig gemischt, geformt, wenn erforderlich unter Druck, u. die M. in einer Atm. von CO bei wenigstens 1200° gebrannt. Die Erzeugnisse werden bei gewöhnlicher oder mäßig hohen Temp. ohne weiteres als Widerstände gebraucht, zur Verwendung bei hohen Temp. werden sie bis zur Oxydation der oberflächlichen Teile in einer O₂ enthaltenden Atm. erhitzt u. gegebenenfalls mit einer Glasur versehen. (A. P. 1 658 334 vom 14/1. 1925, ausg. 7/2. 1928. Schwed. Prior. 22/1. 1924.) KÜ.

R. Bosch Akt.-Ges., Stuttgart, *Elektrische Kondensatoren*. Die Grundkörper werden erst mit Schwefel imprägniert u. dann noch h. in einen niedrig schm., isolierenden Stoff, z. B. Montanwachs, getaucht. Das Verf. verhindert die Bldg. von luftgefüllten Hohlräumen. (E. P. 283 144 vom 22/11. 1927, Auszug veröff. 29/2. 1928. Prior. 5/1. 1927.) KÜHLING.

Dubilier Condenser Co. (1925) Ltd., England, *Elektrische Kondensatoren*, bestehend aus abwechselnden Lagen von Blattmetall u. Schichten, die aus je einer oder mehreren Lagen Papier u. Cellophan bestehen. Die Mitverwendung des Papiers verhindert das Gleiten der Cellophanblätter u. wirkt den schädlichen Einflüssen entgegen, welche durch Risse u. dgl. im Cellophan bedingt werden. (F. P. 631 798 vom 29/3. 1927, ausg. 26/12. 1927. A. Prior. 21/6. 1926.) KÜHLING.

Faustel Products Co., Inc., übert. von: **E. W. Engle**, North-Chicago, V. St. A., *Elektrolytische Gleichrichter*. Dem aus H₂SO₄ bestehenden Elektrolyten von Gleichrichtern, welche Blei- u. Tantalelektroden enthalten, wird ein Salz des Co zugeführt. Z. B. gibt man 5 g CoSO₄ zu je 150 ccm H₂SO₄ von 1,25 D. (E. P. 283 208 vom 30/12. 1927, Auszug veröff. 29/2. 1928. Prior. 7/1. 1927.) KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

W. Kärsten, *Die Chemie und die Wasserversorgung*. Eingehende Schilderung der Aufgaben des Chemikers im Wasserversorgungswesen u. der Wichtigkeit ihrer restlosen Durchführung. (Wasser u. Gas 18. 440—42. Essen.) WOLFFRAM.

Bohumir Ptáček, *Antikrustin*. Das Mittel hat sich als geeignet zur Verhinderung der Bldg. von Kesselstein in Dampfkesseln u. Rohrleitungen erwiesen. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52. 246—48.) RÜHLE.

K. Taussig, *Wasserreinigungsanlage für die größten Kessel der Welt*. Die Arbeit bringt eine Inhaltsangabe einer schon früher referierten amerikanischen Veröffentlichung (vgl. C. 1927. II. 1743). (Arch. Wärmewirtsch. 9. 96—98. Gleiwitz.) SPLITTGERBER.

W. Olszewski, *Das Monochloraminverfahren zur Desinfektion von Schwimmbeckenwasser*. Aus Laboratoriums- u. Betriebsverss. geht hervor, daß die Entw. von Monochloramin sowohl nach dem Verf. der deutschen Solvay-Werke A. G. in Bernburg (D. R. P. 306193) wie auch durch Zers. der Natriumhypochloritlauge der I. G. Farbenindustrie A.-G. in Verdünnung von mindestens 1:30 mit 0,5%ig. NH₃-Lsg. zur Desinfektion von Schwimmbeckenwasser zu empfehlen ist. (Chem.-Ztg. 52. 141 bis 142. Dresden, Städt. Wasserwerke.) SPLITTGERBER.

Lucien Cavel, *Beitrag zur Kenntnis aktivierten Schlammes*. Es wurde festgestellt, daß nach einer durch 5 Monate im Laboratorium fortgesetzten Durchlüftung eines zur Wasserreinigung dienenden Schlammes wenig von der organ. Substanz, aber 67,17% vom N verschwunden war. Bei Benutzung des Schlammes im Betrieb steigt der N-Gehalt von 1,75 auf 5,15, wobei die Wirksamkeit fast auf Null sinkt. Sie steigt auch im Betrieb bei mehrtägiger Durchlüftung des Schlammes u. dadurch bedingter Entfernung des Ammoniaks. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 433—36.) BERLITZER.

Max Prüß, *Eine neue Frischwasserkläranlage für getrennte Schlammfäulung mit künstlicher Schlammumwälzung und künstlicher Beheizung*. In Essen-Frohnhausen ist durch eine Erweiterung der Kläranlage die Möglichkeit geschaffen worden, bei gleichem Abwasser den Betrieb der neuen Frischwasserkläranlage für getrennte Schlammfäulung, künstliche Schlammumwälzung u. Beheizung mit dem Betrieb der schon vorhandenen alten Emscherbrunnen mit Gasgewinnung zu vergleichen, wobei sich für die neue Anlage noch Vorteile herausstellten. (Gesundheitsing. 51. 97—107. Essen, Emscher-genossenschaft, Abwasseramt.) SPLITTGERBER.

F. Liebert und W. M. Deerns, *Die Methode von Vorce für die Bestimmung von sehr kleinen Mengen Phenol in verunreinigtem Wasser*. Die Methode von VORCE (C. 1925. II. 1888) wurde nachgeprüft. Kautschuk- u. Korkverb. sind zu vermeiden. Bei Behandlung mit H₂O₂ ist Licht auszuschließen. Andere Stoffe von saurer Natur können bisweilen das Ergebnis etwas erhöhen. (Chem. Weekbl. 25. 103—05. Helder, Rijksinstit. Chem. Microbiol. en Hydrogr. Visscherijonderzoek.) GROSZFELD.

Julius Ostertag, Stuttgart, *Verfahren zur Vermeidung von Kesselsteinablagerungen* durch kieselsaure Salze, dad. gek., daß man durch zeitweiliges oder dauerndes Abführen von Kesselwasser ins Freie die Konz. des Kesselwassers an leichtlöslichen Salzen auf solcher Höhe hält, daß unter allen Umständen die Gesamtalkalität des Kesselwassers nicht allein durch Natriumsilicat, sondern auch durch Na₂CO₃ gebildet wird. Das Abführen des Kesselwassers geschieht durch eine an beliebiger Stelle des Kessels, jedoch unterhalb des niedrigsten Wasserstandes, angeschlossene Leitung dauernd oder vorübergehend zu einem beliebigen Wärmeaustauscher, der ermöglicht, dem abgeführten Kesselwasser die Wärme weitmöglichst zu entziehen, event. unter Umsetzung der Wärme in Dampf. (A. P. 1 657 443 vom 17/6. 1927, ausg. 24/1. 1928. D. Prior. 26/11. 1925.) M. F. MÜLLER.

J. Calder, Boston, V. St. A., *Verhinderung der Korrosion und Kesselsteinbildung in Dampfkesseln* durch Zusatz von feinem Staub einer Metallverb., die aus Fe, Zn u. Graphit besteht, zu dem W., Öl u. anderen Fil. Der Staub bildet mit W. verrührt eine Emulsion, die größeren Teile setzen sich dabei ab. (E. P. 280 991 vom 28/7. 1926, ausg. 22/12. 1927.) M. F. MÜLLER.

Hermann Manz, Berlin, *Entfernung des Sauerstoffs aus Wasser* durch Überleiten über die Kathode einer elektrolytischen Zelle unter Verwendung von leicht angreifbarem oxydierendem Material als Anode u. unter Anwendung von niedriger Spannung, insbesondere schwach kathod. Polarisierung. (D. R. P. 456 459 Kl. 85b vom 21/3. 1926, ausg. 23/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Otto Walter, Halle a. S., *Vorrichtung zur Aufbereitung von Rohwasser durch Zusatz von Chemikalienlösungen*, bestehend aus einer selbsttätigen, z. B. als schwimmergesteuerter Schieber ausgebildeten Meßvorr. für das Rohwasser u. die zuzusetzende Chemikalienlsg. u. einer von Hand einstellbaren zusätzlichen Regelvorr. für die hydrostat. Druckhöhe, unter der die Chemikalienlsg. zufließt. Der Schieber ist für die Regelung

des Chemikalienzusatzes als ein mit einem Durchflußkanal versehener Kolbenschieber ausgebildet. Die Zuflußmenge der Chemikalienlg. wird durch ein System von in die Laugenleitung eingebauten Hähnen geregelt u. die Sonderregelung findet durch ein Posaunenrohr statt oder durch einen in bezug auf die Höhe des Scheitelpunktes einstellbaren Schlauch oder durch eine ähnlich wirkende Vorr. Die Sonderregelung kann auch von einem Hochbehälter aus geschehen, der mit Standhöhenstellvorr. für den Fl.-Spiegel versehen ist. (D. R. P. 456 611 Kl. 85b vom 25/3. 1926, ausg. 28/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Paige & Jones Chemical Co., Inc., New York, übert. von: **Robert O. Friend** und **Martin Kullander**, Hammond (Indiana), *Apparatur zum Enthärten von Wasser unter gleichzeitiger Regenerierung des Enthärtungsmittels*, bestehend aus einem zylindr. Gefäß, in dem das Enthärtungsmittel enthalten ist, wie Zeolith etc., u. einem zweiten kleineren Gefäß mit dem Salz zum Regenerieren des Enthärtungsmittels; dieses ist mit dem unteren Teil u. dem Deckel des großen Gefäßes durch Rohre verbunden. Das unter Verbindungsrohr trägt einen Hahn der mit mehreren Rohren, wie die Zu- u. Ableitungen des harten u. enthärteten W., verbunden ist u. dessen Kücken derart durchbohrt ist, daß durch geeignete Kükenstellung die Zu- u. Ableitungen des W. geregelt werden u. daß gleichfalls auch eine Umstellung zur Regenerierung des Enthärtungsmittels durch die Salzlg. ermöglicht wird. (A. P. 1 659 023 vom 28/5. 1926, ausg. 14/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Fritz Schmidt, Deutschland, *Reinigungs- und Enthärtungsmittel für Wasser*, bestehend aus einem Gemisch von *Ätznatron* oder *Natron*- oder *Kalilauge*, Na_2CO_3 u. W. unter eventl. Zusatz von *Silicaten*, *Aluminaten* oder *Aluminiumsilicaten*. — 6 Teile $\text{Na} \cdot \text{OH}$, 60 Teile Na_2CO_3 u. 34 Teile W. werden zusammen fein gemahlen — oder 12 Teile *Natronlauge* (40%_{ig.}), 65 Teile Na_2CO_3 u. 23 Teile W. — oder 10 Teile *Kalilauge* (50%_{ig.}), 65 Teile K_2CO_3 u. 25 Teile W. — 1 Teil *Kaolin* wird in 10 Teilen W. angerührt, andererseits werden 6 Teile K- oder *Na-Wasserglas* in 40 Teilen W. gel. u. 13 Teile *Natronlauge* (40%_{ig.}), 10 Teile Na_2CO_3 u. 18 Teile $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ zugegeben. Die beiden Lsgg. vereinigt werden zum Sieden gebracht. Von dieser Lsg. werden 100 g auf 100 l W. benötigt. (F. P. 631 530 vom 28/3. 1927, ausg. 22/12. 1927.) M. F. Mü.

Frederick A. Dallyn, übert. von: **Antoine V. de Laporte** und **Frederick R. Manuel**, Toronto (Ontario), Canada, *Reinigung von Abwässern* durch Zusatz eines Oxydations- u. Sterilisierungsmittels, wie *Chlor*, u. einer geringen Menge *Al-* u. *Fe-Salze*, die eine Adsorption, Koagulation u. Fällung der in dem W. enthaltenen *Al-* u. *Fe-Salze* bewirken. Der erhaltene Schlamm wird immer wieder zur Reinigung neuer Mengen W. benützt, nachdem er vorher durchlüftet wurde, um die darin enthaltenen Verbb. auf eine möglichst hohe Oxydationsstufe zu bringen. (A. P. 1 658 974 vom 12/4. 1926, ausg. 14/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Karl Imhoff, Taschenbuch der Stadtentwässerung. (Stichwortverz. bearb. von O. Bernards). 5. verb. Aufl. München: R. Oldenbourg 1928. (VI, 115 S.) 8°. Lw. nn. M. 4.60.

V. Anorganische Industrie.

Ch. Antenay, *Aktive Kohlen, entfärbende Kieselsäuren und Erden*. Es werden noch (vgl. C. 1928. I. 736) entfärbende Erden (Walkerde), der Bauxit, der sie ersetzen soll, ferner die Infusorienerde u. das Kieselsäuregel erörtert. (Ind. chimique & Rev. gén. Matières colorantes Teinture etc. 14 [1927]. 542—46. 15. 9—10.) RÜHLE.

A. Dubosc, *Graphit*. Die natürlichen Graphitlager der Erde werden aufgezählt. Die bekannten Verf. der künstlichen Graphitherst. werden besprochen. Die Reinigung von natürlichem Graphit wird erläutert. Das Verf. von MOISSAN wird eingehend diskutiert. Die chem. Analyse von natürlichem u. künstlichem Graphit wird erörtert. (Caoutchouc et Guttapercha 24 [1927]. 13 774—75. 13 809—10. 13 855—56.) HAUSER.

J. R. Donald, *Kohlendioxyd und seine Darstellung in Canada*. Zusammenfassende Besprechung seiner Darst. aus Carbonaten durch H_2SO_4 oder Hitze, aus Verbrennungsgasen, z. B. von Dampfkesseln (Koksverf.), aus alkoh. Gärungen, ferner seiner Reinigung nach dem Verf. von BACKHAUS durch Adsorption der Verunreinigungen durch aktivierte Kohle, u. der Verwendungsarten von CO_2 . (Canadian Chem. Metallurg. 12. 3—7.) RÜHLE.

Howard W. Geisler, *Trocken-Eis*. Diesen Namen führt als Kühlmittel feste Kohlensäure (festes Kohlendioxydgas), die nun in Form eines aus Kohlensäure-Schnee

gepreßten Kuchens von jeder gewünschten Größe eine Handelsware geworden ist. Zur Gewinnung wird die bei der Spiritusbereitung aus Melasse als Nebenprod. abfallende CO₂ (als fl. CO₂) durch eine Anzahl sehr kleiner Löcher (Düsen) gezwungen u. das entstehende Geflochte unter Druck in besonders eingerichtete Kessel übergeführt, welche den Schnee auffangen u. festhalten. Aus diesen Kesseln wird der Schnee automat. weggefegt u. unter 3000 Pfund Druck zu festen weißen Blöcken von außerordentlicher Härte geformt. — Trocken-Eis findet Anwendung als Frisch-erhaltungsmittel für weite Transporte von zur Ernährung dienenden Fischen, ferner zu Transporten von Butter, Käse, Eiern u. besonders von Eiscreme. (General Science Quarterly 12. 413—18.)

BLOCH.

J.-H. Frydender, *Theoretische und praktische Beiträge über Javelwasser und Chlorkalk*. (Rev. Produits chim. 30 [1927]. 881—84. 921—27.) SPLITTGERBER.

Aktiebolaget Karlstadt Mekaniska Verkstad, Karlstadt Schweden *Schwefel-öfen*, bestehend aus einer sich drehenden Trommel mit einem darin befindlichen offenen Zylinder von geringerem Querschnitt als die Trommel. (N. P. 43 346 vom 3/3. 1925, ausg. 8/11. 1926.) KAUSCH.

Wilhelm Bachmann, Seelze b. Hannover, *Komplexverbindungen des Fluors*. Man erhitzt Verb., die Elemente enthalten, die mit F fluorkomplexe Verb. liefern (SiO₂) mit Metallfluoriden (CaF₂) in Ggw. von Kohle im elektr. Ofen so daß sich neben den komplexen Fluoriden noch Carbide bilden. (Oe. P. 108 677 vom 18/12. 1925, ausg. 25/1. 1928.) KAUSCH.

Walter Demann, Horde i. W., *Herstellung farbloser neutraler Ammoniumsulfatkrystalle*. (D. R. P. 455 628 Kl. 12 k vom 25/7. 1925, ausg. 7/2. 1928. — C. 1926. II. 2837.) KÜHLING.

Pacific Nitrogen Corp., Philadelphia, übert. von: **Walter Dannenbaum**, Frankford Pennsylvan. *Argon*. Man unterwirft ein Gasgemisch von N₂ u. H₂, das mehr als 1/10 Vol.-% Ar auf das Vol. N₂ enthält, der Einw. eines akt. Katalysators, um N₂ u. H₂ zu NH₃ zu vereinigen, das dann von dem Ar getrennt wird (Fe'', Fe₂O₃ u. Al₂O₃). (A. P. 1 658 631 vom 13/10. 1926, ausg. 7/2. 1928.) KAUSCH.

M. Buchner, Kleefeld b. Hannover, *Aluminium- und andere Nitrate*. Ton, Bauxit oder andere Erze, die z. B. Zn oder Ce enthalten, werden mit HNO₃ in Kesseln, die aus einer säurefesten Legierung (von Fe, Ni u. Cr oder Mo) bestehen, bei 80—100° behandelt u. dann die Temp. auf 80—100° gehalten, sowie der Druck erhöht. (E. P. 282 772 vom 23/12. 1927, Auszug veröff. 22/2. 1928. Prior. 24/12. 1926.) KAUSCH.

Soc. Générale Metallurgique de Hoboken, Hoboken-lez-Anvers, Belgien, *Zinkoxyd*. Man erhält gesintertes, Fe₂O₃ oder CuO enthaltendes u. zur Red. geeignetes ZnO durch Rösten eines Gemisches von ZnSO₄ u. ZnS (Zinkblende), Fe-Pyriten oder Fe- u. Cu-Pyriten mit Abzugsgebläse. (E. P. 282 706 vom 27/5. 1927, Auszug veröff. 22/2. 1928. Prior. 30/12. 1926.) KAUSCH.

Anton Kratky, Wien, *Herstellung von grünen, insbesondere smaragdgrünen Korunden* (oriental. Smaragden) durch Niederschmelzen reiner Tonerde mit Spuren eines Gemisches von Kobaltzinkoxyd in der Knallgasflamme, dad. gek., daß durch Herabsetzung der Temp. der Gebläseflamme bis nahe an den Schmelzpunkt der Tonerde, z. B. durch kontinuierliche Zuführung einer kleinen Luftmenge zum Gebläsestrahl, allein oder in Verb. mit einer Herabsetzung der Schmelztemp. der Tonerde eine Verflüchtigung der färbenden Zusätze verhindert wird. (Oe. P. 108 704 vom 22/5. 1926, ausg. 25/1. 1928.) SCHALL.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

A. D. Cowper und **J. F. Williams**, *Eine zu empfehlende Normalmethode des Löschens bei der Untersuchung von Baukalk*. Durch „isotherm.“ Löschen im großen Wassrüberschuß u. bei schnellem Rühren einer Probe ungelöschten Kalkes, die auf eine Korngröße von 0,5 cm zerkleinert worden ist, bei wenigstens 50° u. beim Siedepunkt wird ein reproduzierbares Prod. erhalten. Dessen Ergiebigkeit ist ein gutes Mittel zur Qualitätsfeststellung des Kalkes, wenn das bessere der beiden Ergebnisse benutzt wird. Auf diesem Wege werden die sonstigen Nachteile beim Löschen automat. vermieden. In der Praxis kommt es auf die maximale Ergiebigkeit an; es ist deshalb anzunehmen, daß die neue Methode gut vergleichbare Resultate mit den unter günstigen Bedingungen in der Praxis erhaltenen Werten ergibt. Es ist eine größere Anzahl engl.

Kalksorten untersucht worden, die zeigen, daß die beiden oben angegebenen Temp. genügen, um richtige Vergleiche anstellen zu können. Trotzdem braucht die maximale Ergiebigkeit eines besonderen Kalkes nicht bei einer der beiden Temp. entwickelt zu werden. In diesem Falle wird der Hersteller nur die für seinen Kalk günstigste Temp. angeben, bei der man dann die Normalmethode auszuführen hat. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T 31—35. Garston [Herts.], Building Res. Stat.) WILKE.

J. Kreidl, Wien, *Trübungsmittel für Emailen, Glasuren u. dgl.*, bestehend aus künstlichen Aluminiumalkali- oder -erdalkalisilicaten, vorzugsweise solchen Erzeugnissen, welche 2 Teile SiO₂ auf 1 Teil Metalloxyd enthalten. Zwecks Herst. dieser Stoffe behandelt man Aluminiumsilicate mit den Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien oder Erdalkalien oder mit Mischungen dieser Verbb. Man trägt z. B. Kaolin in kochende Natronlauge ein u. trocknet das Erzeugnis, gegebenenfalls bei erhöhter Temp. (E. P. 283 130 vom 17/11. 1927, Auszug veröff. 29/2. 1928. Prior. 4/1. 1927.) KÜHLING.

