Chemisches Zentralblatt.

1927 Band I.

Nr. 9.

2. März.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Gustav F. Hüttig, Alexander Gutbier. Ein Nachruf. Nachruf auf den 21. 3. 1876 geborenen, 1926 gestorbenen Ordinarius der anorgan. Chemie. (Ztschr. f. angew. Ch. 40. 41—42.)

JUNG.

Ch. Mauguin, Mitteilung über die wissenschaftlichen Arbeiten von Louis Jacques Simon. Kurze Wiedergabe der wissenschaftlichen Arbeiten des am 3. 12. 1925 verstorbenen Chemikers nebst ausführlichem Literaturverzeichnis. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1653—74. 1926.)

LINDENBAUM.

R. Anschütz, Nachtrag zu: Wilhelm Körner: Ein Gedenkblatt. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. A. 75; C. 1926. II. 2029.) Nachtrag einer vergessenen Arbeit KÖRNERS. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 208. Darmstadt.)

JOSEPHY.

Walter Hückel, Über den Anwendungsbereich der klassischen Stereochemie und der geometrischen Stereochemie Weißenbergs. Von den von WEISSENBERG u. REIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 1526, 1543, 1553; C. 1926, II, 1813, 1815, 1816) für möglich gehaltenen Wegen, um sich mit den Widersprüchen zu der Tetraederhypothese abzufinden - entweder je eine besondere Theorie für gasförmigen u. fl. Zustand einerseits, krystallin. andererseits, oder eine einheitliche, stereochem. Theorie für alle Aggregatzustände, die sich auf seiner hypothesenfreien stereochem. Theorie des krystallinen Zustands aufbaut — erscheint der erste gangbar, doch ist die Schärfe der Alternative, zwischen den beiden Wegen zu wählen, zu mildern. Es wird die Frage aufgeworfen u. diskutiert, in welchem Umfange einmal die Weissenbergsche Theorie für den gasförmigen Zustand Geltung haben kann, u. weiter, inwieweit sich die klass. Stereochemie mit dem Verh. der krystallisierten Stoffe abfindet. - Auf Grund theoret. Ausführungen ist über die bisherigen Verss., die Weissenbergsche Theorie auch für den fl. u. gasförmigen Zustand nutzbar zu machen, folgendes zu sagen: Beweise, daß die Theorie hier angewendet werden muß, sind noch nicht erbracht. Es fehlt vor allem ein Anhaltspunkt für die Stabilitätsverhältnisse der nach der Theorie möglichen Isomeren. Ehe man angeben kann, inwieweit die Theorie auf die genannten Aggregatzustände anwendbar ist, müssen noch neue Verss. angestellt werden. -Um die Frage nach der Berechtigung zu den die ganze klass. Stereochemie erschütternden Sätzen Weissenbergs zu beantworten, muß untersucht werden, wie sich diese mit der Existenz von Isomeren abfindet, die die Atome in nicht tetraedr. Anordnung enthalten, wie sie also sicher als Mikrobausteine in Krystallen vorkommen u. ferner ist festzustellen, worauf dieselbe Lehre ihre Voraussagen über Zahl u. Konfiguration der Isomeren gründet.

Auf Grund einer Diskussion über den Anwendungsbereich der klass. Stereochemie (Tetraederhypothese) kann die Behauptung, es seien alle Voraussagen derselben über Zahl, Konst. u. Konfiguration der Kurven als unsicher anzusehen, nicht aufrecht erhalten werden. — Daß die konsequente Anwendung einer Spannungstheorie, die sich nur auf reguläre Tetraeder stützt, nicht alle Erscheinungen restlos erklären kann, geht daraus hervor, daß das trans-β-Hydrindanon (I) nur etwa 4 Cal pro Mol. energieärmer ist, als das cis-β-Hydrindanon (II), obwohl sich II aus regulären Tetraedern ohne Verzerrung spannungsfrei konstruieren läßt, während die Konstruktion von I nur unter mäßiger Verzerrung der Tetraeder möglich ist; diese "Spannung" kommt