K. Stoll, Berlin, *Glasartige Überzüge auf Steinen u. dgl.* Die Steine, Kunststeine u. dgl. werden mit, gegebenenfalls Farbstoffe, Erweichungsmittel u. dgl. enthaltenden Lsgg. von Harnstoff-Formaldehydharz bestrichen, denen auch Phenolformaldehydharz zugesetzt sein kann. Zweckmäßig wird das Bestreichen mehrmals wiederholt u. nach jedem Aufstrich das Lösungsm. verdunstet. (E. P. 282 786 vom 28/12. 1927, Auszug veröff. 22/2. 1928. Prior. 29/12. 1926.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **L. E. Barringer**, Schenectady, V. St. A., *Überzüge auf Steinen, keramischen Massen o. dgl.* Die vorzugsweise aus Asbest, Mischungen von Asbest u. MgO o. dgl. u. gegebenenfalls Farb- u. Füllstoffen bestehenden Grundkörper werden mit mehrwertigen Alkoholen oder mehrbas. Säuren, wie Glycerin oder Phthalsäureanhydrid, die mit Farbstoffen u. Plastifizierungsmitteln gemischt sein können, bestrichen, bestäubt o. dgl. u. bis zur Erhärtung des Überzuges bei 150—200° erhitzt. Ein Farbstoffe enthaltender Überzug wird zweckmäßig mit einem ungefärbten Überzug bedeckt. (E. P. 282 810 vom 29/12. 1927, Auszug veröff. 22/2. 1928. Prior. 29/12. 1926.) KÜHLING.

N. V. Maatschappij tot Beheer en Exploit van Oetrooten, Amsterdam, übert. von: **W. Zimmerstadt**, Berlin, *Glasherstellung*. Bei der Herst. von Tafelglas werden die Teile, mit denen das Glas beim Glühen, Walzen, Kühlen u. dgl. in Berührung kommt, gefurcht, gerippt o. dgl., um die schädliche Wrkg. von Temperaturunterschieden zu verringern. (E. P. 282 756 vom 22/12. 1927, Auszug veröff. 22/2. 1928. Prior. 30/12. 1926.) KÜHLING.

C. Trenzen, Venlo, Holland, *Gläser*, besonders für Laboratoriumszwecke. Die Gläser enthalten etwa 75% SiO₂, neben B₂O₃, Al₂O₃, ZnO sowie Alkalien u. Erdalkalien. Das Mengenverhältnis von Erdalkalioxyd zu SiO₂ soll etwa 1:7,1, das von Na₂O zu SiO₂ etwa 1:6,52, das von Na₂O zu K₂O etwa 5:1, das von B₂O₃ zu SiO₂ etwa 1:300, das von E₂O₃ zu ZnO etwa 1:1,2, das von B₂O₃ zu Al₂O₃ etwa 1:1 betragen. Die Gläser werden von kochendem W. nicht angegriffen. (E. P. 282 768 vom 23/12. 1927, Auszug veröff. 22/2. 1928. Prior. 31/12. 1926.) KÜHLING.

Deutsch-Englische Quarzschmelze G. m. b. H. (Erfinder: **Christian Elsässer**), Berlin-Charlottenburg, *Formgebung von amorph erschmolzenem Quarz*, 1. dad. gek., daß gepulverte bis gekörnte Abfälle dieses Werkstoffes mit säurefesten Silicatkiten, besonders Wasserglas, nach bereits bekannten Methoden der Kitt- u. Betonformgebung gestaltet u. dann mit Säure behandelt werden. — 2. gek. durch die Schmelzung der Oberfläche des Formlings nach an sich bekannten Methoden. — Die Erzeugnisse besitzen große Festigkeit u. Säurebeständigkeit. (D. R. P. 455 305 Kl. 80 b vom 17/1. 1926, ausg. 28/1. 1928.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, übert. von: **L. B. Miller**, Lynn, V. St. A., *Quarzglas*. (E. P. 282 733 vom 5/12. 1927, Auszug veröff. 22/2. 1928. Prior. 29/12. 1926. — C. 1927. II. 727 [A. P. 1 628 468].) KÜHLING.

Quartz et Silice, Paris, *Quarzglas*. Ein Kohlenstab wird mit Sand umgeben u. die M. mittels durchgeleiteten elektr. Stromes in oxydierender Atmosphäre auf hohe Temp. erhitzt. Die oxydierende Atmosphäre wird entweder mittels durch den Ofen geleiteter Luft oder O₂ oder dadurch erzeugt, daß der um den Kohlenstab angeordnete Sand befeuchtet wird. (E. P. 283 148 vom 23/12. 1927, Auszug veröff. 29/2. 1928. Prior. 5/1. 1927.) KÜHLING.

Co. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Quarzglas*. (F. P. 32094 vom 31/5. 1926, ausg. 9/9. 1927. A. Prior. 1/6. 1925. Zus. zu F. P. 549241; C. 1923. IV. 12. — C. 1926. II. 1568 [E. P. 252 747].) KÜHLING.

Co. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Quarzglas*. Der Behälter, welcher den zu schmelzenden Quarz enthält, ist innerhalb eines gasdichten Behälters angeordnet, der von einer z. B. aus Graphit bestehenden, feuerfesten M. umgeben ist, die als Heizwiderstand dient. Es wird der schädliche Einfluß vermieden, welche kohlenstoffhaltige Dämpfe auf den geschmolzenen Quarz bzw. verflüchtigtes Si auf den glühenden Heizwiderstand ausüben. (F. P. 32 343 vom 12/7. 1926, ausg. 28/11. 1927. A. Prior. 13/7. 1925. Zus. zu F. P. 549241; C. 1923. IV. 12.) KÜHLING.

Quartz et Silice, Paris, *Quarzglasgegenstände*. Der Rohstoff wird innerhalb eines aus Zr oder Graphit bestehenden mit wärmeisolierenden Stoffen umgebenen Behälters mittels Induktionsströme auf 2200° erhitzt, rasch in eine Form übergeführt, in welcher er unter hydraul. Druck gestaltet wird u. dann in einen gasgeheizten Ofen gebracht, in welchem er auf 1200° wieder erhitzt u. dann langsam abgekühlt wird. (E. P. 283 174 vom 23/12. 1927, Auszug veröff. 29/2. 1928. Prior. 6/1. 1927.) KÜHLING.

G. Martin, Wembley, England, *Zementherstellung*. Bei der Zementbereitung in Drehöfen wird die Geschwindigkeit der entweichenden Gase in einigen oder allen Bereichen des Ofens über die übliche gesteigert. Die Regelung der Gasgeschwindigkeit erfolgt mittels Ventilatoren. Letztere werden vor Überhitzung geschützt, indem man die Abgase entweder vor Eintritt in die Ventilatoren zur Kesselheizung verwendet oder sie mittels eingespritzten W. abkühlt. (E. P. 232 868 vom 27/9. 1926, ausg. 26/1. 1928.) KÜHLING.

Alte Bron, Amsterdam, *Herstellung von Betonwandplatten*, bei der mittels eines horizontalen Bodens u. auf diesem abnehmbar angeordneter Wände oder Kantenstücke ein Raum gebildet wird, dessen Grundfläche der Innenseite der Platte u. dessen Höhe der Wandstärke entspricht, 1. dad. gek., daß in diesen Raum zuerst eine Schicht aus Schlackenbeton oder anderem, nagelbarem, porösem Beton gestürzt wird, wonach eine Schicht aus Schlacken- oder anderem Füllmaterial auf- oder eingebracht wird, gefolgt von einer Schicht aus wasserdichtem Beton, welche armiert sein kann. — 2. dad. gek., daß auf der Schicht aus porösem nagelbarem Beton 2 oder mehr Ränder angegossen werden, in welche die Schicht aus Schlacken oder anderem Füllmaterial eingebracht wird. — Die poröse Betonschicht kann auch mit Nuten oder Aussparungen versehen sein. (D. R. P. 455 517 Kl. 80 b vom 7/7. 1925, ausg. 4/2. 1928. Holl. Prior. 20/1. 1925.) KÜHLING.

François Gaston Cros, Frankreich, *Wasserdichtmachen von Mörtel, Beton u. dgl.* Die gemäß dem Hauptpatent erhältlichen Mischungen von Talg u. Wasserglas werden mittels etwa der gleichen Menge W. emulgiert u. die Emulsionen auf die zu dichtenden Putzmörtelflächen o. dgl. aufgestrichen. (F. P. 31 999 vom 29/1. 1926, ausg. 27/8. 1927. Zus. zu F. P. 594 062; C. 1926. I. 1016.) KÜHLING.

J. E. Harris Co., übert. von: George Sutherland, Wooster, Ohio, *Wasserdichtmachendes Mittel* für Wände usw., bestehend aus natürlichem, hochschmelzendem Asphaltgestein, chinesis. Holzöl u. Sojabohnenöl. Gegebenenfalls wird Asbestfaser u. schwarzer Farbstoff zugesetzt. (A. P. 1 658 540 vom 15/4. 1925, ausg. 7/2. 1928.) KAUF.

Georges Loppens, Belgien, *Straßenbelag*. Zerkleinerter Kalkstein u. Kies werden unter Zusatz von Wasserglas innig gemischt, zur Mischung Kalksteinstaub gegeben, die M. aufgewalzt, die Oberfläche gegebenenfalls mit weiteren Mengen Kalksteinstaub oder mit zerkleinerter Hochofenschlacke eingestäubt u. von neuem gewalzt. (F. P. 632 219 vom 6/4. 1927, ausg. 5/1. 1928. Blg. Prior. 10/4. 1926.) KÜHLING.

G. J. Eilers, Amsterdam, *Bodenbelag für Tennisplätze*. Der Belag besteht aus gekörnter Hochofenschlacke, welcher gegebenenfalls rotes Ziegelmehl beigemischt wird. (E. P. 283 168 vom 6/10. 1927, Auszug veröff. 29/2. 1928. Prior. 6/1. 1927.) KÜHLING.

Deutsche Petroleum Akt.-Ges., Berlin-Schöneberg (Erfinder: E. H. Riesenfeld, Berlin, Georg Bandte, Berlin-Cöpenick und Hans Pflug, Berlin-Steglitz), *Verarbeitung von Ölkreide* oder ähnlichen ölhaltigen Gesteinen, 1. dad. gek., daß diese Stoffe in einem Strom von mit indifferenten Gasen verd. Luft bei Temp. von etwa 150—160° behandelt werden. — 2. dad. gek., daß schwierig oder unvollkommen asphaltierbare Erdöle, Destillate o. dgl. einer mineral. Grundlage einverleibt u. dann nach Anspruch 1 behandelt werden. — Für Straßenbauzwecke geeignete Massen erhält man, wenn man die, wie vorst. hergestellten Stoffe in gemahlenem Zustande mit Asphalt

oder Erdöldestillationsrückständen mischt. (D. R. P. 455 306 Kl. 80 b vom 20/10. 1925, ausg. 28/1. 1928.) KÜHLING.

G. Baume, Paris, **P. Chambige**, Nanterre, Seine und **D. Boutier**, Paris, *Herstellung von Emulsionen* (Nachtrag zu C. 1927. I. 1103 [F. P. 613 084]) aus Petroleum u. Petroleumdestillaten, Ölen, Fetten, Stearinpech oder Kautschuk unter Zusatz von Alkoholen, Estern, Ketonen, Glycerin, weinsauren Salzen. Als Schutzkolloide werden zugesetzt Gelatine, Leim, Gummi, Eiweißstoffe, Casein oder Mg-, NH₄- u. andere Seifen. Die Emulsionen dienen zum Wasserdichtmachen u. als Überzugsmassen, insbesondere als Straßenbelag. (E. P. 255 074 vom 7/7. 1926, Auszug veröff. 8/9. 1926. Prior. 9/7. 1925.) M. F. MÜLLER.

G. Baume, Paris, **P. Chambige**, Nanterre, Seine und **D. Boutier**, Paris, *Herstellung von Emulsionen*. Anstatt Seife (vgl. vorst. Ref.) werden seifenbildende oder seifenähnliche Stoffe zugesetzt, wie Ätzalkalien, Carbonate, Alkalisulfite u. -Borate, Sulfitzellstoffablaugen etc. — Z. B. wird ein als Straßenbelag geeignetes Prod. erhalten aus Steinkohlen- u. Petroleumpech im Verhältnis 80:20 bis 30:70 unter Zusatz von Füllstoffen, wie Asbestpulver, Kieselgur, Infusorienerde, Ton, Sägespäne, Pflanzenfasern, Knochenpulver oder Schlacken, die bei der Abfallverbrennung u. in Gießereien erhalten werden. (E. P. 280 930 vom 16/11. 1927, Auszug veröff. 18/1. 1928. Prior. 17/11. 1926.) M. F. MÜLLER.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

E. J. Russell, *K. D. Glinka*. Nachruf auf den 1867 in Smolensk geborenen u. am 2/11. 1927 in Petrograd verstorbenen Forscher auf dem Gebiet der Bodenkunde. (Nature 120 [1927]. 887—88.) E. JOSEPHY.

M. Lenglen und **E. Durier**, *Bemerkungen zu Düngekalk*. Bei Proben des Handels war der Geh. außerordentlich schwankend, bei Stückkalk 67,56—92,03%, bei Kalkpulver 34,33—69,62% CaO als Oxyd oder Carbonat. Zur Best. des CaO löst man 1 g nach besonderer Vorschrift von LEDUC in 10%ig. Zuckerlsg. u. titriert acidimetr. nach Filtration. (Ann. Falsifications 21. 6—13.) GROSZELD.

E. Hiltner, *Ist eine wesentliche Jodanreicherung in Pflanzen möglich?* Vf. verneint die Frage auf Grund seiner Verss., wenn mit J gedüngt wurde; er bejaht sie, sofern die Pflanzen (Spinat, Raygras) mit Jodsalzen bespritzt wurden. Die Vers.-Pflanzen wurden im allgemeinen durch 1%₀₀ig. JK-Lsgg. nicht geschädigt; nur Buschbohnen machten eine Ausnahme. Die Ernteerträge wurden durch die J-Gaben nicht beeinflusst. (Fortschr. d. Landwirtsch. 3. 1—4.) TRÉNEL.

A. A. J. De'Sigmond, *Bodenchemie*. Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick werden die Aufgaben der 2. Kommission wie folgt umrissen: 1. Pflanzennährstoffe im Boden, 2. der Salzsäureauszug des Bodens, 3. Bodenazidität u. Basenaustausch, 4. organ. Stoffe im Boden. (Soil Science 25. 23—28.) TRÉNEL.

Selran A. Waksman, *Bodenbiologie und Biochemie*. Kurze Übersicht über die Aufgaben der 3. Kommission u. über die gehaltenen Vorträge. Folgende Gruppen der Mikroorganismen standen im Brennpunkte der Diskussion: Algen, Pilze, Bakterien, Protozoen, Nematoden, phytopathogene Pilze. Besondere Beachtung wurde der Stickstoffsammlung u. der Zers. der organ. Substanz im Boden geschenkt. Bei der Red. der Nitrate beobachtete BLOM die Bldg. von NH₃, NO, N₂O u. N₂. S wird nach GUITONEAU über Hyposulfit zu Sulfat oxydiert. Phosphate werden zu Phosphiten u. Phosphinen reduziert. Die Bldg. von Fe-Verbb. hängt nicht eindeutig von der Tätigkeit der Mikroorganismen ab. (Soil Science 25. 29—36.) TRÉNEL.

C. F. Marbut, *Klassifikation, Nomenklatur und kartenmäßige Darstellung der Böden*. Krit. Übersicht über Verss., die Böden der ganzen Erde in ihrer Abhängigkeit vom Klima zu klassifizieren u. kartenmäßig darzustellen. (Soil Science 25. 51—60.) TRÉNEL.

W. Munkelt, *Kalium- und Natriumsalze, verglichen in ihrer Wirkung auf die Guttation*. Verss. mit Roggen zeigen, daß starke Gaben von Na-Salzen die Guttation unterdrücken, während K-Salze gleicher Konz. dies nicht bewirken. Verss. mit Mohn u. Buchweizen ergaben, daß die Guttation auch bei hohen K-Gaben ausbliebt. (Ernährung d. Pflanze 24. 66—67.) TRÉNEL.

F. G. Gregory, *Die verschiedene Wirkung der Ionen von Lösungen von drei Salzen auf das Wachstum von Kartoffeln in Sandkulturen*. Vf. beschreibt eine Methode, mit Hilfe von Dreiecksprojektionen den Einfluß verschiedener Salze in Gemischen auf das

Pflanzenwachstum graph. darzustellen. (Proceed. Roy. Soc., London Serie B 102. 311—27. London, Dep. of Plant Physiology. Imp. Coll. of Science and Technology.)

HELLMERS.

J. C. de Ruyter de Wildt, *Über den Einfluß, welchen eine feinere Schrotung der Maiskörner auf die Entwicklung von Mastschweinen ausübt*. Verss. mit 2×12 Schweinen, die die bessere Mastwrkg. der feineren Schrotung besonders dann deutlich anzeigten, wenn 2 Teile Mais neben 1 Teil Gerste neben Fischmehl verabreicht wurden. Bei größeren Gerstenmengen war die bessere Mastwrkg. zwar wahrscheinlich, aber noch unsicher. Im Kot der mit grobem Mais gefütterten Tiere waren noch deutliche Maisreste (1%) der verabreichten Menge) nachweisbar. Die mit feinem Schrot gefütterten Tiere waren etwas fetter als die anderen. (Vereenig. Exploitatie Proefzuivelboerderij Hoorn 1926. 144—81. [182—86.] Hoorn, Rijkslandbouwproefstation.) GROSZFELD.

Rudolf Dietz, *Neue Einrichtung für die Bodenuntersuchungsmethode nach Neubauer*. Vf. beschreibt einen drehbaren Glaskasten, um die Einflüsse von Licht, Temp., Luftfeuchtigkeit möglichst konstant zu halten. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 3. 9 bis 10.)

TRÉNEL.

O. Lemmermann, P. Hasse und W. Jessen, *Die Beziehung zwischen Pflanzenernährung und Pflanzenwachstum und die Methode Mitscherlichs zur Bestimmung des Düngebedürfnisses des Bodens*. Geschichtliche Einführung in das Problem u. krit. Besprechung der Methode MITSCHERLICHs auf Grund eigener Verss. Vf. bestätigen die Feststellungen von MITSCHERLICH-BAULE, daß die Ertragszunahme der jeweiligen zum Höchstertrege fehlenden Nährstoffmenge proportional ist. Die Konstanz der Faktoren wird jedoch bestritten; für N u. P waren sie um so kleiner, je günstiger die übrigen Wachstumsbedingungen u. je höher die Ernten waren. Deshalb ist c_N bei Gefäßverss. kleiner als bei Feldverss. Die Frage, ob c auch vom Charakter der Pflanze abhängt, bleibt offen. Trotz Würdigung der großen Verdienste MITSCHERLICHs wird die Methode — in ihrer jetzigen Form — für die prakt. Best. des Nährstoffkapitals des Bodens abgelehnt. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B. 7. 49.) TR.

Frans Georg Liljenroth, Schweden, *Mischdüngemittel*. Rohphosphat wird mit einer Säure aufgeschlossen, welche l. Salze des Ca bildet, besonders HNO_3 , der Aufschluß filtriert, das Filtrat mittels Alkalisulfat oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vom Ca befreit, das gefällte CaSO_4 abgetrennt, die Lsg., zweckmäßig mittels NH_3 neutralisiert u. zur Trockne verdampft. Das gefällte CaSO_4 wird mittels NH_3 u. CO_2 in CaCO_3 u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verwandelt, letzteres bei weiteren Aufschlüssen zur Fällung des l. Calciumsalzes verwendet, das CaCO_3 gebrannt u. die entwickelte CO_2 bei der Gewinnung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus dem gefällten CaSO_4 mitbenutzt. (F. P. 631 233 vom 21/3. 1927, ausg. 16/12. 1927. Schwed. Prior. 14/12. 1926.)

KÜHLING.

F. G. Liljenroth, Stockholm, *Aufschluß von Rohphosphaten*. Rohphosphat wird mit Säuren, welche l. oder unl. Salze des Ca bilden, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkalisulfaten aufgeschlossen, das freiwerdende SiF_4 bzw. HF in wss. Aufschwemmungen von unl. Phosphaten des Ca geleitet, das entstandene CaSO_4 bzw. CaF_2 mit SiO_2 , Ton oder anderen Al_2O_3 enthaltenden Stoffen gemischt, auf Zement verarbeitet u. die ausgetriebene H_2SO_4 bzw. HF wie vorher verwendet. Das Austreiben des SiF_4 oder der HF kann durch Einleiten von Luft oder Dampf oder durch Zusatz von Koks zu den glühenden Massen erleichtert werden. Hierbei entstehende SO_2 wird in SO_3 u. H_2SO_4 verwandelt. (E. P. 282 704 vom 25/4. 1927, Auszug veröff. 22/2. 1928. Prior. 31/12. 1926.)

KÜHLING.

F. G. Liljenroth, Stockholm, *Behandlung von Rohphosphaten*. Die Rohphosphate werden mit H_2SO_4 oder einer Säure aufgeschlossen, welche l. Kalksalze bildet, u. unter Zusatz von Alkalisulfat zum Aufschluß das gesamte Ca als CaSO_4 gefällt. Das von der Lsg. getrennte CaSO_4 wird mittels NH_3 u. CO_2 in CaCO_3 u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verwandelt, das $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei weiteren Aufschlüssen bei der Fällung des CaSO_4 verwendet u. das CaCO_3 unter Zusatz von SiO_2 u. tonerdehaltigen Stoffen auf CO_2 u. Zement verarbeitet. (E. P. 283 187 vom 26/4. 1927, Auszug veröff. 29/2. 1928. Prior. 8/1. 1927.) KÜHLING.

Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd. und A. E. Mitchell, Stockton-on-Tees, England, *Düngemittel*, bestehend aus Mischungen von Superphosphat, NH_4NO_3 u. einem Alkalisulfat, vorzugsweise K_2SO_4 . (E. P. 282 463 vom 19/6. 1926, ausg. 19/1. 1928.)

KÜHLING.

Rhenania Kunheim Verein Chemischer Fabriken Akt.-Ges., Berlin, *Phosphate und Aluminate*. Man zersetzt Al-Phosphate durch Erhitzen auf 900° oder darüber

mit Alkalisalzen u. Erdalkaliverbb. (Oxyde, Carbonate, Sulfate oder Chloride). Das erhaltene Prod. wird mit W. extrahiert, um das Aluminat abzutrennen; das zurückbleibende Phosphat ist l. in NH_4 -Citrat u. als Düngemittel brauchbar. (E. P. 283 072 vom 24/6. 1927, ausg. 26/1. 1928.) KAUSCH.

Gas, Light & Coke Co., Westminster und **H. Hollings**, London, *Düngemittel*. Rohes Koksofen- oder Leuchtgas wird bei Temp. von etwa 40° über oder durch H_3PO_4 , farbiges Superphosphat oder gemahlenes u. mit H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl o. dgl. gemischtes Rohphosphat geleitet u. die Erzeugnisse mit einem Strom von Luft oder Feuerungsgas behandelt, um nicht chem. gebundenes NH_3 auszutreiben. Letzteres wird weiteren Mengen phosphathaltiger Rohstoffe zugeführt. (E. P. 282 927 vom 19/10. 1926, ausg. 26/1. 1928.) KÜHLING.

Rhenania-Kunheim Verein Chemischer Fabriken Akt.-Ges., Berlin, *Mischdüngemittel*. Glühphosphate, wie Thomasschlacke, Rhenania- oder Woltersphosphat werden mit der zur Neutralisation des in den Phosphaten enthaltenen freien CaO , erforderlichen Menge Ammonium- u. gegebenenfalls mit Kaliumsalzen gemischt. (E. P. 283 194 vom 15/11. 1927, Auszug veröff. 29/2. 1928. Prior. 8/1. 1927.) KÜ.

Montan- und Industriewerke vormals Joh. Dav. Starck, Tschechoslowakei, *Neutrale Phosphate*. Rohphosphate werden mit der den vorhandenen Carbonaten u. Fluoriden äquivalenten Menge Säure u. einem Stoff vermischt, welcher die in Freiheit gesetzte HF in eine flüchtige oder sehr beständige Verb. überführt, wie Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , TiO_2 , ihre Hydrate, oder, besonders, hydrat. SiO_2 . (F. P. 632 310 vom 6/4. 1927, ausg. 7/1. 1928. Tschechoslow. Prior. 25/6. 1926.) KÜHLING.

Paul H. Davey, Kent, Ohio, V. St. A. und **James A. G. Davey**, Sound Beach, Connecticut, *Behandlung von Bäumen*. Um Höhlungen an lebenden Bäumen auszufüllen oder Schnittflächen mit einer Schutzschicht zu überziehen, wird H_2SO_4 in genügender Stärke (66° Be.) oder eine andere geeignete Fl., wie KOH oder NaOH , auf die Schnittfläche gebracht, welche auf die Cellulose eine dehydratisierende oder lösende Wrkg. ausübt, so daß die behandelte Fläche einen pergamentähnlichen Überzug erhält. (A. P. 1 657 918 vom 7/11. 1924, ausg. 31/1. 1928.) SCHÜTZ.

Ignaz Kreidl, Wien, *Vertilgungsmittel für tierische Schädlinge, insbesondere Ratten und Mäuse*, dad. gek., daß es aus den Salzen der seltenen Erden oder des Th oder Zr einzeln oder im Gemenge besteht. — Es werden Brotwürfel, Fleisch oder Körner mit den gut in die bzgl. Stoffe eindringenden Vertilgungsmitteln imprägniert u. die imprägnierten Stoffe zur Verfütterung ausgestreut. Von Ce- bzw. Ceritsalzen ist besonders die Verwendung der Cerit- bzw. Ce-Chloride vorteilhaft. Z. B. wird eine mit 10% Zucker versetzte 10%_{ig} Ceritchloridlsg. zur Imprägnierung von Brotwürfeln benutzt. (Oe. P. 108157 vom 4/11. 1925, ausg. 10/12. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Ignaz Kreidl, Wien, *Herstellung von Pflanzenschutzmitteln* aus in W. unl. Mineralien, welche fungicid wirkende Verb. enthalten, dad. gek., daß diese Stoffe durch Mahlen auf Kolloidmühlen in kolloidalen Zustand oder kolloidale Lsg. gebracht werden. — Auf diese Weise erhalten Naturprod. des Mineralreiches u. Abfallstoffe verschiedener Industrien, wie S-, As-, Cu-Verbb., im Gemenge mit anderen Stoffen, wie Cu-Erzen, Cu-, As-, S-Kiesen, unmittelbar die Eignung als *Pflanzenschutzmittel*. Eine Beschleunigung der Kolloidbildg. kann durch Zusatz von Dispersionsbeschleunigern bzw. durch Anätzen erreicht werden, wobei durch entsprechenden W.- bzw. Fl.-Zusatz unmittelbar eine als *Spritzmittel* verwendbare Lsg. erhalten wird. Z. B. wird As_2S_3 , bzw. CuS , bzw. HgS auf der Kolloidmühle mit W. vermahlen, u. eine 0,08—0,2% As, bzw. 0,1—0,3% CuS , bzw. 0,08—0,2% HgS enthaltende, als Spritz- oder Beizmittel verwendbare kolloidale Lsg. gewonnen. (D. R. P. 454 569 Kl. 451 vom 12/4. 1922, ausg. 12/1. 1928. Oe. Prior. 6/4. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Victor Tafel, *Das Metallhüttenwesen im Jahre 1927*. (Vgl. C. 1928. I. 1320.) (Metall u. Erz 25. 101—06.) ENSZLIN.

J. J. Jakosky, *Fundamentale Faktoren, denen die elektrischen Methoden der geophysikalischen Forschung unterliegen. Mit besonderer Berücksichtigung der Induktionsprozesse. Vollständige Anlage*. (Engin. Mining Journ. 125. 293—300.) ENSZLIN.

Roland Blanchard und **P. F. Boswell**, *Der Stand der Untersuchungen ausgelaugter Gesteine*. I. Mitt. Zur Lsg. u. Auslaugung sulfid. Erze muß genügend S vorhanden sein. Ist derselbe nicht in den Erzen selbst vorhanden (Chalcocit), so muß er

zugeführt werden, u. zwar meist in Form von $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$. Ist die Acidität der oxydierenden Lsgg. sehr hoch, so können die Pyrite usw. in Lsg. gehen u. ziemlich weit verfrachtet werden. Ein Fällungsmittel, welches aus den Fe^{+++} -Lsgg. Limonit fällt, bildet der Kalk, welcher, wenn er neben dem zu lösenden Pyrit vorhanden ist, sofort fallend wirkt. (Engin. Mining Journ. 125. 280—85. Duncam, Ariz.) ENSZLIN.

Edmund R. Thews, *Schmelztiegelöfen in der Aluminiumindustrie*. Nach einer Besprechung der Schmelzgeräte im allgemeinen, der feuerfesten Materialien, der charakterist. Eigg. u. Rkk. von Al u. Al-Schlacken sowie der Grundsätze, nach denen die Ofenwahl stattfindet, werden die Öfen ausführlich behandelt, dabei werden folgende Punkte berührt: Korrosionswiderstand der Tiegel, Fe-Absorption des Al, Korrosion der Tiegelwände, Handhabung der Tiegel, Graphittiegel, Behandlung der Innenwände, Anwendung von Al-Bronzelack als schützender Überzug des Innern der Al-Tiegel, bei öligeuerten Tiegelöfen hervorgerufene Korrosion durch Graphitoxydation usw. (Metal Ind. [London] 31 [1927]. 597—99. 32. 3—4. 204.) WILKE.

Gerhard Wolff, *Silica- und Magnesitsteine in metallurgischen Öfen*. (Metal Ind. [London] 32. 177—78. 183. 236—37. — C. 1928. I. 965.) WILKE.

Raymond L. Sanford, *Einige Grundsätze, die die Wahl und Anwendung von permanenten Magnetstählen bestimmen*. Das Legieren mit Co hat zwar einen günstigen Einfluß auf die magnet. Eigg., aber da diese Co-Stähle 4—10-mal so teuer sind wie die alten schlechteren Magnetstähle, so spielt der Preis bei der Wahl eine große Rolle. Es läßt sich sagen, obwohl mit Co-Stählen Ergebnisse erzielt werden können, die bisher nicht erreicht werden konnten, daß ihre allgemeine Anwendung ökonom. nicht gerechtfertigt ist, ausgenommen in den Fällen, in denen Raum oder Gewicht von ausschlaggebender Bedeutung sind. Der Teil des Hysterissprunges, der zwischen der Restinduktion u. der Koerzivkraft liegt, stellt die magnet. Eigg. des Stahles dar, mit denen sich der Verbraucher vor allem beschäftigt. Er wird Demagnetisierungskurve genannt u. ist für richtig gehärtetes Material ein Teil einer Hyperbel. Das beste allgemeine Kriterium für die Qualität eines Magnetstahls ist der maximale Wert des Prod. von B_d u. H_d auf der Demagnetisationskurve, u. da dieses proportional dem Prod. von B_r u. H_c ist, so kann das Prod. $H_r H_c$ zum Vergleich der Qualität der verschiedenen Stahlorten genommen werden. Co-Stählen sind in der Qualität den W- u. Cr-Stählen überlegen, aber diese Überlegenheit kann nur durch passende Abmessungen nutzbringend angewendet werden. Die reine Ersetzung durch Co-Stähle ohne Änderung der Form kann zu Fehlresultaten führen. (Dep. Commerce, Scient. Papers Bureau Standards 22 [1927]. No. 567. 11 Seiten Sep.) WILKE.

H. Edwin Cowley, *Das Cowleyverfahren zur Zinckextraktion*. (Vgl. auch C. 1927. I. 2007.) Als Red.-Mittel wird der in feinstverteilter Form abgeschiedene C aus KW-stoff benutzt, dabei muß zum Verständnis des Verf. berücksichtigt werden, daß der durch Zers. von KW-stoffen gebildete C schnell nacheinander die Stufen des „naszierenden“ bis zum kompakten u. unwirksamen C durchläuft. Wesentlich ist bei dem Verf., daß die KW-stoffe, sei es in fl. oder fester Form, solange kalt gehalten werden, bis sie in Berührung mit dem Erz kommen. Der einzige zufriedenstellende Weg, eine große Erzmasse zu erwärmen, besteht in dem Durchführen des Erzes durch einen App., in dem es in langsamer u. ständiger Bewegung ist. Beim Zn wurde das Verf. zuerst angewandt. Das fein zerleinerte Erz wird zu diesem Zweck auf Rk-Temp. vorgewärmt u. in einem Drehrohröfen $2\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{2}$ Stdn. reduziert. So einfach die Apparatur ist, so verursacht die Ausdehnung der verschiedenen Teile beim Betrieb Schwierigkeiten. Die Zn-Dämpfe haben auch die Neigung, entgegen der Erzbewegung sich zu bewegen. Weitere Probleme waren, den Erzdurchlauf auf die gewünschte Zeit einzustellen, die Erzschicht nicht zu stark zu machen, was schließlich auch durchgeführt werden konnte. Bei Metallen, die nicht flüchtig oder nur wenig flüchtig sind, wie z. B. Pb, Sn, Cu, Fe usw., bleibt das reduzierte Metall im Rückstand u. muß daraus in geeigneter Weise extrahiert werden. Wird ein Erz reduziert, das einen niedrigen F. hat, so muß etwas schwerschmelzbares Material zugesetzt werden, das natürlich auf den Verlauf des Prozesses keinen Einfluß haben darf. Wird Innenheizung des Zylinders angewandt, so muß man darauf achten, daß die oxydierenden Gase aus der Feuerung mit dem Erz während des Red.-Vorganges nicht in Berührung kommen. Erfolgreich ist dies in einer neuen Fabrik bei London angewendet worden. (Metal Ind. [London] 32. 225—27.) WILKE.

Carl Faessler, *Die Rohstoffe für die Aluminiumgewinnung*. Überblick im Hinblick auf die Möglichkeit, die Lager Kanadas von Anorthosit u. besonders Orthoklas (KAlSi_3O_8)

mit nur 18—20% Al_2O_3 auszubeuten. Die verschiedenen Verff. werden beschrieben, Patente angeführt. (Canadian Chem. Metallurg. 12. 35—39. Quebec, Univ.) BERL.

P. Schwerber, *Gieß- und walztechnische Besonderheiten bei der Herstellung von vergüßbaren Aluminiumlegierungen*. Nach einer Besprechung des Veredlungsvorganges wird die Wahl des zu verwendenden Rohmaterials berührt. Da im Hütten-Roh-Al der Si-Geh. mit dem Fe-Geh., der ungünstig wirkt, durchweg in Proportion steht, so kann man nur reines Al verwenden. Wichtig ist die Beobachtung des manchmal hohen C-Geh. des Roh-Al u. der erheblichen Mengen Al_2O_3 beim Blechschrött. Im Gießprozeß ist es vor allem wichtig, daß jegliche Aufnahme von C durch die Schmelze nach Möglichkeit vermieden wird, die Zusatzmetalle Cu, Mn, Si usw. müssen in Form von Zwischenlegierungen (Vorlegierung, Mutterlegierung), u. zwar in ll. Form (dünne Bleche, Drähte u. ä.) zugesetzt werden. Mehrfache Temp.-Messungen mit Pyrometer sind notwendig. Von besonderer Bedeutung ist beim Gießen von Leichtmetallblöcken die Frage der Seigerung u. zwar im besonderen die des Cu. Der Cu-Geh. kann sehr stark schwanken, während z. B. die Legierung selbst 4,5 Cu enthält, reichert sich der Cu-Geh. in den Warzen auf 23% an. In walztechn. Hinsicht ist zu sagen, daß für die einzelnen Legierungen je nach ihrer Zus. ein bestimmtes Optimum der erforderlichen Verdichtung besteht, um die günstigste Veredlung zu erhalten. Nach Möglichkeit soll der Block nur in einer Richtung gewalzt u. das Drehen des Blockes um 90° nach den ersten Stichen vermieden werden. Sehr zweckmäßig ist es dagegen, die Bleche während des Warmwalzens ein oder mehrere Male um 180° in der Horizontalen zu drehen. Die Bleche erfordern sorgfältige Richtarbeit, da durch den Veredlungsprozeß ein sehr starkes Verwerfen eintritt. (Metall-Wirtschaft 6 [1927]. 1256—60. Sep.) WIL.

T. Henry Turner, *Gegen Wärme widerstandsfähige Legierungen*. Nach einer Beschreibung der an diese Legierungen zu stellenden Anforderungen u. wie man diese zu erreichen sucht, werden diese Metalle entsprechend ihrer Anwendung behandelt, u. zwar Legierungen für Dampfapparaturen, für Öfen, in Verb. mit Elektrizität, für innere Verbrennungsmaschinen, für Gewehre u. Kanonen, Gesenkstücke zum Warmschmieden u. Legierungen für die chem. Industrie. Die für jeden Verwendungszweck bewährten Legierungen werden kurz charakterisiert. Für Sicherheitsventile bei Hochdruckdampf ist eine Legierung „Platnam“ mit guten Eigg. auf dem Markt. Sie ist eine Cu-Ni-Legierung u. ist der Admiraltätsbronze bei den Dampf-temp. überlegen. Für Brenndüsen u. a. Anwendungen bei Öfen hat sich die Legierung „Chromite“ sehr gut bewährt. Sie enthält rund 67% Ni, 16% Cr u. 12% Fe. (Metal Ind. [London] 32. 153—55. 179—81.) WILKE.

K. Hofer, *Die Ursachen des Roststabverschleißes und die zu treffenden Vorbeugungsmaßnahmen*. Die wichtigsten Ursachen sind die Oxydation des Fe der Roststäbe durch O_2 der Luft bei erhöhter Temp. u. die Lsg. der gebildeten Oxyde durch den Angriff der teigigen Schlacke. Als Vorbeugungsmaßnahmen kommen in Betracht: genügende Kühlung des Rostes, so daß die zur Oxydation des Fe erforderliche Temp. nicht erreicht wird, weiter Veredlung der Roststaboberfläche durch Alitieren, Chromieren usw., Härtung der Brennbahn durch geeignete Nachbehandlung u. günstige Beeinflussung des Schmelzintervalles der Schlacke u. der Temp. des Feuerbettes durch zweckmäßige Brennstoffmischung. (Glückauf 64. 211—15. Essen.) WILKE.

F. Rapatz und **K. Krekeler**, *Die Prüfung der Bearbeitbarkeit*. Die in der Praxis üblichen Verff. zur Best. werden einer krit. Betrachtung unterzogen. Für die Festlegung der jeweiligen wirtschaftlichen Schnittgeschwindigkeit ist nach dem heutigen Stande der Erkenntnis der Drehzeitvers. allein geeignet. (Stahl u. Eisen 48. 257—61. Aachen.) WILKE.

Aubrey J. Grindle, *Die Praxis des Weichgußschmelzens*. 3 verschiedene Arten von Staubkohlsystemen für die Fe-Herst. sind auf dem Markt: das Zirkulations-system mit einer zentralen Staubstelle, von wo die Kohle durch Röhren zu den Brennern oder Öfen transportiert wird, das Behältersystem mit einer zentralen Staubstelle, von wo die Kohle in die Vorratsbehälter in der Nähe der Verbrauchsstelle gelangt u. von hier aus mittels schraubenförmigen Vorr. der Verbrennungsluft zugegeben wird u. das Einheitssystem, bei dem die Kohle in der Nähe des Ofens pulverisiert u. direkt verfeuert wird, ohne jegliche Vorratsanhäufung. Die Flammöfen müssen so konstruiert sein, daß das Metallbad ungefähr dreimal so lang wie breit ist. Die Seitenwände müssen so tief wie möglich gehalten werden. Es folgen dann Angaben über den Ofenboden, die feuerfesten Materialien u. deren physikal. Eigg. Ratsam ist es, O_2 handlich in der Nähe zu haben, um eingefrorene Abstichlöcher zu öffnen. Wo man

die Seitenwände einfach vor dem Chargieren des Ofens ausbessern kann, werden die Kosten stark durch eine Mischung aus 1 Teil Carborundum, $2\frac{1}{2}$ Teilen Ziegelstaub u. $1\frac{1}{2}$ Teilen erstklassiger Chamotte vermindert. Der P-Geh. ändert sich während des Schmelzens fast gar nicht. Der benutzte Kohlenstaub darf nicht mehr als 1% S enthalten. Als geeignet wird eine Kohle betrachtet mit 13 500 engl. Wärmeinheiten, 30% flüchtigen Stoffen, weniger als 8% Asche, weniger als 1% S u. weniger als 3% Feuchtigkeit. (Foundry 56. 139—42.) WILKE.

P. W. Ellwanger, *Die Beziehung des Polierens zum Verchromen*. Es wird vorgeschlagen, zur Erzielung besserer Resultate mehr Sorgfalt auf das Polieren vor dem Verchromen zu legen. (Metal Ind. [New York] 26. 77—78.) WILKE.

Leslie Wright, *Chrom als ein Vorbeugungsmittel gegen Korrosion*. (Metal Ind. [New York] 26. 74—76. — C. 1928. I. 1093.) WILKE.