IX. 1.

82

aber nicht im Energieinhalt zum Ausdruck. Es ist dies bisher das einzige Beispiel, bei denen eine konsequente Anwendung der Tetraederhypothese nicht durchführbar ist, die wohl die Möglichkeit anderer als tetraedr. Anordnung von 4 Substituenten zuläßt, aber fordert, daß diese energiereicher sind. — Vf. kommt zu folgenden Schlüssen:

Ein zwingender Grund, die WEISSENBERGsche Theorie auf den Gaszustand zu übertragen, besteht nicht. Die Zahl der Isomeren wird hier nach wie vor durch die klass. Stereochemie ausreichend erklärt, u. auch für die Stabilitätsverhältnisse der Isomeren gibt vorläufig die Tetraederhypothese in Form der Spannungstheorie noch ganz gute Anhaltspunkte, wenn auch hier schon das Bedürfnis nach ergänzenden theoret. Vorstellungen vorhanden ist. Es ist fraglich, ob die WEISSENBERGsche Theorie diese geben kann, da sie über Energieverhältnisse nur ganz allgemein gehaltene Aussagen machen kann. Die Theorie von W. läßt für den Gaszustand viel mehr Isomere voraussehen, als wirklich bekannt sind; sie müssen sich, wenn sie tatsächlich existieren, sehr rasch umwandeln können. Daher wird vielleicht zur Deutung gewisser labiler Verbb. (z. B. der 3 cis-Zimtsäuren) u. Auffindung solcher die Theorie Fingerzeige geben können. — Die über den Unterschied der Existenzbedingungen der Moll. im krystallin, u. gasförmigen Zustand angestellten Überlegungen lassen es jedoch bedenklich erscheinen, vorbehaltlos dieselben Grundlagen für die Stereochemie des krystallin, u. gasförmigen Zustands zu wählen; die gleichen Überlegungen machen es aber auch verständlich, weshalb eine für den Gaszustand geschaffene Stereochemie, wie die Tetraederhypothese, in den meisten Fällen eine Erklärung für das Verh, der Stoffe im krystallin, Zustand nicht geben kann. - Man wird also zweckmäßig noch in den verschiedenen Aggregatzuständen selbst mit beiden Theorien gesondert arbeiten. Die Verschiedenheit der Forderungen der klass. Stereochemie an die Form eines Mol. im Gaszustand, u. der Forderungen, die auf Grund der Theorie von W. an die Symmetrie eines Mikrobausteins gestellt werden müssen, wird Anhaltspunkte geben, wo beide Theorien sich gegenseitig befruchten können: Bei der Erklärung der Art des Krystallisationsvorganges, der Krystallisationsgeschwindigkeit, Überschreitungserscheinungen, Beziehungen zwischen F., Kp. u. Konst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2826-38. 1926. Göttingen, Univ.) Bu.

Rudolf Wegscheider, Über unabhängige Bestandteile und univariante Systeme. Eine eindeutige u. widerspruchsfreie Wahl der Zahl der unabhängigen Bestandteile ist nur unter Berücksichtigung der bei der Ableitung der Phasenregel gemachten Voraussetzungen möglich, wie dies in der von Vf. (Ztschr. f. physik. Ch. 43. 89. 376. 45. 496; C. 1903. I. 997. 1111. II. 1357) gegebenen Definition der unabhängigen Bestandteile geschehen ist. Diese weist darauf hin, daß die Wahl der unabhängigen Bestandteile nicht bloß von der Temp., sondern auch von anderen Versuchsbedingungen abhängt, u. daß es nur auf die Zus, der Phasen beim Gleichgewicht ankommt. Demgemäß ist das Verh. von Systemen gegebener Gesamtzus. innerhalb eines passend abgegrenzten Temp.- u. Druckbereiches zugrunde zu legen. Am besten geht man von der analyt. Zus. der beim Gleichgewicht möglichen Phasen aus. Hierbei tritt die Notwendigkeit auf, in demselben System bei verschiedenen Versuchsbedingungen die Zahl der unabhängigen Bestandteile verschieden zu wählen, was bezüglich der Temp. schon von GIBBS geschehen ist. Bei einer anderen möglichen Darst, durch eine größere Zahl von Komponenten unter Hinzufügung einschränkender Bedingungen muß zwischen Bedingungen unterschieden werden, die aus der Natur des Systems mit Notwendigkeit hervorgehen, u. solchen, welche dem System willkürlich auferlegt werden. Bei den Bedingungen der ersten Art ist die Wahl einer geringen Zahl von unabhängigen Bestandteilen u. die Wahl einer größeren Zahl von Komponenten mit Nebenbedingungen sachlich ident. Bei der Darst. durch solche Zusatzbedingungen stößt man aber auf die Schwierigkeit, daß dieselbe Zusatzbedingung in einen Teilbereich des Systems auf die Zahl der Freiheiten von Einfluß sein kann u. in einem anderen nicht. Nicht aus der Natur des Systems hervorgehende Zusatzbedingungen beeinflussen die Zahl der unabhängigen Bestandteile nicht. Die univarianten Systeme im Sinn der Phasenregel decken sich nicht mit den Systemen, welche Volumänderungen ohne Änderung des Druckes gestatten. Die letztere Erscheinung tritt fast immer bei in- u. univarianten Systemen auf, kann aber auch bei Systemen mit mehr Freiheiten für irreguläre Werte der inneren Veränderlichen vorkommen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 159. 161—85. Wien, Univ.)