W. Stender und **A. Iwanow**, *Elektrolytische Entzinnung von Kupferabfällen*. (Vgl. C. 1927. I. 1519.) Es wurden Verss. in salzsauren Lsgg. gemacht. In Kochsalzlgg. von 1,2% NaCl bei Stromdichten von etwa 50 A/qm ist eine vollständige Entzinnung möglich u. der Prozeß kann nach den Veränderungen der Spannung überwacht werden. Die Regeneration des Zinnes gestaltet sich hier schwierig. — In einer 3%ig. Salzsäurelgg. ist auch bei hohen Stromdichten bis zu 500 A/qm ein schnelles Entzinnen erlaubt bei einem Energieaufwand von 0,01—0,04 kWh pro 1 kg zu entzinnendes Material. Das Zinn wird mindestens auf 75% in Lsg. gebracht u. ist leicht zu handelsüblichem Stannochlorid zu verarbeiten. Maximal 1% des angewendeten Materials wird als Kupferpulver auf der Kathode niedergeschlagen u. auf Bronze verarbeitet. Die entzinneten Kupferabfälle bilden ein vorzüglich reines Material für die weitere Verarbeitung. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 399—404. Leningrad, Staatl. Kupferwerk „Krasny Wyborgez“ vorm. Rosenkranz.) BLOCH.

A. E. Nicol, *Versilbern*. Während die Bestandteile der Bäder stets dieselben sind, schwanken ihre Mengen in weiten Grenzen. An Hand von 4 Analysen von Bädern, die in täglichem Gebrauch sind, wird dies am Ag, Cu, CN u. den Carbonaten gezeigt. In Bädern für leichte Ndd. wird allgemein ein Ag-Geh. von 13,68 g/l genügen, bei schwereren Ndd. wird der Geh. vorteilhafterweise zwischen 22,23 u. 27,36 g/l liegen. Der freie Cyanidgeh. soll unter 50% bleiben, bei höherem Geh. gibt es Bldg. von sehr störenden Substanzen an der Anode, die Silberperoxyd zu sein scheinen. In allen untersuchten Bädern übersteigt die Carbonatmenge die Menge der anderen Bestandteile, was nur vorteilhaft sein kann. Es folgen einige Bemerkungen über Badtemp., Stromstärke usw. Bei Verwendung von Neusilber als Grundmetall darf man mit dem Ni-Geh. nicht zu hoch gehen, da es dann Schwierigkeiten verursacht, eine fest anhaftende Ag-Schicht zu erhalten. (Metal Ind. [London] 32. 211—13.) WILKE.

E. B. Sanigar, *Die neuesten Arbeiten über Versilberung*. Die Best. der Härte des Nd. verursacht Schwierigkeiten. Am besten hat sich bisher noch die Ritzhärteprüfung erwiesen. Aber alle Schwierigkeiten sind noch nicht überwunden. Wird Cu als Grundmetall benutzt, so zeigen die Verss., daß die Härte des Ag-Nd. mit der Härte des Cu schwankt u. daß Härteänderungen desselben Cu-Stückes auch vom Nd. angezeigt werden, so daß keine einwandfreien Werte erhalten werden. Nur wenn man Stahl als Grundmetall nimmt, erhält man richtige Werte für die Härte des abgeschiedenen Ag. Bevor diese Stahlplatten in Benutzung genommen wurden, erfolgte eine Beizung mit verd. H_2SO_4 , eine kathod. Reinigung in kochender NaOH, u. darauf Verkupferung. Diese Ritzhärteprüfung wurde dazu benutzt, um die Wrkgg. des Carbonat-, des freien Cyanidgeh., der Stromstärke u. der „gemischten“ Salze festzustellen. Zur Erreichung guter Resultate ist ein K_2CO_3 -Geh. von 65,1 g/l wesentlich, bei geringerem Geh. entstehen harte, glänzende Ndd., bei höherem zu weiche. Bis zu 180% an freiem Cyanid wird mit steigendem Geh. der Nd. weicher, zuerst schneller, später langsamer, bis eine maximale Weichheit bei 175—200% erreicht ist. Zu empfehlen ist ein überschüssiger Cyanidgeh. von 50—100%, der letztere Wert ist vorzuziehen. Soweit jetzt die Verss. erkennen lassen, scheint die Härte nur von dem freien Cyanidgeh. abzuhängen u. nicht davon, ob das CN mit K oder Na verbunden ist. (Metal Ind. [London] 32. 213—14.) WILKE.

Paul Montonnier, Algier, *Behandlung von Erzen*. Die zerkleinerten Erze werden mit Alkalibisulfatlgg. ausgezogen u. die vom Ungel. getrennten Auszüge elektrolysiert. Das Verf. ist besonders zur Aufarbeitung von Zinkerzen, besonders bleihaltigen Zinkerzen geeignet. (F. P. 631 932 vom 1/4. 1927, ausg. 29/12. 1927.) KÜHLING.

Concordia-Bergbau-Akt.-Ges., Oberhausen und Jegor Israel Bronn, Berlin-Charlottenburg, *Erzeugung schwefelarmer Generatorgase zur Beheizung von Siemens-Martin-Öfen*, 1. dad. gek., daß einem nicht verkokten Brennstoff gebrannter CaO im Gaserzeuger zugegeben wird. — 2. dad. gek., daß der CaO ganz oder teilweise durch feste oder gel. Alkalien oder deren Carbonate oder durch fein verteiltes metall. Fe oder durch Eisenoxyde ersetzt wird. — Es genügt der Zusatz einer verhältnismäßig geringen Menge von CaO o. dgl. (D. R. P. 455 595 Kl. 18 b vom 11/7. 1924, ausg. 7/2. 1928.) KÜHLING.

T. Goldschmidt Akt.-Ges., Essen, *Verwertung von Abfalleisen*. Der gebündelte Rohstoff wird, vorzugsweise in Hochfrequenzinduktionsöfen, mittels elektr. Wirbelströme geschmolzen u. das geschmolzene Metall in bekannter Weise zu Gußeisen, Stahl oder Legierungen verarbeitet. (E. P. 282 378 vom 5/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 20/12. 1926. Zus. zu E. P. 257 905.) KÜHLING.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf, übert. von: E. H. Schulz und W. Hülsbruch, Dortmund, *Ausglühen von Eisen und Stahl*. Zwecks Verhinderung unerwünschter Kohlung oder Entkohlung erfolgt das Ausglühen der Metalle in einer Atmosphäre, welche ein kohlendendes u. ein entkohlendendes Gas in Verhältnissen enthält, in denen eine Veränderung des Geh. an C nicht eintritt. (E. P. 283 200 vom 1/12. 1927, Auszug veröff. 29/2. 1928. Prior. 8/1. 1927.) KÜHLING.

Stahlwerk Becker Akt.-Ges., Willich, *Schnellstähle*. Die Co, V oder beide Metalle enthaltenden Stähle werden auf einen Geh. an C von mehr als 0,6% gebracht. Bei nur Co enthaltenden Stählen soll der 0,6% übersteigende Geh. an C 0,04% auf je 1% Co, bei nur V enthaltenden Legierungen 0,16% auf je 1% V betragen; liegen Co u. d. V enthaltende Stähle vor, so soll der 0,6% übersteigende Geh. an C etwa der Summe der Mengen entsprechen, welche sich aus vorstehenden Zahlen für die Einzelmetalle ergeben. (E. P. 282 744 vom 15/12. 1927, Auszug veröff. 22/2. 1928. Prior. 30/12. 1926.) KÜHLING.

Jean Levoz, Belgien, *Reindarstellung von Eisen und Stahl*. Die möglichst von C u. anderen Beimengungen befreiten geschmolzenen Metalle werden auf 1400° erhitzt u. mit siliciumreichem, gepulvertem Ferrosilicium, Ferrotitansilicium u. gegebenenfalls Al im Überschuß gehandelt. Die Zusätze reduzieren unter Steigerung der Temp. bis 1800° die vorhandenen Eisenoxyde. Die Erzeugnisse werden, wenn erforderlich, gekohlt o. dgl. (F. P. 632 070 vom 9/7. 1926, ausg. 31/12. 1927.) KÜHLING.

Deutsche Kabelwerke Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Magneten aus fein verteiltem Eisen unter Beimischung von elektrischen Isolierstoffen*, dad. gek., daß den Eisenteilchen als Isolierstoffe fein verteilte ferromagnet. Chromoxyde zugesetzt werden. — Die magnet. Chromoxyde werden durch Erhitzen von CrO₃ erhalten; als Zusatz werden 6—8% vom Gewicht der Eisenteilchen verwendet. (D. R. P. 455 542 Kl. 21 g vom 17/4. 1926, ausg. 3/2. 1928.) KÜHLING.

Arthur Dossmann, Genua, *Einrichtung zum Schmelzen von Kathodenzinn*, dad. gek., daß eine senkrecht stehende, zur Aufnahme der Kathodenplatte mit Spiel dienende Kammer nach unten in ein geneigtes Rohrstück mündet, das beiderseitig luftdicht schließende Türen u. in der tiefer liegenden Tür eine abschließende Öffnung zur Metallentnahme hat. — Das Verf. ist zur Gewinnung des bei der Elektrolyse von Zinnverb. auf der Kathode fest haftend niedergeschlagenen Anteiles des Zinns bestimmt. (D. R. P. 455 251 Kl. 40 c vom 30/12. 1925, ausg. 27/1. 1928.) KÜHLING.

Sociedad Metalurgica Chilena „Cuprum“, Valparaiso, *Gewinnung von Silber oder Silber und Blei gemeinsam aus ihren reinen Sauerstoffverbindungen*, wie Ag₂O, Pb₂O, PbO, Pb₃O₄, PbO₂ usw., gemäß Patent 447 686, dad. gek., daß die Überführung in l. Chlorverb. durch neutrale wss. Lsgg. von Chlorverb. anderer Alkalien als Na u. Erdalkalien geschieht. — Z. B. arbeitet man mit Lsgg. von CaCl₂. (D. R. P. 450 229 Kl. 40 a vom 5/6. 1923, ausg. 31/1. 1928. Zus. zu D. R. P. 447 686; C. 1928. I. 1326.) KÜHLING.

Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt E. V., Berlin-Adlershof, *Aluminiumlegierungen*, enthaltend neben dem Grundmetall Cu, Mg u. die zur Bldg. der Verb. Mg₂Si erforderliche Menge Si. Das zur Herst. der Legierungen verwendete Al soll chem. rein oder elektrolyt. gereinigt sein. (E. P. 282 701 vom 6/4. 1927, Auszug veröff. 22/2. 1928. Prior. 27/12. 1926.) KÜHLING.

W. S. Smith, Newton, Poppleford, **H. J. Garnett**, Sevenoaks und **J. A. Holden**, Gidea Park, England, *Legierungen*, bestehend aus 55—65% Ni, 20—30% Co, 15—25% Fe gegebenenfalls 1—5% Cr, V, W, Si, Al, Mo oder Cu, welche den elektr. Widerstand

der Legierungen erhöhen, u. einer kleinen Menge eines Reduktionsmittels, wie Mg, Cd oder Mn. (E. P. 282 901 vom 1/10. 1926, ausg. 26/1. 1928.) KÜHLING.

L. F. Nissens, Herstal-lez-Liege, Belgien, *Vernickelung*. Die zu vernickelnden Gegenstände werden sorgfältig gereinigt, elektrolyt. mit einer verhältnismäßig dicken Schicht von Cu belegt, diese geglättet u. in bekannter Weise mit Ni überzogen. (E. P. 282 748 vom 17/12. 1927, Auszug veröff. 22/2. 1928. Prior. 30/12. 1926.) KÜHLING.

H. Webb, London und O'Brien & Partners, Ltd., Westminster, *Metallbeläge auf Aluminium und Aluminiumlegierungen*. Die Trägermetalle werden durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Alkalien u. HNO₃ gereinigt u. die aufzubringenden Metalle aus sauren Lsgg. ihrer Salze elektrolyt. auf ihnen niedergeschlagen. Werden andere als salpetersaure Lsgg. elektrolysiert, so ist das mit HNO₃ gebeizte Metall in eine Lsg. der Säure zu tauchen, deren Metallsalz elektrolysiert werden soll. Nach erfolgter Elektrolyse wird das überzogene Metall durch Einbetten in Holzmehl getrocknet u. im Sandbade bei 180—190° erhitzt. Zwecks Herst. von Belägen aus Au, Ag, Sn, Pb u. Cd wird zunächst verkupfert u. die genannten Metalle auf der Kupferschicht niedergeschlagen. (E. P. 283 288 vom 9/10. 1926, ausg. 2/2. 1928.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

General Motors Corp., Detroit, Michigan, übert. von: Merrill Arthur Youtz, Chicago, Illinois, *Herstellung von Bleialkylverbindungen*, insbesondere Pb(C₂H₅)₂, aus einer Pb-Na-Legierung, wie PbNa₄ mit 31% Na, u. einem Alkylchlorid, wie C₂H₅·Cl, in Ggw. von *Essigsäureäthylester*, der in kleinen Mengen allmählich zugegeben wird. Vorteilhaft werden noch katalyt. Substanzen zugesetzt, wie *Äther*, *Essigsäureamylester*, *Ameisensäurebutylester*, *Anilin*, *Amyl- oder Butylchlorid*, oder ein Gemisch von A. u. Ä. u. außerdem eine geringe Menge *Natronlauge*, um die Rk.-M. alkal. zu halten. — Z. B. wird zu 6 Teilen einer PbNa₄-Legierung u. 6 Teilen C₂H₅·Cl innerhalb 16 Stdn. 1 Teil Äthylacetat unter Rühren zugegeben u. der Kesselinhalt auf 60° geheizt, wobei der Druck auf 5 at steigt. (A. P. 1 658 544 vom 7/9. 1923, ausg. 7/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Holzverkohlungs-Industrie, A.-G., Konstanz, *Herstellung konzentrierter flüchtiger aliphatischer Säuren* durch Dest. der verd. Säure in Ggw. von *wasserbindenden Mitteln*, wie NaHSO₄ oder dieses enthaltende Salze. — 100 Teile 10%ig. *Essigsäure* werden mit 200 Teilen NaHSO₄ verrührt u. dann dest., wobei die wasserhaltigen Säuredämpfe durch eine mit granulierten oder größeren Stücken NaHSO₄ beschickte Kolonne geleitet werden. Die abdest. *Essigsäure* ist 80—90%ig. Die verd. NaHSO₄-Lsg. wird nach dem Entwässern durch Erhitzen wieder verwendet. (E. P. 271 044 vom 18/3. 1927, Auszug veröff. 6/7. 1927. D. Prior. 17/5. 1926.) M. F. MÜLLER.

Holzverkohlungs-Industrie, A.-G., Konstanz, *Herstellung konzentrierter Essigsäure aus rohem Holzessig*, der noch alkoh. Prodd. enthält u. der hauptsächlich von den öligen u. teerigen Verunreinigungen durch Erhitzen des mit NaHSO₄ gesätt. Prod. getrennt u. befreit wurde, unter gleichzeitiger Gewinnung der *Alkohole*, wie CH₂·OH, in Form von *Estern*. — *Holzessig* mit 10% *Essigsäure* u. 4% CH₃·OH wird in Ggw. oder Abwesenheit von *wasserentziehenden Mitteln*, wie NaHSO₄, H₂SO₄ etc. dest. u. die Dämpfe werden durch eine mit NaHSO₄-Stücken gefüllte Kolonne geleitet. Dabei bildet sich *Essigsäuremethylester* u. konz. *Essigsäure*, welche durch die Kolonne in die Kondensation gelangen. Die in der Disulfatlg. bleibende geringe Menge *Essigsäure* wird durch Veresterung mit CH₃·OH daraus als *Methylester* gewonnen. (E. P. 271 828 vom 25/3. 1927, Auszug veröff. 20/7. 1927. D. Prior. 25/5. 1926. Zus. zu E. P. 271 044; vorst. Ref.) M. F. MÜLLER.

Holzverkohlungs-Industrie, A.-G., Konstanz, übert. von: Heinrich von Hochstetter, Konstanz, *Herstellung von wasserfreien Salzen der Fettsäuren aus wasserfreien Estern der Säuren u. wasserfreien Metallhydroxyden* durch Verühren miteinander, event. unter Verwendung eines *Lösungsm.*, wie A. etc. — Molekulare Mengen von wasserfreiem *Essigsäureester* u. Ätznatron werden gut verrührt u. nach beendeter Umsetzung wird der frei gewordene A. durch Dest. oder Abschleudern entfernt, worauf das entstandene *Na-Acetat* in sehr feiner, weißer Form zurückbleibt. — Bei Verwendung von A. als *Lösungsm.* wird das Ätznatron zuvor darin gel., wodurch insbesondere eine Klumpenbildg. in der Reaktionsmasse vermieden wird. (F. P. 625 561 vom 1/12. 1926, ausg. 13/8. 1927. D. Prior. 18/12. 1925. A. PP. 1 645 265 vom 7/12. 1926, ausg. 11/10. 1927. D. Prior. 18/12. 1925. 1 648 516 vom 8/12. 1926, ausg. 8/11. 1927. D. Prior. 18/12. 1925.) M. F. MÜLLER.

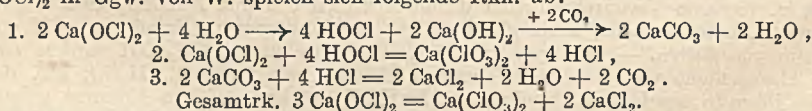
Parke, Davis & Co., übert. von: **Arthur W. Dox** und **Lester Yoder**, Detroit, Michigan, *Herstellung von Carbaminsäureestern halogensubstituierter tertiärer Alkohole* aus den *Alkoholaten* durch Umsetzung mit *Phosgen* zum Säurechlorid, das mit NH₃ den Carbaminsäureester liefert. — 177 Teile *Trichlor-tert.-butylalkohol* in 3500 Teilen Bzl. gelöst werden mit 23 Teilen Na in das Alkoholat übergeführt u. die Lsg. in 600 Teile eines *Phosgen-Toluolgemisches* mit 20% Phosgengenh. eingetragen. Darauf wird NH₃ bis zur alk. Rk. eingeleitet u. nach dem Abfiltrieren vom ausgefallenen NaCl u. NH₄Cl wird der größte Teil des Bzl. u. Toluols abdest. Der auskristallisierte *Carbaminsäure-trichlor-tert.-butylester* schm. bei 102°. — 143 Teile *Methyldichloracetat* werden mit der Grignardmischung aus 24 Teilen Mg, 250 Teilen Äther u. 190 Teilen CH₃Br 1/2 Stde. am Rückflußkühler erhitzt, darauf werden 1000 Teile eines Phosgen-Toluol-Gemisches mit 20% Phosgengenh. zugesetzt u. NH₃ eingeleitet; der erhaltene *Carbaminsäure-dichlormethyldimethylcarbinolester* schm. bei 122°. Die Ester sind in Bzl., A. u. Äther ll., in Bzn. u. W. wl., sie sind geruch- u. geschmacklos u. haben *hypnot. u. sedative Eigenschaften*. (A. P. 1 658 231 vom 9/10. 1922, ausg. 7/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

British Dyestuffs Corp., Ltd., **Joseph Baron Payman** und **Harry Wignall**, Manchester, *Sulfonamidarylide der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure*, hergestellt aus 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure in Ggw. von PCl₃, das die Säure in das Säurechlorid umsetzt, durch Kondensation mit einem arom. Sulfonamid, das neben der Sulfamidgruppe eine primäre oder sekundäre Aminogruppe besitzt. — 188 Teile *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* u. 172 Teile *Anilin-m-sulfonamid* werden in 870 Teilen Toluol unter Rühren bei 60° suspendiert u. nach Zusatz von 60 Teilen PCl₃ 10–12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen u. Verdünnen mit W. wird mit Na₂CO₃ neutralisiert, das Toluol mit W.-Dampf abdest. u. das ausgefallene *Sulfonamidarylid* der *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* abfiltriert, gewaschen, getrocknet u. aus Nitrobenzol umkristallisiert, F. 278°. (E. P. 281 795 vom 20/9. 1926, ausg. 5/1. 1928.) M. F. MÜLLER.

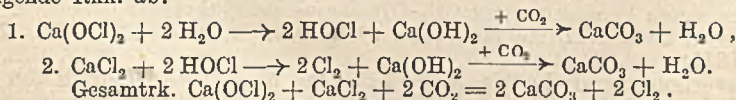
X. Farben; Färberei; Druckerei.

Saburo Urano, *Untersuchungen über Bleichmittel*. VII. *Die Zersetzung von Calciumhypochlorit in der Hitze in Gegenwart von Calciumchlorid*. (VI. vgl. C. 1928. I. 118.) Bei der Erhitzung von Ca(OCl)₂ u. CaCl₂ erklären sich die auftretenden Rk.-Prodd., 1. aus der unabhängigen therm. Zers. von Ca(OCl)₂ u. 2. aus der gegenseitigen Rk. von Ca(OCl)₂ u. CaCl₂: Die Entwicklung von Cl₂ rührt nicht von der Zers. von Cl₂O, sondern von der Rk. von Ca(OCl)₂ mit CaCl₂ her. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 13–14.) BEHRLE.

Saburo Urano, *Untersuchungen über Bleichmittel*. VIII. *Zersetzung des Calciumhypochlorits durch Kohlendioxyd*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von CO₂ auf Ca(OCl)₂ in Ggw. von W. spielen sich folgende Rkk. ab:



Bei der Einw. von CO₂ auf ein Gemisch von Ca(OCl)₂ u. CaCl₂ in Ggw. von W. spielen sich folgende Rkk. ab:



Der Umstand, daß CO₂ sowohl aus Bleichpulver als auch aus Ca(OCl)₂ + CaCl₂ alles Cl austreibt, spricht gegen eine besondere Konst.-Formel des Bleichpulvers. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 14–15.) LINDENBAUM.

Sommerfeld, *Färberei von Steinrußknöpfen*. Beschreibung des Verf. Es wird auch heute noch wie vor Jahren mit Farbholtzextrakten gearbeitet, obgleich diese in vielen Fällen durch Steinkohlenteerfarbstoff ersetzt werden könnten. (Kunststoffe 18. 3–4. Czenstochau.) BLOCH.

A. Wahl, *Bemerkungen über den Eintritt der Azoreaktion*. Vf. erörtert kurz die Bldg. der Azofarbstoffe nach dem französ. Patente VIDALS, Nr. 500 192 vom 5/10. 1916. (Ind. chimique u. Rev. gén. Matières colorantes Teinture etc. 15. 17–18.) RÜ.

Georges Génin, *Die Anwendung der Kolloidmembrane zur Trennung und Analyse der Farbstoffe*. Es hat sich gezeigt, daß die Cellulose u. die verschiedenen Celluloseverbb., insbesondere die Celluloseäther, eine starke adsorbierende Wrkg. auf Farbstoffe haben. Vf. erörtert zunächst an Hand des Schrifttums die Theorie der Adsorption durch die Celluloseäther u. die Ergebnisse der darauf begründeten Verss. (Ind. chimique & Rev. gén. Matières colorantes Teinture etc. 15. 18—19.) RÜHLE.

Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Deutschland, *Behandeln von Faserstoffen*. Beim Schlichten, Appretieren, Entschlichten, Abkochen, Waschen usw. setzt man den Behandlungsbädern Alkalisalze der arom. Sulfochloramidverbb. zu. Zum Schlichten verwendet man eine durch Kochen von Stärke mit *p*-Toluolsulfochloramidnatrium in W. erhaltliche Lsg. Zum Appretieren von Seide setzt man der Lsg. noch Glycerin, Weinsäure oder Citronensäure zu. Zum Entschlichten bringt man die Faser in eine sd. Lsg. von *p*-Toluolsulfochloramidnatrium. Beim Abkochen von pflanzlicher Faser setzt man der Lauge *p*-Toluolsulfochloramidnatrium zu, hierbei findet gleichzeitig ein Bleichen der Faser statt. Man behandelt Wolle mit einer Lsg. von *p*-Toluochlorsulfamidnatrium unter Zusatz von HCl, nach dem Waschen mit Bisulfitlsg. besitzt die Wolle eine erhöhte Affinität für Farbstoffe. Beim Waschen von Rohwolle setzt man den Reinigungsbädern *p*-Toluolsulfochloramidnatrium zu. (F. P. 610 985 vom 11/2. 1926, ausg. 17/9. 1926.) FRANZ.

Bossi Hutfabriks-Akt.-Ges., Wien, *Bedrucken von Filz*. Man bedruckt den Filz, bevor er vollkommen gewalkt ist u. walkt nach dem Bedrucken, hierbei werden die scharfen Ränder der Druckmuster beseitigt. (E. P. 283 183 vom 29/6. 1927, Auszug veröff. 29/2. 1928. Prior. vom 11/1. 1927.) FRANZ.

Joseph Marcel Henri Cornillat, Frankreich, *Zinkweiß*. Metall. Zn wird mit einer Masutflamme rasch geschmolzen, mittels aufgeblasener Luft oxydiert, das entstandene ZnO in mit Leinwand ausgekleideten Kammern aufgefangen u. anschließend geröstet. (F. P. 632 235 vom 15/7. 1926, ausg. 5/1. 1928.) KÜHLING.

J. W. Leitch & Co., Ltd., A. E. Everest und J. A. Wallwork, Huddersfield, *Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser*. Man imprägniert die tier. Faser, Seide, Wolle, für sich oder in Mischung mit anderen Fasern, Baumwolle, Viscoseseide, mit einer neutralen oder alkal. Lsg. von 1- oder 2-Naphthol in Ggw. von Seife oder gleich wirkenden organ. Lösungsm. oder Dispersionsmitteln u. geht dann in ein Diazoverb. enthaltendes Bad. Als Lösungs- u. Dispersionsmittel verwendet man Glycerin, Türkischrotöl, A., Aceton, Pyridin. Man tränkt Seide mit einer Lsg. von 2-Naphthol, Olein- oder Stearinseife u. NaOH u. entwickelt mit diazotiertem *m*-Nitro-*p*-toluidin, man erhält ein Rosa; auf Wolle mit diazotiertem *m*-Chloranilin entwickelt erhält man ein Orange. (E. P. 283 347 vom 8/7. 1926, ausg. 9/2. 1928.) FRANZ.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

R. T. Balch, *Bemerkungen über die p_H von Zuckerrohrsaft*. Frühere Verss. (PAINE u. BALCH, C. 1928. I. 763) sind fortgesetzt worden, um deren Ergebnisse mit anderem Rohstoff zu bestätigen, u. festzustellen, ob die Düngemittel die Rk. der Säfte beeinflussen; diese Einw. war nur gering oder Null. Dagegen erwies sich, daß der Reifezustand von starkem Einfluß auf die p_H war. So hatte Saft von Rohr, das in Louisiana gewachsen war, dafür einen Wert von 5,4—5,5, während gesundes trop. Rohr Saft von im Mittel 5,2 gab; dies stimmt mit der Erfahrung überein, daß Rohr aus Louisiana nur die Reife trop. Rohres erreicht. (Sugar 30. 8—9.) RÜHLE.

H. S. Paine und M. S. Badollet, *Adsorption durch Knochenkohle*. Es werden die Ergebnisse einer Reihe von Verss. über Zuckersaftkolloide besprochen, deren Best. mittels bas. Farbstoffe nach BADOLLET u. PAINE (C. 1927. I. 1769) erfolgt. (Sugar 29 [1927]. 576—78.) RÜHLE.

William E. Cross, *Die Nutzbarmachung der Melassen*. Beschluß der Ausführungen (vgl. C. 1928. I. 763). (Sugar 30. 39—41.) RÜHLE.

Robert George Fargher und Maurice Ernest Probert, *Der Weichungsprozeß. Eine Untersuchung über die ersten Stadien der Hydrolyse von Stärke durch verdünnte Säuren*. Die Hydrolyse der Stärke wurde bei ca. 40° ausgeführt u. durch Messung des Red.-Vermögens verfolgt. FEHLINGSche Lsg. erwies sich für diesen Zweck ungeeignet, da die Cu-Zahlen zu klein sind. Es wurde daher mit der Mischung von BRAIDY gearbeitet. Es zeigte sich dabei, daß im allgemeinen unter allen Versuchsbedingungen

der Prozeß ein Anfangsstadium durchläuft, in dem die Stärke in lösliche Stärke umgewandelt wird. Während dieser Periode steigt die Geschwindigkeit der Bldg. von reduzierenden Substanzen allmählich an. Danach verläuft sie mit konstanter Geschwindigkeit, die von der Temp. u. von der Säurekonz. abhängt. Dieses zweite Stadium der Rk. wird für eine bestimmte Säurekonz. beschrieben durch die Formel $N = k(T-t)$, worin N die Cu-Zahl, T die Rk.-Dauer u. t die Dauer der Anfangsperiode bedeuten. Dieses erste Stadium der Rk. ist um so kürzer, je höher die Versuchstemp. liegt, u. wird völlig ausgeschaltet, wenn man die Stärke einer Vorbehandlung unterwirft, durch welche sie l. gemacht wird. Längeres Kochen der Stärkepaste vor der Hydrolyse hat eine ähnliche, wenn auch weniger ausgesprochene Wrkg. auf die Dauer der ersten Periode. Dabei wird jedoch die Hydrolysegeschwindigkeit im zweiten Stadium etwas vermindert. Der Kocheffekt scheint im hohen Maße von geringen Änderungen von pH in der Nähe des Neutralpunktes abzuhängen. — *Die Wrkg. der Säurekonz. auf die Geschwindigkeit der Stärkehydrolyse.* Die Messungen, die unter Benutzung von HCl u. H₂SO₄ von verschiedener Konz. bei 40, 50 u. 60° ausgeführt wurden, zeigen, daß die Rk.-Geschwindigkeit der Säurekonz. direkt proportional ist, u. daß, wie bei der Hydrolyse der Baumwolle, die beiden Säuren bei äquimolarer Konz. nahezu den gleichen Effekt haben. — *Die Wrkg. der Temp. auf die Hydrolysegeschwindigkeit.* Die Messungen zeigen, daß die Rk.-Geschwindigkeit bei einer Temp.-Erhöhung von 10° um das 4-fache steigt. Die Hydrolyse der Stärke ist also in viel höherem Grade von der Temp. abhängig, als die der Cellulose, für die der Temp.-Koeffizient den Wert ca. 2,3 hat. *Das Verh. verschiedener Stärkearten.* Vergleichende Verss. mit Kartoffel-, Mais-, Weizen- u. Reisstärke ergaben, daß sie sich deutlich, aber nicht erheblich in ihrem Verh. gegen $\frac{1}{2}$ -n. H₂SO₄ unterscheiden. Diese Unterschiede verwischen sich allmählich mit steigender Temp. u. verschwinden bei 80° vollständig. Diese Unterschiede sind nicht allein einem verschiedenen Geh. an Hemicellulosen zuzuschreiben, denn auch die aus den verschiedenen Stärkearten hergestellten Amylosen weisen ganz ähnliche Unterschiede wie ihre Muttersubstanzen auf. (Journ. Textile Inst. 18 [1927]. T. 559—72. Didsbury, Shirley Inst.)

OHLE.

M. S. Filosofov, *Irrtümer bei der saccharimetrischen Analyse.* Zusammenfassende Betrachtung. (Sugar 29. 559—62. 30. 3—5.)

RÜHLE.

F. W. Zerban und **L. Sattler**, *Bestimmung der Asche nach einem neuen Leitfähigkeitsverfahren.* Das Verhältnis zwischen Sulfatasche u. spezif. Leitfähigkeit ist bei Rohzucker aus Zuckerrohr nicht annähernd so konstant, wie es bei rohem Rübenzucker sein soll. Vff. haben deshalb in Fortführung früherer Arbeiten (C. 1927. I. 1894) mit einem neuen Verf. weitere Rohzucker untersucht, u. die Ursachen für die Schwankungen dieses Verhältnisses näher erforscht. Arbeitsgang u. Ergebnisse werden eingehend erörtert. (Sugar 29 [1927]. 514—17. 569—70.)

RÜHLE.

International Patents Development Co., Wilmington (Delaware), übert. von: **William B. Newkirk**, Riverside (Illinois), *Gewinnung von reiner Dextrose aus Stärke* durch möglichst weites Eindampfen der Zuckerlsg., so daß die Dextrose auskristallisiert u. die M. fest wird. Darauf wird die Dextrose durch Erwärmen aufgeschmolzen, wobei die ausgeflockten kolloiden Verunreinigungen ungel. bleiben u. durch Abschleudern von der Dextroselsg. abgetrennt werden. Die nunmehr aus der Lsg. kristallisierte Dextrose ist rein. (A. P. 1 658 998 vom 6/8. 1924, ausg. 14/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

A. E. Staley Mfg. Co., übert. von: **Lowell O. Gill**, Decatur (Illinois), *Herstellung von Wäschereistärke* aus zwei Stärkesorten, einer gewöhnlichen dünnfl. Stärke, d. h. einer solchen, die mit 1%ig. Natronlauge bei 25° behandelt dünnfl. bleibt, u. einer dickfl. Stärke, die in gleichen Mengen gemischt werden, u. die mit 5% Dextrin u. 3% Wachs die gebrauchsfertige Wäschereistärke liefern. Das Wachs wird hergestellt aus 23 Teilen Japanwachs u. 10 Teilen Stearinsäure, die zusammengeschmolzen mit 8 Teilen Borax u. 59 Teilen W. versetzt werden. (A. P. 1 656 190 vom 25/4. 1923, ausg. 17/1. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Soc. Industrielle de Landrecies und **Charles Mariller**, Frankreich, *Aufarbeitung der bei der Stärkefabrikation anfallenden Einweich-, Wasch- und Extraktionswässer* durch Absitzenlassen der in den Abwässern enthaltenen Stärkekörner, die als 2. Qualität anfallen u. durch Vergärung der davon abgezogenen zuckerhaltigen Wässer zu Äthyl- oder Butylalkohol, Aceton, Butter- oder Milchsäure. (F. P. 631 610 vom 19/6. 1926. ausg. 23/12. 1927.)

M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsgewerbe.

Yoshinori Tomoda, *Über die Gewinnung von Glycerin durch Gärung. V. Wirkung von Sulfiten auf die Hefezellen und die Gärung.* (IV. vgl. C. 1928. I. 1466 u. 1925. I. 1466.) NaHSO₃ wirkt schon bei einer Konz. von 0,5% sehr schädlich auf Hefezellen u. Gärung. Die Wrkg. kann innerhalb 19 Stdn. durch Zusatz von Na₂CO₃ oder NaHCO₃ aufgehoben werden. Na₂SO₃ hält das Wachstum der Hefe fast ganz auf u. vermindert die Gärung stark. Acetaldehydisulfit wirkt nicht schädlich, außer in alkal. Medium wegen Zerfalls in die Komponenten. Die schädliche Wrkg. von NaHSO₃ kann durch Acetaldehyd, aber nicht durch Cozymase aufgehoben werden. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl. 31. 5—6. Tokio, Univ.] LINDENBAUM.

J. Sanarens, *Die anormalen Apfelweinbranntweine „Calvados“.* Werden die Apfelweinbranntweine wie der Rum ihren Nichtalkohol-Koeffizienten verlieren? Die an 7 Proben gefundenen Verunreinigungskoeffizienten betragen nur 168—356 g auf 100 l A., die Gehh. an A. 62,0—68,6% (Ann. Falsifications 21. 21. Le Havre, Lab. Municipal.) GROSZFELD.

R. G. Skerrett, *Einige interessante Einblicke in die Herstellung des wohlbekannteren Ingwerbieres.* Zusammenfassende Besprechung an Hand zahlreicher Abbildungen der Anlage der Gesellschaft Canada Dry Ginger Ale zu Hudson, N. Y., die täglich bei voller Beanspruchung 250 000 Flaschen herstellt. (Canadian Chem. Metallurg. 12. 9—14.) RÜHLE.

Fonzes-Diacon, *Nochmals die anormalen Weine.* (Vgl. C. 1927. I. 1897.) Infolge des Regenreichtums im Juli u. August machten die Weine von Gard u. Héraulnt den Eindruck gewässerter Weine, gaben sich aber auf Grund der Weinsteinzahl als nicht n. zu erkennen. (Ann. Falsifications 21. 17—19. Montpellier, Faculté de Pharm.) GD.

A. Steinmetz, *Kälte- und Wärmestörungen und deren Bekämpfung.* Zusammenfassende Besprechung der Einw. von Kälte u. Wärme auf den Betrieb der Essigbildner. (Dtsch. Essigind. 32. 1—4. 9—12.) RÜHLE.

Pouget und Bonnier, *Die Traubenmoste Algeriens der Ernte 1927.* (1926: C. 1927. I. 2489.) Jahresbericht über den an nicht n. Weinen ziemlich reichen Jahrgang. (Ann. Falsifications 21. 13—16. Alger, Lab. d. Chim. Agricole et Industrielle.) GD.

Hans Kreis und Josef Studinger, *Nachweis und Bestimmung von Vanillin in Brantwein. Nachtrag.* Es wurde gefunden, daß bei der Prüfung mit KNO₃ (vgl. C. 1928. I. 765) eine schwache Alkalität der Lsg. von wesentlicher Bedeutung ist. Neue Vorschrift für die NICKELsche Lsg.: 4,4 g neutrales KNO₃ oder die äquivalente Menge NaNO₂ in 100 ccm k. gesätt. HgCl₂-Lsg. mit 1 ccm 10%/ig. Na₂CO₃-Lsg. mischen, nach 15 Min. filtrieren u. dann gegen 0,02 mg Vanillin in 1 ccm prüfen. — Bei Verwendung von weniger Nitrit wird die Färbung statt weinrot mehr violett. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 19. 59.) GROSZFELD.

R. Vivario, *Nachweis des Methylalkohols in Spirituosen und Arzneitinkturen.* Vf. hat sein Verf. der Überführung des CH₃OH mit NH₂OH + KOH in HCN (vgl. C. 1915. I. 574) wie folgt verbessert: 20 ccm Destillat aus 50 ccm Brantwein werden mit 20 g K₂Cr₂O₇ + 200 ccm 10%/ig. H₂SO₄ gemischt u. nach Lösen des Salzes dest., erste 40 ccm Destillat verwerfen, dann 120 ccm auffangen, 1 g Hydroxylamin-HCl, einige Tropfen alkoh. Phenolphthaleinslg. zusetzen, neutralisieren 5 g Na₂CO₃ zufügen, 1/2 Stde. am Rückfluß sd. Nach Erkalten mit H₂SO₄ ansäuern u. in 40 ccm Destillat mit der Berlinerblaurk. auf HCN prüfen. (Ann. Falsifications 21. 22—24.) GROSZFELD.

P. Balavoine, *Angenäherte Schnellbestimmung der flüchtigen Säure des Weines.* Man bringt 100 ccm Wein auf 130 ccm, dest. 75 ccm ab u. titriert 50 ccm des Destillates nach Best. des A. mit 1/10-n. NaOH (m ccm). Dann ist die flüchtige Säure (S) für 50 ccm bis auf ±0,1%: S = 0,2 + 0,24 m. Hilfstabelle für raschere Berechnung in der Quelle. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 19. 66—67. Genf, Lab. cantonal.) GROSZFELD.

J. Werder und C. Zäch, *Zur Unterscheidung von Trockenbeerwein und Naturwein mit Hilfe der Analysenquarzlampe.* (Vorl. Mitt.) Es wurden auffällige Leuchterscheinungen bei selbstbereiteten Trockenbeerweinen beobachtet. Die Beobachtung von LITERSCHIED (C. 1928. I. 429) über Störungen bei Behandlungen mit Tierkohle wurde nur bei sehr kräftiger Behandlung damit bestätigt. Bei 0,25 g Kohle für 12 ccm Wein, kurze Zeit, traten die Unterschiede der Weine deutlicher hervor. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 19. 60—61. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

Philippe Malvezin, Frankreich (Gironde), *Halbarmachen vergärbaren Flüssigkeiten* durch Zusatz von toxinhaltigen Fl. Diese werden gewonnen durch Erhitzen einer in starker Gärung befindlichen Fl. auf 45°, durch Abkühlen u. Fortsetzung der Gärung nach Zusatz von frischen Pilzkulturen derselben Art, durch Wiederholung der Unterbrechung der Gärung wie vorher, was beliebig oft fortgesetzt wird. Dabei reichert sich die Fl. stark an Toxinen an. (F. P. 631 782 vom 2/7. 1926, ausg. 26/12. 1927.) M. F. MÜLLER.

Soc. an. des Distilleries des Deux-Sèvres, Melle (Frankreich), *Entwässerung von Alkohol*. (Dän. P. 35 325 vom 15/4. 1924, ausg. 30/11. 1925. Belg. Priorr. 16/4. 1923 u. 14/3. 1924. — C. 1926. I. 3285 [E. P. 214581].) M. F. MÜLLER.

Henri Boulard, Frankreich, *Verhinderung oder Hemmung von alkoholischen Gärungen u. dgl., insbesondere zum Zwecke der Schaumweinbereitung*. Der in voller Gärung befindliche Wein wird nach dem Verf. des Hauptpatents auf eine über der tödlichen, aber unterhalb der üblichen Sterilisationstemp. liegende Temp. erhitzt, wobei die Zymase lebensfähig u. gärkräftig bleibt, u. auf Flaschen abgefüllt. In den verschlossenen Flaschen findet eine Nachgärung unter CO₂-Entw. statt, die die Schaumweibldg. verursacht. (F. P. 32 419 vom 13/7. 1926, ausg. 29/11. 1927. Zus. zu F. P. 615014; C. 1927. I. 1640.) M. F. MÜLLER.