H. M. Dawson und C. R. Hoskins, Isohydrische Lösungen und die Geschwindigkeit chemischer Umwandlung. (Vgl. Dawson u. Dean, S. 690.) Vff. bestimmen die Geschwindigkeit v der Rk. zwischen J_2 u. Aceton in Ggw. von Essigsäure-Na-Acetatpuffer verschiedener Konz. (1 CH₃·COOH: 1 CH₃·COONa, $p_H = 4,73$). v ist in 1-n. Lsg. ca. 160-mal größer als in 0,005-n. Lsg. u. ca. 600-mal größer, als zu erwarten wäre, wenn die H' u. OH' allein katalyt. wirkten. Dagegen stimmen in 0,005—0,2-n. Lsgg. die beobachteten v-Werte mit den nach der Gleichung von Dawson u. Dean, in der auch die katalyt. Aktivität der Säureanionen u. der undissoziierten Säuremolekeln berücksichtigt wird, berechneten gut überein. Leitfähigkeitsmessungen zufolge nimmt die Dissoziationskonstante der Essigsäure bei Konzz. über 0,2-n. mit der Konz. ab. (Proc. Leeds Philosophical Literary Soc. Scient. Sect. 1. 108—12. 1926. Leeds, Univ.)

Josef Heuberger, Experimenteller Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften konzentrierter Lösungen. Es wurde weiter die Geschwindigkeit der CO₂-Abspaltung aus der Nitroessigsäure untersucht (vgl. S. 834). Es wird angenommen, daß der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Vorgang eine Wasseranlagerung an das Mol. O₂N·CH₂·CO₂H ist, deren Geschwindigkeit der Konz. des freien W. proportional ist. Die in konzentrierteren (über 0,5—1-molar) Salzlsgg, auftretende Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit könnte dementsprechend durch Ionenhydratation gedeutet werden. Es ergab sich aber, daß die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit, gegen die molare Konz. des Salzes aufgetragen, mehrere Maxima u. Minima aufweist (KNO₃ 2, NaNO₃ 7, NH₄NO₃ 7 Minima). Vf. führt sie zurück auf sprunghafte Zustandsänderungen der Ionen bei Änderung ihres gegenseitigen Abstandes, ähnlich wie es WILKE (Ztschr. f. physik. Ch. 121. 402; C. 1926. II. 1492) angenommen hat. — Außer den genannten Salzen wurden auch HNO₃ u. AlCl₃ in konz. Lsg. untersucht. (Svensk Kem. Tidskr. 38. 378—84. 1926. Uppsala, Univ.)