Pierre-Marie Rivollier und Placide-Oscar-Isidore Navarre, Frankreich, *Herstellung von Schaumwein* unter Zusatz statt Zucker von konz. durch den natürlichen Zuckergeh. süßen Traubensaft, der durch Konz. von gewöhnlichem Traubensaft erhalten wird. (F. P. 630 441 vom 27/5. 1926, ausg. 2/12. 1927.) M. F. MÜLLER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Ch. Schweizer, *Orientierende Versuche über die antiseptische Wirkung von wasserlöslichen organischen Lebensmittelfarbstoffen*. Die antisept. Wrkg. beruht zunächst darauf, daß das Antiseptikum in der Zelle stärker l. ist als in der Außenlsg. Die bisherige Annahme, daß der Verteilungsquotient W./Zelle ident. mit W./Lipoid sei, wurde nicht bestätigt. Dann soll das Antiseptikum in der Zelle sekundär Salzbdg. bewirken, also letzten Endes ein chem. Vorgang sein, während für die Hemmung dies nicht erforderlich ist u. das bloße Eindringen genügt; doch zeigte sich, daß die Salzbdg. mit Farbstoffen im Zellinneren eine sehr lockere sein muß, weil die Farbstoffe leicht wieder auswaschbar sind. Der Ort der Farbstoffixierung konnte noch nicht geklärt werden. Von den bas. Triphenylmethanfarbstoffen wirkten Fuchsin, Methylviolett B, Malachitgrün, in geringerer Grade auch der bas. Monoazofarbstoff Chrysoidin auf Hefezellen abtötend, nur hemmend die sauren Pyroninfarbstoffe, Eosin, spritlösliches Eosin u. Phloxin P. Die Möglichkeit einer schädlichen Wrkg. der antisept. wirkenden Farbstoffe auf den tier. Organismus bedarf einer Nachprüfung. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 19. 1—43. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

Teichert, *Über den Werderkäse*. Beschreibung der Herst. u. Zus. des ziemlich milden, dem Holländer Käse ähnlichen Käse. Nach Analyse W. 49,3, Fettgeh. der Trockenmasse 50,3, Säure 2,35, Salz 1,62%. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 57. 53—55.) GD.

Th. von Fellenberg und Paula Honegger, *Die Wasserbestimmung in Sauermilchpulver*. Die durch Zers. der Milchsäure in Lacton u. W., sowie durch Flüchtigkeit derselben beim Destillationsverf. entstehende Störung kann angenähert wie folgt beseitigt werden: Ist V das Vol. der wss. Schicht des Destillats, V' die Summe von Milchsäure u. Lacton darin in cem, A g Milchsäure vor der Dest., B g Milchsäure im Rückstand, C g Milchsäure im Destillat, so ist der Geh. an W.: $W. = (V - V') - 18/90 [A - (B + C)]$. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 19. 53—57. VEVEY, NESTLÉ & ARGLO Swiss Condensed Milk Co.) GROSZFELD.

Th. von Fellenberg, *Stärkebestimmung in Kindermehl*. 0,25 g des fein verriebenen Mehles (12—16% Stärke) mit Ä. entfetten, Rückstand mit 20 cem W. u. 2 cem $\frac{1}{20}$ -n. Jodlsg. schütteln, zentrifugieren, mit 20 cem W. u. 1 cem Jodlsg. wiederholen. Rückstand mit 10 cem gesätt. CaCl₂-Lsg. 2—3 Min. kochen, mit 15 cem W. verd., zentrifugieren, durch Wattebausch in 100 cem-Kolben gießen, Rückstand noch zweimal mit je 5 cem CaCl₂-Lsg. 1 Min. kochen, mit 15 cem W. verd., zentrifugieren u. Lsgg. mit der ersten vereinigen. Nötigenfalls (Jodprobe!) Rückstand nochmals ausziehen. Lsg. auf 100 cem bringen, je 20 cem mit überschüssiger Jodlsg. als Jodstärke ausfällen, zentrifugieren, Rückstand zweimal mit 5—10 cem 60%ig. A. waschen, Rückstand mit 2 cem W. fast zur Trockne verdampfen u. nochmals mit 1 cem W.

wiederholen. Stärke mit 10 ccm 0,15-n. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. + 20 ccm H_2SO_4 verbrennen (vgl. C. 1927. II. 2086). 1 ccm n. Lsg. = 6,75 mg Stärke. Genauigkeit etwa 98—99% bei Weizenstärke. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 19. 51—53. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

Clemens Zäch, *Über die Methoden zum chemischen Nachweis der Vitamine*. Die Rk. von BEZSSONOFF (Phosphorwolframmolybdänreagens) auf *Vitamin C* lieferte bei der Unters. frischer Obst- u. Gemüsesäfte mit Tiervers. ziemlich übereinstimmende Ergebnisse, versagte aber bei gekochten Lebensmitteln. Die Farbrk. auf Vitamin A mit $SbCl_3$ -Reagens erwies sich als nicht zuverlässig. Nach dem Verf. von KÖNIG u. SCHREIBER auf Aldehyde wurden schwankende u. zu hohe Werte erhalten. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 19. 61—65. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

Th. von Fellenberg, *Zum Nachweis von Stärkedextrin in Honig*. Stärkedextrin (noch 1% Stärkesirup) gibt mit Jod eine deutliche Braunfärbung, wie folgt erkennbar: 1 g Honig w. in 5 ccm W. lösen, abkühlen, 0,25 ccm 0,1-n. Jodlsg. zusetzen. In ein gleich weites Reagensglas 5 ccm W. mit 0,25 ccm 0,1-n. Jodlsg. mischen, vergleichen. Bei echten Honigen gleiche Färbung, bei Stärkedextrin deutliche Bräunung. Vorherige Klärung mit Phosphormolybdänsäure erhöht die Schärfe der Rk. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 19. 49—51. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

Aggéo Pio Sobrinho, *Neues Verfahren zur Erkennung von Butterfälschungen*. Vf. behandelt die bisher gebräuchlichen Methoden der Butterunters. u. beschäftigt sich besonders mit der Brauchbarkeit der von VAN RAALTE (C. 1926. II. 123. 1927. II. 759) vorgeschlagenen Xylolzahl u. Xylolprozentzahl. Er kommt zu dem Ergebnis, daß zur Feststellung von Butterfälschungen die Best. der Xylolzahl allen anderen benutzten Schnellmethoden überlegen ist. Man kann durch die Xylolzahl den Buttergeh. von Butter-Margarinegemischen von etwa 20% Butter mit einer Fehlergrenze von $\pm 3\%$ bestimmen, so daß man zu der genaueren, aber langwierigen Methode von KIRCHNER nur in besonderen Fällen zu greifen braucht. (Trabalho do Laboratorio de Analyses do Estado 1927. 3—41. Sep. Bello Horizonte [Brasilien]. Öffentliches Gesundheitsamt des Staates Minas Geraes.) WILLSTAEDT.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Elemér Kopp, *Über die Rückständeverwertung der ätherischen Kümmelölfabrikation und das fette Kümmelöl*. Die Unters. von rumän. u. holländ. Kümmelöl ergab, daß das letztere sehr leicht u. stark ranzig wird, woraus sich auch Unterschiede in den Analysendaten ergeben. Auf Grund der gefundenen Jodzahl (105) reiht der Vf. das Kümmelöl entgegen der Ansicht anderer Autoren in die halbtrocknenden Öle ein. — Nach den Ergebnissen von Verseifungsverss. hält Vf. die Verwendung des Kümmelöles in der Kaliseifenindustrie für vorteilhaft. — Die nach der Wasserdampfdest. erhaltenen Rückstände werden in Holland gerne zur Käsefabrikation gekauft. (Seifensieder-Ztg. 55. 69.) SCHWARZKOPF.

Welwart, *Sind hexalinhaltige Seifen kalkbeständig?* Vf. teilt die Seifen hinsichtlich ihres Verh. zu hartem W. in folgende 3 Gruppen ein: 1. Kalkbeständige Seifen, die in überstöchiometr., stöchiometr. u. unterstöchiometr. Menge, bezogen auf die Menge der Härtebildner, bei An- oder Abwesenheit von Soda, in Kochhitze klare Bäder ergeben. 2. Kalkseifenstörungen verhindernde Seifen, die in stöchiometr. u. unterstöchiometr. Menge körnige, leicht abspülbare Kalkseifen bilden. 3. Natürliche, aber nicht absolut kalkbeständige Seifen, die in stöchiometr. Menge gel., gegen W. bis zu 27 deutschen Härtegraden beständig sind, die jedoch bei Lsg. in unterstöchiometr. Verhältnis zu Kalkseifenbildg. neigen. Nach eingehenden Verss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß Hexalinzusätze von 9, 20 u. 25% zu Seifen aller Art keinen Einfluß auf die Kalkbeständigkeit derselben haben. (Seifensieder-Ztg. 55. 66—67.) SCHWARZK.

K. L. Weber, *Glycerin-Transparentseife*. Übersichtliche Zusammenfassung der Herst. der Glycerin-Transparentseifen u. Zusammenstellung der bei der Fabrikation gemachten Fehler. (Seifensieder-Ztg. 55. 59—60. 67—68.) SCHWARZKOPF.

E. T. Webb, *Öle und Fette in der Seifenfabrikation*. Es werden zunächst die chem. u. physikal. Eigg. der für die Seifenfabrikation in Betracht kommenden Öle u. Fette besprochen u. schließlich die seifenbildenden Eigg. derselben, zusammen mit ihrem Verh. im Seifenkessel während der Verseifung. Für die Berechnung der Härte einer herzustellenden Seife schlägt Vf. die Ermittlung eines „Härtefaktors“

(numer. Differenz zwischen Verseifungs- u. Jodzahl) vor. (Seifensieder-Ztg. 54 [1927]. 334—335. 353—55. 369—70.) SCHWARZKOPF.

Ferdinand Grüger, *Öle und Fette in der Seifenfabrikation*. An Rechenbeispielen u. durch Vergleich mit der Praxis zeigt Vf., daß die von WEBB (vgl. vorst. Ref.) propagierte „Härtezahl“ an u. für sich zu falschen Ergebnissen führt. Leimkernfette u. Harz müssen im richtigen Verhältnis zueinander bleiben. (Seifensieder-Ztg. 54 [1927]. 870—71. Kaschau.) HELLER.

Y. Volmar und Bj. Samdahl, *Bestimmung der in einem Öl enthaltenen Öl- und Linolsäure: Neues Verfahren zur Bestimmung der Bromzahl*. Vf. fanden für die Fettsäuren aus dem Kirondrosamenöl (C. 1928. I. 1295) JZ. 122,95, woraus sich 36,18% Linol- u. 63,82% Ölsäure berechnen. Dagegen ergab die direkte Best. der Linolsäure als Tetrabromid 23,62% Linol- u. 76,38% Ölsäure. Es hat sich gezeigt, daß man mittels der JZ. immer zu viel Linol- u. zu wenig Ölsäure findet. Richtige Resultate liefert dagegen die Best. der Bromzahl. Lsg. von ca. 0,5 g Fettsäuregemisch in 15 ccm absol. Ä. bei —10° unter Schütteln tropfenweise mit Br bis zur bleibenden Färbung versetzen, nach 10 Stdn. (bei —10°) mit 5%ig. Thiosulfatlg., dann W. schütteln, Ä. entfernen, in A. lösen, zu 100 ccm auffüllen, davon 20 ccm mit 5 ccm 60%ig. KOH 5 Stdn. auf Wasserbad kochen, nach Zusatz von 30 ccm W. u. 1 ccm HNO₃ gebildetes KBr nach VOLHARD titrieren. Sind x u. y der Geh. an Öl- u. Linolsäure in 100 g Gemisch, i_1 u. i_2 die Bromzahlen der reinen Säuren u. i die gefundene Bromzahl des Gemisches, so hat man: $x + y = 100$; $(x i_1 + y i_2)/100 = i$. Daraus: $x = 100 (i - i_2)/(i_1 - i_2)$; $y = 100 (i - i_1)/(i_2 - i_1)$. Das Fettsäuregemisch aus Kirondrosamenöl ergab nach diesem Verf. Bromzahl 70,68; daraus 75,54% Öl- u. 24,46% Linolsäure. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 7. 106—109.) LINDENBAUM.

Abraham E. Lindy, Webster (Massachusetts), *Herstellung einer Handwaschseife*, in der Sand, Bimsstein oder sonstige die Haut stark angreifende Stoffe durch Sägemehl ersetzt sind. — Z. B. besteht eine solche Seife aus 10½ Teilen in W. l. Seife, 10 Teilen gefälltem CaCO₃, 3½ Teilen Na₂CO₃, 2½ Teilen feinem Sägemehl, 73½ Teilen W. u. etwas Duftstoff. (A. P. 1 659 980 vom 27/5. 1926, ausg. 21/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Joel Starrells, Chicago (Illinois), *Gewinnung von Stearinsäure aus unreinen Ölen u. Fetten durch Veresterung*, Abtrennen des Esters durch Dest., Hydrierung u. Spaltung. — 100 Teile unreines Fett mit hohem Geh. an freier Fettsäure u. 100 Teile CH₃·OH mit 2% H₂SO₄ werden unter Rückfluß verestert u. nach dem Abtrennen der Säure, Auswaschen mit W. wird der Ester im Vakuum abdest. u. mit Ni u. H₂ hydriert, um darauf im Autoklaven gespalten zu werden. Durch Abdest. des A. wird die freie Stearinsäure erhalten. (A. P. 1 659 790 vom 15/10. 1923, ausg. 21/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Klébert Poulain und Georges Martin, Frankreich, *Herstellung einer Seifenmasse aus Schmierseife, Meudonweiß u. einer wss.-alkal. Lsg. von Na₂CO₃, K₂CO₃, NaOCl, Na- oder K-Lauge etc.* — Zu einer Mischung von 25 kg Schmierseife u. 25 kg Meudonweiß werden 25 kg W. mit 1 kg K₂CO₃ zugesetzt u. durch Verrühren wird eine Seifenpaste von gelatinöser Konsistenz erhalten. (F. P. 32 407 vom 9/4. 1926, ausg. 29/11. 1927. Zus. zu F. P. 625 952; C. 1928. I. 130.) M. F. MÜLLER.

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

Willy Reinhold Hacker, *Die Papiermaché-Fabrikation in Deutschland*. Es wird definiert: *Papiermaché* besteht aus Papiermasse, welche durch längere Behandlung mit W. in einen Brei verwandelt wurde, dem man verschiedene Zusätze geben kann, die meist Fabrikationsgeheimnis sind, wie Farben, Gips u. dgl.; die so erhaltenen Massen können dann in Formen gepreßt werden u. liefern nach dem Austrocknen harte, ziemlich widerstandsfähige Massen. Papiermaché wird jetzt aus geschliffenem Holz, für feine weiße Waren auch aus Holzcellulose, hergestellt. (Kunststoffe 18. 9—10.) BLOCH.

Fritz Hoyer, *Neuere Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus Papiermasse*. Beschreibung der Gußverf., des Papieroplast-, des DRAKESCHEN, SIMON COOPER-, NISHIMA- u. MAX-JAEGER-Verf. u. ihrer Unterschiede von den bei Herst. des Papiermaché üblichen Arbeitsgängen. (Kunststoffe 18. 6—9.) BLOCH.

Mark W. Bray und Clifford E. Peterson, *Aufschließen von Flachsstroh*. III. *Hydrolyse und Ligninentfernung durch Ätznatron und ein Gemisch von Ätznatron und Natriumsulfid*. (Vgl. C. 1927. II. 992.) In bezug auf Stärke u. Schnelligkeit des Angriffs wirken Na_2SO_3 , NaOH u. ein Gemisch von NaOH u. Na_2S in der angegebenen Reihenfolge. Sind geringe Mengen Lignin entfernt, so wird für einen gegebenen Grad der Ligninentfernung weniger Lignin mit Na_2SO_3 entfernt als mit einem der stärker alkal. Mittel. Das Gemisch $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ entfernt mehr Lignin u. zerstört nur etwas mehr Cellulose als Digerieren mit NaOH allein unter denselben Bedingungen. (Paper Trade Journ. 86. Nr. 3. 48—50.) SÜVERN.

Earl R. Schafer und Clifford E. Peterson, *Aufschließen von Flachsstroh*. IV. *Weitere Untersuchungen über Hydrolyse und Ligninentfernung mit alkalischen Mitteln*. (III. vgl. vorst. Ref.) Bei Verwendung von Gemischen von NaOH u. Na_2S erfolgt die Lsg. des Lignins viel langsamer als die der Nichtligninstoffe. Bei 6 Verss. war zum Löslichmachen des Lignins in dem rohen Stoff ungefähr ebensoviel Cl_2 nötig wie Lignin. Der gechlorte Rückstand stand in einem bestimmten Verhältnis zu der Ausbeute an rohem Stoff, aus dem er isoliert wurde. Zwischen 70 u. 40% rohem Stoff ergab sich ein durchschnittlicher Celluloseverlust von 1—3% im Stoff. Die Lsg. des Strohs während der Digestion mit einem Gemisch aus NaOH u. Na_2SO_3 ist hauptsächlich alkal. Hydrolyse, während bei der Digestion mit Na_2SO_3 allein weitgehend Rk. mit dem Disulfidradikal stattfindet. Die Löslichkeit des Lignins in einer Lsg. von Na_2SO_3 wird herabgesetzt durch eine vorangehende milde Hydrolyse mit NaOH -Lsg. (Paper Trade Journ. 86. Nr. 3. 51—54.) SÜVERN.

C. Kullgren, *Über die Änderung der Alkalität und über die Wirkung des Schwefelnatriums bei der alkalischen Herstellung von Zellstoff*. Vf. untersucht, wie Schwefelnatrium in Verb. mit NaOH auf die Alkalität des Kochprozesses beim Aufschließen des Holzes wirkt u. prüft die verschiedenen Analysemethoden auf ihre Brauchbarkeit. Die gewöhnliche Titriermethode gibt fehlerhafte Werte, ebenso liefert die Best. der elektr. Leitfähigkeit nur bei reiner alkal. Kochlauge gute Ergebnisse, weil in einer mit Schwarzlauge versetzten Kochlsg. die SH-Ionen eine ähnliche Wanderungsgeschwindigkeit zeigen wie die der Anionen der entstandenen Säuren. — (Mit S. Gärdin, A. Billberg u. S. Ulfsparré.) Die Best. wurde daher mittels der Spaltung des Diacetonalkohols nach KOELICHEN vorgenommen. Die Rk.-Geschwindigkeit des Übergangs von Diacetonalkohol in Aceton in Ggw. starker Basen ist der Konz. der OH-Ionen proportional. Der Rk.-Verlauf wird durch Messung der Vol.-Ausdehnung in bestimmten Zeitabständen verfolgt; zur Verwendung gelangte eine Mischung von 1,0526 Diacetonalkohol u. 20 ccm der alkal. Lsg. Für die Konstante k finden Vf. für 0,1-n. NaOH bei $25,2^\circ = 0,0220$, während KOELICHEN 0,0218 angibt. NaSH wirkt nicht auf den Zerfall des Diacetonalkohols ein; die Einw. von Salzen auf die Rk.-Geschwindigkeit kann unberücksichtigt bleiben, da eine Salzwrgk. in den Proben ungefähr gleich groß sein wird u. man nur die k -Werte zu vergleichen braucht. Es soll eine Vergleichung der Änderung der Alkalität einerseits in der Schwarzlauge von Kochungen mit NaOH allein, andererseits in der Schwarzlauge von Kochungen mit sulfidhaltiger Lauge vorgenommen werden. — Bei Kochungen von Hackspänen von Fichtenholz mit NaOH im elektr. erwärmten, rotierbaren Autoklaven nahm anfangs die Alkalität rasch ab, bis bei 130 — 150° ein Stillstand eintrat u. erst bei 150 — 160° starke Alkalitätsabnahme beobachtet wurde. Beim Kochen mit $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ nimmt k gleichmäßiger ab, der Auflösungsprozeß des Sulfatzellstoffs geht auch bei 130 — 150° vor sich u. ist milder als das Kochen mit NaOH . — (Mit T. Nilsson u. R. Losell.) Vf. kochen Lsgg. mit NaSH in geschlossenen Glasgefäßen, die in einem elektr. erwärmten Autoklaven erhitzt wurden. Später wurden Autoklaven aus Spezialstahl verwendet. Das gekochte Holz wurde zerkleinert, gewaschen, getrocknet u. gewogen; der S-Geh. nach KLASON oder CARIUS bestimmt u. bei allen Stoffmengen $1\frac{1}{2}$ — 2% S gefunden. Die beim Kochen mit NaSH gebildeten S-Verbb. bestehen aus S-haltigem Lignin. Aus den beigefügten Tabellen ersieht man, daß NaSH allein ein schlechtes Auflösungsmittel für Holz ist; die besondere Wrgk. des Sulfids beruht auf einer kombinierten günstigen Wrgk. von NaOH u. NaSH . Kocht man die mit NaSH behandelten Stoffe mit NaOH , so ist die Auflösung größer als bei denen, die mit NaOH vorgekocht wurden. Die sulfidhaltige Lauge bildet S-Verbb., die von NaOH leichter als Holz angegriffen werden. Der S-Geh. nimmt bei 140° ab, die Kochlauge wirkt jetzt stark auflösend u. die Alkalität nimmt ab, entsprechend den Ergebnissen der Verss. über die Änderung der Alkalität. (Ingeniörs Vetenskaps Akademien 1927. Nr. 65. 34 Seiten Sep.) Mi.

Erik Hägglund und Torsten Johnson, *Über Beziehungen zwischen Fluorescenz und Rotwerden der Sulfitzellstoffe*. VII. Mitt. über die Chemie der Sulfitzellstoffkochung. (Vgl. C. 1928. I. 607.) Die von GERNGROSS, BÄN u. SÁNDOR (C. 1926. I. 1347) beobachtete violette Fluorescenz der Sulfitzellstoffablaugen u. die von KIRMREUTHER, SCHLUMBERGER u. NIPPE (C. 1926. II. 2754) entdeckte violette Fluorescenz der ungelichteten Sulfitzellstoffe rühren beide von der Lignosulfosäure her. Dies wird dadurch bewiesen, daß die mittels β -Naphthylaminchlorhydrat, durch Aussalzen oder Fällen mit CaCl_2 abgetrennte Lignosulfosäure in w. Lsg. die Fluorescenz der Sulfitablaugen zeigt. Das Anil der Lignosulfosäure fluoresciert hingegen nicht. Durch Überkochen, besonders durch Schwarzkochen, wird die violette Fluorescenz vernichtet, die bei alkal. Rk. auftretende grüne Fluorescenz bleibt viel länger bestehen. Die Zellstoffe, welche die stärkste Fluorescenz zeigen, geben auch die stärkste Rotfärbung. Bei Oxydation verschwindet die violette Fluorescenz u. in dem Maße, wie sie aufhört, tritt Rötung des Zellstoffs ein. Unter der „Analysenlampe“ äußert der rote Zellstoff immer dunkler werdende violette, bei Alkalinität grünelbe Fluorescenz. Wenn die Zellstoffe aufgehört haben, sich rot zu färben, verschwinden beide Erscheinungen. Die violetten Fluorescenzen sind durch eine gewisse Gruppe der Lignosulfosäure veranlaßt, welche während des Sulfitierungsprozesses gebildet oder freigelegt wird. Diese Gruppe wird leicht durch Oxydation, Alkalien, verd. Säuren irreversibel umgelagert. Die Gruppe des Lignins, welche den Umschlag nach Grün beim Alkalischemachen veranlaßt, ist wahrscheinlich dieselbe, welche die Rötung verursacht. Der Ansicht von GERNGROSS (C. 1926. II. 2370), daß die violette Fluorescenz nicht von der Lignosulfosäure herrühre, wird widersprochen, seinen Vers., durch bloßes Erhitzen von Fichtenholzspänen mit W. violette Fluorescenz der Lsg. zu erzeugen, konnten die Vff. nicht bestätigen. (Ztschr. angew. Chem. 40. 1101—04. Abo, Inst. f. Holzchemie.)

GERNGROSS.

O. Gerngross, *Über die Fluorescenz von Fichtenrinde, Fichtenholz, Sulfitzellstoff- und -ablauge. Bemerkungen zu der Arbeit von E. Hägglund und T. Johnson. Über Beziehungen zwischen Fluorescenz und Rotwerden der Sulfitzellstoffe*. (Vgl. vorst. Ref.) Bemerkung, daß HÄGGLUND u. JOHNSON die Arbeit von GERNGROSS (C. 1927. I. 1642) nicht berücksichtigen, in welcher bereits auf die Wahrscheinlichkeit hingewiesen wird, daß die violette Fluorescenz der Sulfitzellstoffablaugen durch Lignosulfosäure veranlaßt sei. Die Unmöglichkeit, aus Fichtenholzspänen mit W. unter Druck violette Fluorescenz der Lsg. zu erzeugen, wird auf Versuchsfehler der beiden Vff. zurückgeführt, da dieser Vers. von verschiedenen Seiten stets reproduziert werden konnte. (Ztschr. angew. Chem. 41. 50—51. Berlin-Charlottenburg, Techn.-chem. Inst. Techn. Hochsch.)

GERNGROSS.

Erik Hägglund und Torsten Johnson, *Bemerkung zu dem obenstehenden Aufsatz von O. Gerngross*. (Vgl. vorst. Ref.) Die erwähnte Arbeit von GERNGROSS konnte aus zeitlichen Gründen nicht mehr berücksichtigt werden. Es wird zugegeben, daß man bei Druckerhitzung mit W. violette Fluorescenz der Lsg. hervorrufen kann, doch ist dies eine Folge von Hydrolyse, die infolge der abgespaltenen organ. Säuren, wie z. B. CH_2COOH , wohl eintreten kann. (Ztschr. angew. Chem. 41. 51.) Gg.

W. H. Birchard, *Bemerkungen über die Sulfitkochung*. Die Verhältnisse, die das Ergebnis der Zellulosekochung beeinflussen, werden in einer gläsernen Vers.-Apparatur untersucht. Von Einfluß sind Größe der Holzspäne, Zirkulation, Feuchtigkeit u. Alter des Holzes. Das Eindringen der Lauge durch die Capillaren ist sehr wichtig, dieses wird durch Harzpolymerisate verhindert, die sich bilden, wenn durch falsches Kochen die eine der beiden Aldehydgruppen des Lignins nicht H_2SO_3 anlagert (Aldehydharzbdg.). Die Endtemp. soll nicht über 145° sein. Bei Zugabe des Kalkes dürfte sich wohl durch Hydrolyse des CaSO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bilden, bei ca. 128° , das auch in der Hitze ausfällt, sich aber bei Ggw. von SO_2 beim Abkühlen wieder löst. (Canadian. Chem. Metallurg. 12. 31—34. Brooklyn [N. Y.].)

BERLITZER.

Raymond Mortgat, *Die Herstellung der Viscosekunstseide*. Vf. beabsichtigt, nach einer zusammenfassenden Betrachtung des hauptsächlichsten Rohstoffes, der in geeigneter Form gebrachten Cellulose, ohne weitschweifig zu werden, eine Darst. des ganzen Herstellungsganges der Viscoseseide zu geben; ohne auf große theoret. Besprechungen einzugehen, will Vf. hauptsächlich die prakt. Seite des Verf. berücksichtigen, die verschiedenen Abarten des eigentlichen Verf., so daß es jedem Ingenieur-Chemiker möglich ist, den Betrieb einer Kunstseidefabrik zu leiten. (Ind. chimique & Rev. gén. Matières colorantes Teinture etc. 15. 3—6.)

RÜHLE.

Du Pont Cellophane Co., Inc., Buffalo, New York, übert. von: **W. H. Charch**, Buffalo, New York und **K. E. Prindle**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Wasserdichtmachende Massen*. Man vermischt Celluloseester, Harze, Wachse oder wachsähnliche Stoffe u. Plastizierungsmittel. Man vermischt 52% Nitrocellulose, 35% Esterharz, 8,7% Phthalsäuredibutylester u. 4,3% Paraffin oder 50% Nitrocellulose, 34% Dammarharz, 12% Trikresylphosphat u. 4% Paraffin. Die Lsgg. dieser Mischungen dienen zum Wasserdichtmachen von Leder, Gewebe, Papier zu wasserdichten Schichten usw. Als Lösungsm. verwendet man Gemische von A., Ä., Toluol, Butylacetat oder Essigsäureäthylester, Toluol, A. u. Butylacetat. (E. P. 293 109 vom 23/12. 1927, Auszug veröff. 29/2. 1928. Prior. 3/1. 1927.) FRANZ.

Lester Kirschbraun, Chicago (Illinois), *Wiedergewinnung von Papiermasse aus bitumen-, pech- oder teerhaltigem Papier* durch Behandlung mit Bentonit u. W. in einer Zerkleinerungsapparatur unter gleichzeitigem Erhitzen event. unter Druck. Die Verunreinigungen bilden mit dem W. u. dem Bentonit eine Emulsion, während sich der Zellstoffbrei davon sehr gut abtrennt; er wird vor der Wiederverwendung mit einer *Alaun- oder Wasserglasslg.* behandelt, um noch anhaftende Verunreinigungen zu entfernen. (A. P. 1 659 401 vom 16/8. 1922, ausg. 14/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Kirke L. Moses, Brookline (Massachusetts), *Herstellung von mit Kautschuk imprägniertem Papier* durch Eintauchen in eine Kautschuklg., Trocknen u. nachfolgende mechan. Behandlung, wie Strecken, Reiben, Pressen u. Rollen, wodurch insbesondere eine hohe Zerreißfestigkeit des Papiers erzielt wird. (A. P. 1 660 204 vom 9/3. 1925, ausg. 21/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

William J. Chidester, Portland (Oregon), *Zellstoffkocher mit Entleerungsrohr*, das in ein mit W. gefülltes Becken eintaucht. Die Entleerung geschieht durch den beim Erhitzen entwickelten Druck unter gleichzeitigem Zuliefern von frischem W., wodurch die Zellstoffmasse in feiner lockerer Verteilung gut ausgewaschen wird. (A. P. 1 659 809 vom 11/1. 1927, ausg. 21/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **C. Dreyfus**, New York und **H. Platt**, Cumberland, Maryland, V. St. A., *Glanzlosmachen von Garnen, Geweben usw. aus Celluloseestern oder -äthern*. Man kann das Mattieren von Celluloseacetatseide usw. durch Zusatz von NH₄, Alkali- oder Erdalkalisulfocyaniden zu den Bleich-, Färb- usw. -bädern regeln. Beim Färben setzt man der Flotte, insbesondere der Seife enthaltenden Flotte, Alkalisulfocyanide zu, in anderen verwendet man das Ca-Salz. Die so behandelte Celluloseacetatseide erhält den Glanz der natürlichen Seide. (E. P. 282 722 vom 23/11. 1927, Auszug veröff. 22/2. 1928. Prior. 30/12. 1926.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **C. Dreyfus**, New York und **G. Schneider**, Cumberland, Maryland, *Herstellung von formbaren Pulver aus Celluloseestern oder -äthern*. Man vermischt pulverisiertes Celluloseacetat mit Plastizierungs- oder Weichmachungsmitteln, erforderlichenfalls unter Zusatz von Farbstoffen, Füllmitteln usw. Man vermischt fein gemahlenes, gesiebtes Celluloseacetat mit Triacetin u. Phthalsäurediäthylester u. mahlt wieder. An Stelle des Acetats kann man auch Cellulosebutyrat, Celluloseäthyläther usw. verwenden. (E. P. 282 723 vom 23/11. 1927, Auszug veröff. 22/2. 1928. Prior. 29/12. 1926.) FRANZ.

Despommiers & Paquier, Morbihan, Frankreich, *Herstellung von perlmutterglänzenden Kunstfäden*. Man setzt den zur Kunstseideherst. dienenden Lsgg. von *Viscose, Nitrocellulose, Celluloseacetat* vor dem Verspinnen *Fischschuppentinktur* zu. (F. P. 632 107 vom 13/7. 1926, ausg. 4/1. 1928.) FRANZ.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Leonard E. Branchen** und **Chauncey U. Prachel**, Rochester, New York, *Herabsetzung der Viscosität von Celluloseacetat*. Man setzt eine Lsg. des Celluloseacetats in einer bei gewöhnlicher Temp. fl. Fettsäure, Ameisen-, Essigsäure, der Wrkg. der ultravioletten Strahlen aus, bis die gewünschte Viscosität erzielt ist. (A. P. 1 658 368 vom 6/10. 1926, ausg. 7/2. 1928.) FRANZ.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Stewart J. Carroll**, Rochester, New York, *Celluloseäthermassen*. Man vermischt einen in W. unl. Cellulosealkyläther. mit 5—50% Acetin u. einem flüchtigen Lösungsm. Die Mischung dient zur Herst. von Filmen usw. (A. P. 1 658 369 vom 7/10. 1925, ausg. 7/2. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Celluloseestern der höheren Fettsäuren*. Man behandelt Cellulose mit dem Chlorid einer höheren Fettsäure in Ggw. von Pyridin, Chinolin, bei Temp. über 100°, in An- oder Abwesenheit von Lösungsm. für den Ester. Man gibt eine Mischung von Xylol u. *Stearylchlorid* zu Pyridin u. Cellulose u. erwärmt die Mischung unter Rühren auf 135—140°; man fällt

den Ester aus der Lsg. durch A., das so erhaltene Distearat ist l. in aromat. KW-stoffen u. Chlor-KW-stoffen. (E. P. 283 181 vom 6/1. 1928, Auszug veröff. 29/2. 1928. Prior. 6/1. 1927.) FRANZ.

Jürgen Adolphsen, Lübeck, *Herstellung von Unebenheiten auf ebenen oder unebenen Körpern aus Hartgummi, Horn, Kunsthorn u. dgl.*, dad gek., daß das Material durch Druckwrkg. an denjenigen Stellen, die der endgültigen Musterung entsprechen, verdrängt wird, sodann eine Bearbeitung der nicht vordrängten Stellen erfolgt u. schließlich durch Erwärmung, Einw. von Säure oder eine ähnliche Behandlung das verdrängte Material gezwungen wird, in seine ursprüngliche Lage zurückzutreten, worauf die endgültige Bearbeitung, wie Polieren o. dgl., erfolgen kann. — Die so hergestellten Unebenheiten sind vollkommen dauerhaft. (D. R. P. 456 532 Kl. 39 a vom 25/12. 1925, ausg. 25/2. 1928.) FRANZ.

G. J. Liebich Co., Chicago, übert. von: **Gustav J. Liebich**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Plastische Massen*. Man vermischt Gips, Borax, Salz, Dextrin, Talk, Harz u. ein trocknendes Öl. Die Mischung dient zum Ausfüllen von Rissen usw. in Holz. (A. P. 1 658 605 vom 8/12. 1926, ausg. 7/2. 1928.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Fritz Schuster, *Verbrennungsstudien*. Besprochen wird die Zus. trockener Rauchgase, die Ausnahmestellung des CO, die Vergasung von Kohle mit O₂ u. Wasserdampf, die Zus. des Generatorgases u. das BUNTE-Diagramm. (Feuerungstechnik 16. 54—56. Berlin, Chem.- u. wärmetech. Abtlg. der Städt. Gaswerke A.-G.) SPL.

H. H. Thomas, *Eine Prüfung des Einflusses verschiedener Faktoren auf die Erzeugnisse der Kohlenverkokung*. Vf. lehnt die Tieftemperatur-Verkokung für die Gasindustrie ab u. empfiehlt zur Verbesserung der Koksbeschaffenheit Beimischung von Koks oder nicht kokender Kohle vor der Verkokung. Labor.-Vers. über den Einfluß der Zus. der Kohle, des zugefügten inerten Materials, der Stückgröße der Kohle u. der Ofentemp. auf die Verkokung werden erörtert u. die Ergebnisse graph. wiedergegeben. (Gas Journ. 181. 482.) WOLFFRAM.

G. Agde und F. Schimmel, *Untersuchungen über Extraktion und Verschwelung von bituminösem Ton aus dem Westerwald (Hintermeilingen)*. Analyse des bituminösen Tons u. seiner Schwelprodd. (Braunkohle 27. 191—93.) BÖRNSTEIN.

I. Blum, *Beitrag zur Klassifikation der rumänischen Kohlen*. Im Gegensatz zu den anderen rumän. Kohlen, die sich durchaus als Braunkohlen verhalten, ist die Kohle von Lupeni durch ihr Verh. gegenüber allen chem. Prüfungsmethoden als eine Steinkohle charakterisiert. (Annales Mines Roumaine 10 [1927]. Nr. 11—12. 1—6. Sep.) BÖRNSTEIN.

Heinrich Brückmann, *Die Kohlenverflüssigung und ihre Bedeutung für die Weltwirtschaft*. (Montan. Rdsch. 20. 38—44. — C. 1928. I. 1120.) WILKE.

Otto Huppert, *Die Zerlegung der Koksofengase durch Tiefkühlung*. Beschreibung des Verf. BRONN-LINDE-Concordia. Das bei diesem abfallende CH₄, das heute noch nicht genügenden Absatz findet, eignet sich sehr gut als Motorbetriebsstoff. Das heute in Deutschland erzeugte Koksofengas beträgt 9 Milliarden cbm, in denen 2 Milliarden cbm CH₄ enthalten sind. Der motorische Effekt dieser CH₄-Menge ist etwa dreimal so groß wie der der heute eingeführten Benzinmenge. (Metallbörse 18. 509 bis 511.) BÖRNSTEIN.

Hans Bähr, *Die gleichzeitige Reinigung der Destillationsgase von Ammoniak und Schwefelverbindungen*. Die Entw. der N-Industrie zwingt Kokereien u. Gaswerke, ihre NH₃-Gewinnung erheblich billiger zu gestalten als bisher, hierfür kommen besonders die sog. Kombinationsverf. in Frage, bei denen das NH₃ an eine gleichzeitig im Gas vorhandene Säure, vor allem H₂S, gebunden wird. Vf. erörtert die chem. Grundlagen u. die Arbeitsweise der Verf. von FELD, BURKHEISER u. der „Gesellschaft für Kohlentechnik“, die CN-Gewinnung bei den beiden letzten u. berichtet dann eingehend über ein von ihm ausgearbeitetes neues katalyt. Verf. zur gemeinsamen Gewinnung von NH₃ u. H₂S, bei dem letzterer nach Zugabe von Luft durch Kontaktwrkg. in SO₂ umgewandelt wird. Das (NH₄)₂SO₃ kann durch Elektrofilter trocken oder durch Auswaschen feucht gewonnen, durch katalyt. Oxydation in HNO₃ u. H₂SO₄ überführt werden, zur Herst. von NH₂NO₂, (NH₄)₂SO₄, fl. SO₂, Mischsäure usw. dienen, auch durch Druckerhitzung zur Zerlegung in (NH₄)₂SO₄ u. S. Die Apparatur, Arbeitsweise, Großverss. werden beschrieben; auf Grund eingehender Berechnungen soll die Wirtschaftlich-

keit 25—50% höher sein als bei den bisherigen Verff. (Gas- u. Wasserfach 71. 169—73. 204—10. Dortmund.) WOLFFRAM.

I. Blum, *Einige Betrachtungen über die Verbrennung der Braunkohlen*. Vf. bespricht die Mittel u. Wege, unter Anwendung von Braunkohle gute Heizeffekte zu erzielen. (Annales Mines Roumaine 10 [1927]. Nr. 9—10. 3—15. Sep.) BÖRNSTEIN.

Karl Deimler, *Die gegenseitigen Beziehungen zwischen der Braunkohlensubstanz und dem verdampften Wasser bei der Trocknung, sowie die Dampfwirtschaft der Brikettfabriken*. Vf. entwickelt eine neue Art der schaubildlichen Darst. mittels des Einheitsbegriffs u. wendet diese auf die Braunkohlentrocknung sowie die damit verbundene Dampfwirtschaft der Brikettfabriken an. (Braunkohle 27. 108—12.) BÖRNSTEIN.

I. Blum, *Über rationelle Verwendung der rumänischen Braunkohlen*. II. Mitt. *Untersuchung über die Brikettierung des Halbkokes*. Der Halbkoks aus rumän. Braunkohlen läßt sich unter Zusatz von Petroleumpech oder Pech aus Braunkohlenrührteer oder einem Gemisch aus beiden als Bindemittel zu brauchbaren Briketts verpressen. (Annales Mines Roumaine 9 [1926]. Nr. 12. 1. Sep.) BÖRNSTEIN.

Hans Steinbrecher, *Die Entzündungstemperatur des Braunkohlenstaubes und ihre Abhängigkeit von Korngröße und Wassergehalt*. Vf. untersuchte den Einfluß der Korngröße deutschen Braunkohlenstaubes auf den Entzündungspunkt, d. h. den Beginn der durch eine lebhafte Oxydation verursachten Selbsterwärmung u. den Brennpunkt, wo die Entzündung bzw. sichtbare Selbsterwärmung einsetzt. Es wurde festgestellt, daß der Entzündungsbereich des durch ein Sieb von 900 Maschen je qcm gehenden Staubes (0—200 μ) zwischen 140 u. 200° liegt. Die um das Sieb von 4900 Maschen je qcm liegenden Staubanteile (etwa 80—90 μ) zeigten den niedrigsten Zündpunkt sowohl gegen feineres wie gröberes Korn. Die Brennpunktstemp. zeigten eine Erniedrigung mit zunehmender Staubfeinheit, hier aber wurde für die zwischen Sieben von 2500 u. 6400 Maschen liegenden Korngrößen (75—120 μ) ein Brennpunkt gefunden, der dem der feinsten Staubanteile fast gleichkommt. Auch der Einfluß von W., Asche u. flüchtigen Bestandteilen wurde untersucht. Prakt. sind die durch Korngröße, W.-Geh. u. auch Voroxydation bedingten Veränderungen der Entzündungstemp. ohne Bedeutung, da letztere sich immer zwischen 140 u. 200° bewegen. (Braunkohle 27. 101—08.) BÖRNSTEIN.