Fritz Ephraim und Rudolf Bloch, Über die Kontraktion bei Verbindungsbildung. (Beobachtet an Ammoniakaten von Verbindungen seltener Erden. I.) (Vgl. S. 225. 247.) Aufgabe vorliegender Abhandlung ist es, zu untersuchen, ob sich eine Kontraktion des Atominnern experimentell nachweisen läßt, die voraussichtlich bei irgendeiner Deformation der äußersten Elektronenschalen auch erfolgt. — Für eine von den inneren Elektronenschalen abhängende Eig. halten Vff. bei Verbb. seltener Erden die Farbe. Die Verschiebung der Banden bei Verbindungsbildung nach dem Violett bildet unter gewissen theoret. Voraussetzungen einen Maßstab für die Kontraktion des Atominnern. — Es war danach zu untersuchen, 1. ob überhaupt bei mit Volumverminderung verbundenen Rkk. eine Verkürzung der Wellenlängen stattfindet; 2. ob in diesem Falle Beziehungen dieser Verkürzung zu der durch Best. der D. zu ermittelnden Gesamtkontraktion des Mol. bestehen. Die Beobachtung erschien am aussichtsreichsten an einer stufenweise sich vollziehenden, in ihren Stufen aber gleichartigen Rk., wie fortschreitende Anlagerung mehrerer NH₃-Moll. an ein Salz. — Daß die Farbe der Salze seltener Erden von den Innenelektronen hervorgerufen wird, scheint dadurch

bestärkt zu werden, daß sie durch NH₃-Anlagerung nur eine geringe Änderung erleidet. — Die Reflexionsspektra solcher Ammoniakate, ihrer verschiedenen Abbauprodd. u. des W.-freien Salzes zeigten die erwartete Verschiebung. — Daß die Absorptionsspektra ihrer wss. Lsgg. mit der Verd. einen unregelmäßigen Wechsel zeigen, erklärt sich dadurch, daß man in Lsg. nicht das Spektrum des W.-freien Salzes, sondern das von Hydraten u. besonders Solvaten hat, deren Farbe ebenfalls durch die im Innern stattfindende Kontraktion beeinflußt ist. — Voraussetzung der Unters. war die Kenntnis der Ammoniakate der Erdsalze, ihrer Abbaustufen, ihrer DD. (Mol.-Voll.) u. Bildungswärmen. — Die Erdchloride bilden durchweg bei Zimmertemp. Oktammine. Über die Abbaustufen u. deren Zerfallstempp. gibt folgende Tabelle Auskunft (vgl. auch Verss.)

	8 NHg	5 NH ₃	3 NH ₃	2 NH ₃	1 NH ₃
LaCl ₃	710	860	145 °	181 °	265 0
CeCl ₃	70 °	100°	_	1980	281 0
PrCl ₃	71 0	1150		2180	290°
NdCl ₃	70 °	1140	1 1 Salar 1 1	2190	293 0

Durch die Anlagerung der ersten 5 NH3-Moll. sind die Verbb. MeCl3, 5 NH3 einander so ähnlich geworden, daß nach weiterer NH3-Anlagerung eine Variation des Metalles innerhalb der Gruppe der seltenen Erden keine Wrkg. auf die Beständigkeit mehr hervorbringt. Vielleicht handelt es sich bei den letzten 3 NH3-Moll. nur um eine Art Solvat-NH3. - Innerhalb der Gruppe Pr-Nd liegt fast völlige Gleichartigkeit der Abbautempp. vor; die entsprechenden Glieder des La u. Ce unterscheiden sich merklich, sie sind weniger stabil, u. die Stabilität nimmt mit wachsender Atomnummer zu; wahrscheinlich hängt das mit der Variation der Gitterkonstante der Erdehloride zusammen. - In 4 Kurven wird die Zus. der festen Phase im System Erdchlorid-NH3 bei Drucken von 715 mm u. wechselnden Tempp. wiedergegeben. - Auf einer Tafel wird das Reflexionsspektrum des W.-freien PrCl₃ u. seiner verschiedenen Ammoniakate, die Auswertung dieser Photographie u. das Reflexionsspektrum von PrCl₃, 8 NH₃ neben dem gleichzeitig aufgenommenen Vergleichsspektrum der Lichtquelle gezeigt. - In der Auswertungsfigur zeigt das Spektrum des Oktammins im Vergleich zum Spektrum des PrCl₃ eine Rechtsverschiebung sämtlicher Banden um ca. 2 μμ, also zu kürzeren Wellenlängen hin, mit Ausnahme der bei 2 601 gelegenen. Diese Verkürzung der Wellenlänge führen Vff. auf die Kontraktion des Erdatoms zurück. -Eine Spaltung der Linien im Spektrum des Monammins wird darauf zurückgeführt, daß das Einzelmol, nicht die einfache Formel PrCl3, NH3, sondern etwa [Pr(NH3)] PrCl6 besitzt, in der 2 verschieden gebundene Pr-Atome mit verschiedenen Spektren vorhanden sind. - Aufgenommen wurde auch die feste Lsg. von der Zus. PrCl3, 2,7 NH3, wo auch eine Teilung der Linien zu beobachten ist; anscheinend liegen in der Lsg. zweierlei Atomarten des Pr vor. — Das Spektrum des durch Abbau erhaltenen NH3-freien Salzes gleicht nicht völlig dem des durch Glühen im HCl-Strom erhaltenen. - Zur Best. der D. wurde eine besondere Methode ausgearbeitet, die es ermöglicht, die Substanzen ohne wesentliche Berührung mit der Luft darzustellen u. zu untersuchen; die Verbb. wurden im Pyknometer selbst hergestellt, dann die D. des maximalen Anlagerungsprod, unter Benutzung von Pentan als Pyknometerfl, bestimmt, das Pentan verdunstet, im Pyknometer zur nächsten Stufe abgebaut, wieder die Best. der D. vorgenommen usw.; es wurden also sämtliche DD. in einer Versuchsserie ermittelt u. für die Pr-Verbb. folgende Werte erhalten:

	PrCl ₃	PrCl ₈ , 1 NH ₃	$PrCl_3, 2NH_3$	PrCl ₃ , 5 NH ₃	PrCl ₃ , 8NH ₃
D. ₂₅	4,12	3,28	2,81	2,18	1,67
	59,9	80,5	100,0	152,4	229,0

Versuche. Die Darst. des W.-freien Chlorids, die Anlagerung des NH₃, dessen therm. Abbau, eine ungefähre Vol.-Messung des Pulvers, sowie die Aufnahme des Reflexionsspektrums wurde im gleichen Gefäß vorgenommen. (App. vgl. Original.) — Alle Präparate, CeCl₃, LaCl₃, PrCl₃ u. NdCl₃ nahmen genau 8 Moll. NH₃ auf. Der Beginn der Addition erfolgte stets nach einer Induktionsperiode von einigen Stdn., auch verläuft die Anlagerung bei Tempp, noch nicht vollständig, bei denen das einmal gebildete Ammoniakat noch sehr gut beständig ist. Die scheinbare Volumzunahme bei der NH₂-Addition ist enorm; die Ammoniakate bilden feinste Pulver. — Der therm. Abbau der Ammoniakate wurde nach der früheren (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 33; C. 1925. II. 1666) Methode vorgenommen u. mit einer Volummessung verbunden. Die Resultate sind in obiger Tabelle wiedergegeben, Einzelheiten vgl. Original. -Von den Lanthanchloridammoniakaten sind die Anlagerungsstufen mit 8, 5, 3, 2 u. 1 Mol. NH3 sehr scharf ausgeprägt; bei den Cerchloridammoniakaten sind die mit 8, 5, 3 u. 1 Mol. NH3 deutlich erkennbar, dagegen ist das mit 2 Moll. NH3 nicht stark hervorgehoben u. wohl nach beiden Seiten hin durch Reihen fester Lsgg. mit seinen Nachbarn verbunden; bei den Praseodymanmoniakaten sind die mit 1, 2, 5 u. 8 Moll. NH3 scharf erkennbar u. zeigen gut definierte Zerfallstempp.; dagegen ist das mit 3 Moll. NH3 nicht so deutlich ausgeprägt; fast scheint an seiner Stelle eine Verb. mit 3,33 Mol. NH, zu existieren; bei den Neodymchloridammoniakaten sind die Stufen mit 1, 2, 5 u. 8 Moll. NH3 sichergestellt; die Abbaustufe mit 3 Moll. NH3 ist gar nicht bemerkbar; bei Abbau des 2-Ammoniakats wird zunächst nur die Stufe mit 1,5 Mol. NH₃ erreicht, die dann über ca. 75° hin allmählich noch 1/2 Mol. NH₃ verliert. — Zum Schluß wird die Aufnahme der Reflexionsspektren eingehend beschrieben u. die genaueren Daten des Praseodymspektrums angegeben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2692-2705. 1926. Bern, Univ.)