Tsunenaka Iki, *Ölschieferforschung in U. S. A.* Referat über geograph. u. geolog. Verteilung u. Ergiebigkeit der Ölschieferlager in U. S. A., sowie über chem. Unterss. von THIESSEN, nach denen die Ölschiefer nach der Entstehungsart klassifiziert werden 1. aus Ulmin oder Humusstoffen; 2. aus Sporen; 3. aus Wachsstoffen; 4. aus Harzen; 5. Algen. (Journ. Fuel. Soc. Japan 7. 3—6.) NAPHTALI.

Ichizo Omura, *Geologische Verteilung des Erdöls*. Nach Statistik des Bureau of Mines verteilt sich das Erdöl in U. S. A. auf die paläo-, meso- u. känozoische Epoche, während die sonstigen Fundstätten mit geringen Ausnahmen nur im Tertiär der känozoischen liegen. (Journ. Fuel. Soc. Japan 7. 1—3.) NAPHTALI.

Salmony, *Verbesserte Herstellung von Spaltbenzin nach dem Blümner-Verfahren (besonders aus Braunkohlenteer und Schieferölen)*. (Erdöl u. Teer 4. 91—93.) BÖRNST.

Joseph Sieger, *Walzenzapfenschmierung mit Fettbriketts*. Die bisherigen Nachteile u. neueren Verbesserungen — besonders die Beseitigung der Zwickel — werden behandelt. (Stahl u. Eisen 48. 264—65. Hagen.) WILKE.

R. Huerre, *Bemerkungen über die Darstellung, Reinigung und Analyse der Öle der Holzdestillation*. Die bei der Trockendest. von Holz gewonnenen Öle, deren therapeut. Wert auf dem Geh. an Phenolen beruht, dürfen zwecks Reinigung u. Entsäuerung nicht mit W. gewaschen werden, sondern sind mit 10%_{ig}. Ammoniumcarbonatlsg. von der Essigsäure zu befreien. Der Phenolgeh. bleibt dabei unverändert. — Zur Best. der Phenole mit 5%_{ig}. wss. NaOH-Lsg. sind die Öle vorher mit Ammoniumcarbonatlsg. zu behandeln. — Die in den Ölen vorhandenen Phenole sind teils Monophenole, Guajacol, Creosol oder deren Derivv.; je nach der Holzart ist der Geh. verschieden. — Die Behandlung der Öle mit Alkalien hat in der Kälte zu geschehen, da sich bei w. Temp. das Rotationsvermögen der Sesquiterpene durch Einw. der Alkalien ändern kann. — Vf. empfiehlt genauere Unters. des in Alkalien unl. Teiles der Öle, der oft Aufschluß über die Art des in Frage kommenden Öles geben kann. — Die Dest.-Temp. der Öle können nur bei sorgfältig gemischten Ölen genau festgelegt werden. (Journ. Pharm. Chim. [8] 7. 58—69.) L. JOSEPHY.

L. K. Ramsin, *Über die Absorption von SO₂ im Orsat-Apparat*. Bei der Analyse von Rauchgasen mit dem Orsat-App. wird nicht, wie allgemein angenommen, die

vorhandene SO₂ im W. u. Kondensat gel., letzteres vermag vielmehr nur 0,25 bis höchstens 2% der SO₂ zu lösen, die Hauptmenge gelangt mit den anderen trockenen Gasen in den App. u. wird zusammen mit CO₂ durch KOH absorbiert. Vf. zeigt im Zusammenhang hiermit durch eingehende Berechnungen, daß infolge der gleichzeitigen Absorption von SO₂ zur Erzielung genauer u. zuverlässiger Ergebnisse die Formeln u. Gleichungen für die Berechnung der Rauchgase (u. die daraus zu ziehenden Folgerungen) erheblich verändert u. verbessert werden müssen. (Wärme 51. 134—37. Moskau, Kessellabor. d. Wärmetechn. Inst.) WOLFFRAM.

E. Ott, *Neue geschlossene Vorrichtung zur Ausführung der vollständigen technischen Gasanalyse unter Vermeidung der schädlichen Räume*. Vf. beschreibt die von ihm ausgearbeitete „Orsat“-ähnliche Apparatur zur Gasanalyse, bei der schädliche Räume völlig vermieden sind u. die Arbeitsweise. Zur Absorption dienen: KOH für CO₂, rauchende H₂SO₄ mit 25% Anhydrit für schwere KW-stoffe, P für O₂ u. eine Aufschlammung von J₂O₅ in rauchender H₂SO₄ mit 10% Anhydrit für CO. H₂ u. CH₄ werden im Quarzrohr über CuO fraktioniert verbrannt. Durch Fortfall der schädlichen Räume wird techn. höchste Genauigkeit, u. a. auch bei hoch-%ig. Gasbestandteilen, bei direkter N-Best. mit 100 ccm Gas ohne Zufuhr von gasförmigem O₂ usw., erzielt. Für Best. von C₂H₄, C₂H₆, H₂S, PH₃, NH₃ usw. kann die besondere Hilfspipette des Vf. leicht eingefügt werden. (Hersteller: Dr. H. GÖCKEL, Berlin NW. 6.) (Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmännern 8. 25—30. Schlieren-Zürich.) WOLFFRAM.

R. Lessing, London, *Trennen von Kohlegemischen*. Die zu trennenden Kohlegemische werden in turmartigen, mit Rührer ausgestatteten Behältern mittels von unten zugeteilter Fil. geeigneter D., z. B. Lsgg. von CaCl₂, in spezif. leichtere u. schwerere Anteile zerlegt. Beide Anteile werden in gesonderte Türme gefördert, in denen sie gegebenenfalls erst mittels verdünnterer Lsgg., dann mittels W. gewaschen werden. Die gebrauchten Fil. u. die Waschlsgg. werden, gegebenenfalls nach Konz., von neuem verwendet. (E. P. 282 874 vom 27/9. 1926, ausg. 26/1. 1928.) KÜHLING.

Frederick C. Acker, Cleveland Heights, und **James R. Dall**, Norwalk, übert. von: **Edward A. Nill**, Cleveland, V. St. A., *Schmiermittel*, bestehend aus *Schmierölen* aller Art unter Zusatz von neutralen *Fettsäureaniliden*, wie *Palmitin-, Stearin- oder Arachinsäureanilid*. — Stearinsäureanilid wird hergestellt, indem man Anilin in Dampfform in auf 230—240° erhitzte Stearinsäure durch ein fast bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Einleitungsrohr leitet. Die Anilindämpfe reagieren sofort mit der Stearinsäure u. es entweicht durch die angeschaltete Kühlschlange nur wenig Anilin mit dem bei der Rk. frei werdenden W. Die Rk. ist beendet, wenn kein W. mehr übergeht. Das *Stearinsäureanilid* hat den F. = 85—93°. — 10% des Anilids u. 90% Paraffinöl geben ein durchsichtiges u. schwach gefärbtes Schmiermittel, das besonders für Lager mit Wellen mit hoher Drehzahl geeignet ist, während ein Prod. aus 7% Anilid u. 93% Zylinderöl sich für solche mit niedriger Drehzahl eignet. (A. P. 1 659 149 vom 4/5. 1923, ausg. 14/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

P. Pawlowitsch, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Gerbung*. Im Anschluß an die Arbeiten von THOMAS u. KELLY (C. 1924. I. 1726. 1926. II. 3087. 1927. I. 552), die mittels der WILSON-KERN-Methode für die Durchgerbung ein Minimum bei p_H = 4—5 u. je ein Maximum bei p_H = 1—2 u. p_H = 7—8 festgestellt hatten, untersucht Vf. zur Klärung der Frage der Art der Abhängigkeit der Durchgerbung von der [H⁺] den Einfluß des p_H-Wertes einmal auf die Bindung von Quebracho-Gerbstoff durch Gelatine, weiter auf die Gerbstoffaufnahme durch Hautpulver u. schließlich auf die Gerbung von Sohllederblößen.

Wird 1 Teil einer 1%ig. Gelatinelsg. mit 3 Teilen 1%ig. Quebrachogerbstofflsg. gemischt, so findet bei p_H = 2—5 schnelle Ausflockung mit leicht sedimentierbarem Nd. statt, bei p_H = 6 wird der Nd. voluminöser, bei p_H = 7 setzt er sich erst nach einigen Tagen ab u. bei p_H = 8 wird eine fast klare Lsg. erhalten. Die Best. des Gesamt-Trockenrückstandes der anfänglichen Gerblsgg. u. der Filtrate nach Abfiltrieren des Gelatine-Gerbstoff-Nd. ergibt das Maß der Gerbstoffbindung. Bei p_H = 2 findet maximale Gerbstoffbindung (62%) statt, sie ist bei p_H = 3—6 etwas niedriger (etwa 59%) u. ist bei p_H = 8 nur gering (33%). Die starke Verringerung der Gerbstoffbindung beginnt bei p_H = 7,75. Alkalischemachen der Gerbstofflsgg. bis p_H = 7 bzw. 8 u.

Wiederansäuern zur ursprünglichen Acidität vom $p_H = 3$ verändert die Werte der Gerbstoffbindung nicht. — Die Gerbstoffaufnahme durch Hautpulver bei verschiedener $[H^+]$ wird ebenfalls durch Best. des Trockenrückstandes der Gerblsgg. vor u. nach Schütteln mit Hautpulver ermittelt. Sie verringert sich von $p_H = 6$ bis $p_H = 8$ allmählich u. zeigt bei $p_H = 8$ eine besonders scharfe Verringerung. — Bei der Gerbung von Schlederblößen mit Quebracholsgg. von 12° Be. mit einem ursprünglichen p_H von 5,10 bei den p_H -Werten 3—8 bestimmt Vf. die Veränderung der Dicke (Prallheit) der Blöße u. den Grad der Durchfärbung. Die Durchfärbung wird am schnellsten bei $p_H = 7-8$ erreicht, die Dicke verändert sich in Abhängigkeit vom p_H -Wert nur wenig, erreicht aber auch bei $p_H = 7-8$ ein Maximum. Während Temp.-Erhöhung von 15 bis 20° auf 38° ohne Einfluß auf die Prallheit ist, wird die Schnelligkeit der Durchfärbung durch Temperaturerhöhung stark vergrößert. Weitere Verss. mit Eichenextrakt 12° Be. mit einer ursprünglichen Azidität von $p_H = 4$ ergaben im Einklang mit Verss. über die Bindung von Eichengerbstoff durch Gelatine ein Durchfärbungsmaximum bei $p_H = 6$. Bei Valonea erfolgt die plötzliche Verringerung der Gerbstoffaufnahme bei $p_H = 6$, das Durchfärbungsmaximum liegt bei $p_H = 4$. Vf. ermittelt weiter den p_H -Wert der geringsten Adstringenz (Maximum der Durchfärbung) für verschiedene starke Brühen für Mimosa, Mangrove u. Kastanie. Aus der Tatsache, daß Blößen mit starken Gerbbrühen von natürlichem $p_H = 3-4$ im Narben totgerberbt wurden, während dies bei $p_H = 6-8$ nicht der Fall war, schließt Vf., daß die Durchgerbung bei $p_H = 5$ höher ist als bei $p_H = 7-8$ u. folglich weder ein Minimum, noch ein Maximum in diesen Grenzen vorhanden sein kann. — Vf. bespricht zum Schluß im Anschluß an die Arbeiten von DE JONG (C. 1923. IV. 430. 1924. II. 143) die Ergebnisse seiner Unterss. vom Gesichtspunkt der Dehydratation u. Rehydratation. (Collegium 1928. 2—12. Taganrog.)

STATHER.

Josef Schneider jr. und Antonin Vleck, *Einfluß der Salze und der Temperatur beim Herstellen des Enzymauszuges auf die Ergebnisse der Enzymanalyse. Methode für die Untersuchung enzymatischer Beizen, die Salmiak und Kochsalz enthalten.* In Fortsetzung einer früheren Arbeit (C. 1927. II. 533) untersuchten Vff. den Einfluß der in den käuflichen Fermentbeizen vorkommenden Salze auf das Resultat der Analyse während der Herst. des Enzymauszuges am Beispiel des $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl , $NaCl$, $(NH_4)_2SO_4 + NH_4Cl$ u. $NaCl + NH_4Cl$. Es wurden aus je 2,5 g Oropon-Standard Auszüge mit verschiedenem Salzgehalt hergestellt, 30 Min. bei 18° gehalten u. 50 ccm des filtrierten Auszuges zum Abbau der gleichen Caseinmenge bei gleichem Vol. (100 ccm) u. gleicher Salzkonz. verwandt. Der Grad des Abbaus wurde titrimetr. ermittelt. Zunehmende Salzkonz. beim Auslaugen erhöht in allen Fällen die Größe des Abbaus. Daher ist bei analyt. Vergleich einer Beize mit einer Standardbeize die Angabe der Salzkonz., bei der die Unters. vorgenommen wurde, unerlässlich. Für die Unters. von Beizen, die $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl bzw. Gemenge beider enthalten, halten Vff. einen Geh. von 2,5 g $(NH_4)_2SO_4$ u. 1,0 g NH_4Cl auf 500 ccm Reaktionsvol. für angebracht, während bei Beizen, die NH_4Cl , $NaCl$ oder ein Gemisch beider enthalten, die Salzkonz. 1,7 g NH_4Cl u. 1,2 g $NaCl$ auf 500 ccm betragen soll. — Weiter wurde an sechs Handelsbeizen der Einfluß der Temp. bei der Herst. des Auszuges auf die Größe des damit erzielten Caseinabbaus untersucht. Während bei zwei der untersuchten Präparate die Abbauzahl mit steigender Auslauetemp. (18—30°) ansteigt u. dann bei weiterer Steigerung (bis 50°) stark abnimmt, wurde bei den übrigen vier Präparaten durchweg eine beträchtliche Abnahme des Caseinabbaus konstatiert. (Collegium 1928. 22—26. Prag, Böhm. techn. Hochschule.)

STATHER.

—, *Die Nitrocelluloselacke in der Lederindustrie.* Beschreibung des Einflusses der verschiedenen Lösungs- u. Verdünnungsm. für Nitrocellulose auf die Verwendbarkeit von Nitrocellulosegg. in der Lederfabrikation. (Cuir techn. 21. 82—84.) STATHER.

G. Arbusow, *Über die Hydrolyse von Leder.* Zur Klärung der Frage, stellt Leder, vor allem Schleder, ein in einem chem. Gleichgewicht befindliches System dar oder nicht, untersuchte Vf. den Verlauf der Hydrolyse von Leder an drei verschiedenen Proben, von denen die eine ausschließlich mit Eichenextrakt, die zweite mit Quebrachoextrakt u. die dritte mit einem Gemisch von gleichen Teilen beider gerberbt war. 6 Ledermuster entsprechend je 2,5 g trockenem Leder wurden mit je 50 ccm W. im Wasserbad 1,2—6 Stdn. erhitzt, auf 75 ccm aufgefüllt u. nach Abfiltrieren des Rückstandes in einem aliquoten Teil des Filtrats die Differenz zwischen Gesamtrückstand u. Asche als hydrolysiertes Leder u. die Differenz zwischen hydrolysiertem Leder u. hydrolysiertes Hautsubstanz (N Gehalt \times Kollagenfaktor) als hydrolysiertes Gerbstoff

bestimmt. Aus diesen Werten u. den Analysenzahlen des ursprünglichen Leders wurde die Zus. des bei der Hydrolyse zurückbleibenden Leders errechnet. In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Leder nach je einer Stde. von der Hydrolysenfl. abfiltriert, in dieser die gleichen Bestst. zur Errechnung der Zus. des Hydrolysenrückstandes vorgenommen u. der Hydrolysenrückstand selbst jedesmal erneut eine weitere Stde. mit 50 ccm W. hydrolysiert. In gleicher Weise wurde der Verlauf der Hydrolyse an Leder verfolgt, das zuvor mit Methylalkohol u. W. ausgewaschen worden war.

Bei der kontinuierlichen, wie diskontinuierlichen Hydrolyse wird von einem bestimmten Punkt des Fortschreitens der Hydrolyse ab das Verhältnis zwischen Hautsubstanz u. Gerbstoff im Hydrolysenrückstand u. in der Hydrolysenfl. innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Sohlleder stellt also im allgemeinen ein System dar, das sich nicht im Gleichgewicht befindet. Mit fortschreitender Hydrolyse stellt sich ein Gleichgewicht zwischen fester u. fl. Phase ein mit einem konstanten Verhältnis Hautsubstanz: Gerbstoff, das sich weder mit der Hydrolysendauer, noch mit Änderung der fl. Phase verändert, d. h. das Hydrolysenprod. ist eine wohldefinierte chem. Verb. Das Verhältnis Hautsubstanz: Gerbstoff ist bei verschiedenen gegerbten Ledern verschieden. Die Annahme einer chem. Verb. im Hydrolysenrückstand wird erhärtet durch die Tatsache, daß bei der Hydrolyse von Leder, das zuvor mit A.-W. ausgewaschen war, das Verhältnis Hautsubstanz: Gerbstoff dem des nicht ausgewaschenen Leders sehr ähnlich ist. (Cuir techn. 21. 106—12.) STATHER.

—, *Reiner Asahan-Gambir*. Die primitiven Herst.-Methoden von Würfel u. Block-GAMBIR bedingen Schwankungen im Gerbstoffgeh. des Extraktes bis zu 20%, d. gleichen starke Schwankungen in der Farbe, die die Verwendbarkeit des Gerbmittels stark beschränken. Asahan-Gambir, rein, Marke G. M. P. der Fa. G. Masure Fils, Paris, wird nach modernen Extraktionsverff. gewonnen u. enthält unter Garantie nicht mehr als 30% W. u. 38% (Schüttelmethode) bzw. 51% (Filtermethode) gerbende Stoffe. (Cuir techn. 21. 93.) STATHER.

—, *Ein Feind der Häute, des Leders und der Schuhe, der „Messingkäfer“*. In einigen Kantonen der Schweiz tritt neustens ein kleines, nagendes Insekt von etwa 4 mm Länge u. schwach messinggelber Farbe auf, der „Messingkäfer“, „Niptus hololeucus“. Holz, Wolle, Schuhe, Leder usw. werden von ihm zerfressen u. bei seiner starken Vermehrung großer Schaden angerichtet. Zur Bekämpfung erwies sich bisher nur gasförmige Blausäure als wirksam. (Cuir techn. 21. 93.) STATHER.

Wilhelm Schindler, *Mikroskopische Betrachtung von ledertechnischen Fettemulsionen*. Vf. untersucht die gewöhnlichen Emulgierungsmittel, Seife, Türkischrotöl, sulfurierten Tran, sulfuriertes Klauenöl, Eidotter u. einige Handelspräparate an sich u. ihre Wrkg. auf Mineralöl sowie den Einfluß von Säure u. Alkali dabei unter dem Mikroskop. Die Ergebnisse sind in Zeichnungen wiedergegeben. Die [H'] ist von überragender Bedeutung für die Wrkg. von Emulgierungsmitteln. (Collegium 1928. 12—20. Rannersdorf, Wiener Lederind. A. G.) STAHTER.

V. Kubelka, *Durchführung der Gerbstoffbestimmung nach der Schüttelmethode mit Hilfe der Zentrifuge*. Bei der Durchführung der neuen offiziellen internat. Gerbstoffbestimmungsmethode wird das Waschen u. Ausquetschen des frisch chromierten Hautpulvers sowie die Trennung von Hautpulver u. Gerbbrühe nach dem Entgerben unangenehm empfunden. Vf. schlägt darum folgende gemeinsam mit **B. Köhler** 1919 ausgearbeitete Methode vor: Die nötige Menge Hautpulver wird in einem Zentrifugiergefäß von etwa 200 ccm Inhalt abgewogen u. die betr. Fl. (gleichgültig ob Chromierlsg., Gerbstofflsg. oder Waschwasser) zugesetzt. Im geschlossenen Gefäß wird geschüttelt u. stehen gelassen. Zur Trennung der Fl. vom Hautpulver wird das Gefäß in die Zentrifuge eingesetzt u. bei etwa 4000 Umdrehungen pro Min. 5 Minuten laufen gelassen. Die Lsg. kann dann durch einfaches Abgießen quantitativ vom Hautpulver getrennt werden. (Collegium 1928. 21—22. Brünn, Inst. f. Gerbereichemie der techn. Hochschule.) STATHER.

Robert Stinson, Norristown, Pennsylvania, V. St. A., *Behandeln von Spanischem Moos*. Man behandelt Spanisches Moos, *Tillandsia usteneoides*, zum Fixieren der Gerbstoffe mit Metallsalzlsgg., FeCl_2 , FeSO_4 , FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Hierdurch wird die Reißfestigkeit der Faser erhöht. (A. P. 1 656 842 vom 10/6. 1924, ausg. 17/1. 1928.) FRANZ.