Jean Dubief, Gesetze der Viscosität von Flüssigkeiten. Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1925. II. 128. 1926. I. 2873. Nachzutragen ist: Vf. leitet für den inneren Druck π von Gasen die Beziehung $\pi = k \left(1 - \frac{\varphi\left(T\right)}{v}\right) \frac{\eta}{\eta_0} - p \, v$; k eine Konstante, $\varphi\left(T\right)$ eine Funktion der Temp., v das Vol., p der Druck des Gases, η seine Viscosität, η_0 die Viscosität des idealen Gases unter denselben Bedingungen. Beim Vergleich mit AMAGATS Messungen folgt, daß π sich mit dem v sprunghaft ändert; die Erscheinung kann aber auch durch Versuchsfehler erklärt werden. (Journ. de Physique et le Radium [6] 7. 402—13. 1926.)

Georg Weißenberger und Richard Henke, Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXIV. Einige neue Konstanten. (XXIII. vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 113. 180; C. 1926. II. 1737.) Die mehrfach beobachteten starken Abweichungen der nach VAN LAAR berechneten Dampfdruckkurve von der einfachen RAOULT-VAN,T HOFFschen Linie bei Systemen mit Methylalkohol werden an 10 weiteren Fällen festgestellt; sie haben ihre Ursache 1. in der Assoziation des Methylalkohols u. 2. in der Fehlerhaftigkeit der bisher für die VAN DER WAALschen Konstanten a u. b in der Literatur angegebenen Werte. Letztere werden für eine Reihe von Verbb. neu bestimmt: Tetrahydronaphthalin; a (in Literatm.) 20,9, b (in Litern) 0,1147. — Cyclohexanon; 15,7 bzw. 0,0873. — Anethol; 8,5 bzw. 0,0825. — Cyclohexanol; 14,4 bzw. 0,0869. — Methylalkohol; 7,4 bzw. 0,0349. — Monochloressigsäure; 5,9 bzw. 0,0462. — Dichloressigsäure; 14,3 bzw. 0,0709. — Trichloressigsäure; 31,8 bzw. 0,0985. — Pentachloräthan, 16,3 bzw. 0,0992. — Benzaldehyd; 16,4 bzw. 0,0864. — Phenetol; 18,1 bzw. 0,1051. — Phenylacetat; 32,4 bzw. 0,1138. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 115. 75—77.) W. WOLFF.

Georg Weißenberger, Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXV. Betrachtungen über das Restfeld. (Vgl. vorst. Ref.) Zusammenfassung der Ergebnisse vorhergehender Arbeiten. Jede organ. Verb. besitzt eine Restfeld, das polaren Charakter hat u. dessen Art durch die chem. Konst. bestimmt wird. Die sogenannten

Mol.-Verbb. stellen nur einen extremen Fall dar. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 115. 78—80. Wien, Univ.)

W. Wolff.

- L. H. Angus und H. M. Dawson, Die Natur der Lösungen der starken Säuren vom Standpunkt der Salzwirkung. Das System: Salpetersäure—Natriumnitrat. Es wird die Löslichkeit von J_2 in 1,3- u. 2,7-n. HNO_3 in Ggw. verschiedener Mengen $NaNO_3$ bestimmt. Die Veränderung der Löslichkeit bei steigender Salzkonz. kann durch eine Formel von gleichem Typus wie in rein wss. $NaNO_3$ -Lsgg. dargestellt werden (vgl. Carter, Journ. Chem. Soc. London 1925. 2861; C. 1926. I. 2427). Vff. schließen, daß der Zustand der HNO_3 durch den Zusatz von $NaNO_3$ nicht merklich beeinflußt wird u. daß der Bruchteil nichtionisierter Säure sehr klein ist. (Proc. Leeds Philosophical Literary Soc. Scient. Sect. 1. 104—07. 1926. Leeds, Univ.) Krü.
- G. Schmid und R. Olsen, Das Gesetz der Neutralsalzwirkung in konzentrierten Lösungen. II. Der Einfluß der Temperatur auf die Neutralsalzwirkung. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 119. 19; C. 1926. II. 2656.) Die Geschwindigkeit der Verseifung von CNNH₂ zu Harnstoff unter dem katalyt. Einfluß von 0,25-n. HNO₃ wurde bei Ggw. von KNO₃, NaNO₃, Ca(NO₃)₂ u. Mg(NO₃)₂ in verschiedener Konz. bei 45° u. 35°, für Mg(NO₃)₂ auch bei 25° gemessen. Die nach einer früher (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 13; C. 1926. II. 2655) mitgeteilten Methode durchgeführte Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten ergab die Gültigkeit der in der 1. Mitt. gefundenen Neutralsalzwirkungsformel u. der spezif. Neutralsalzwrkg. in Unabhängigkeit von der Temp. Vff. schließen aus den Verss., daß sowohl die Dehydratationsauffassung wie die elektr. Deutung der Neutralsalzwrkg. mit den experimentellen Ergebnissen nicht zu vereinbaren sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 124. 97—114. 1926. Stuttgart, Techn. Hochsch., Lab. f. physik. Chem.)
- A. Michels und E. C. F. ten Haaf, Die Dreiphasenkurven der Systeme: Wasser-o-Kresol, Wasser-m-Kresol und Wasser-p-Kresol. Alle drei Kresole waren wasserklare, farblose Fll., die jedoch, selbst wenn im Dunkeln unter N₂ aufgehoben, allmählich eine gelbe bis braune Farbe zeigten. Eine Tabelle bringt das Zahlenmaterial der Unterss. über die Dreiphasenkurven (durch Beobachtungen der Entmischung in zugeschmolzenen Röhren). Die überkrit. Endpunkte waren für o-Kresol 168,9 bei einer Konz. von ca. 41%, für m-Kresol 148,8 bei Konz. ca. 38%, für p-Kresol 142,6 bei Konz. ca. 36%. Es wird hervorgehoben, daß bei allen 3 Kresolen Barotropie stattfand: während bei niedriger Temp. die kresolreiche Phase die schwerere war, erfolgte bei höheren Tempp. Platzwechsel zwischen der W.- u. der kresolreichen Phase. Angenähert liegt die barotrope Temp. für o-Kresol bei 145%, für m-Kresol bei 148% u. für p-Kresol bei 138%. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 1050—52. 1926.)
- H. G. K. Westenbrink, Über das Vorkommen von Doppelsalzen in der isomorphen Mischungsreihe: MgSO₄·7 H₂O—ZnSO₄·7 H₂O und über Verbindungen im festen Zustand im allgemeinen. (Vgl. S. 1120.) Vf. zeigt, ausgehend von den Arbeiten von HOLLMANN (Ztschr. f. physik. Ch. 37. 193 [1901]. 40. 561. 577 [1902]) u. BARCHET (N. Jahrb. f. Mineral. 18. 377 [1904]), daß selbst eine Überprüfung dieser Verss. kaum die Frage entscheiden könnte, ob die beiden Doppelsalze 2 MgSO₄, ZnSO₄·21 H₂O u. MgSO₄·ZnSO₄·14 H₂O nach Hollmann tatsächlich auftreten oder nicht. Die Frage der Existenz dieser Verbb. wird gemäß den Ergebnissen der Strukturtheorie des festen Aggregatzustandes untersucht. Zu diesem Zwecke wird die Bedeutung des Begriffes "Verb." in diesem Aggregatzustande in Gegenüberstellung mit dem eines "Mischkrystalles" unter Berücksichtigung der neueren Literatur krit. erörtert. Vf. kommt zu folgendem Ergebnis. Durch die Unters. von Rotationsspektrogrammen u. solchen nach Bragg bei Mischkrystallen, deren Zuss. nur wenig von den Verhältnissen MgSO₄: ZnSO₄ = 1:1 u. 2:1 abwichen, wurde erwiesen, daß das Raumsystem auch hierbei immer dasselbe, nämlich V₄ bleibt. Aus den Gitterdimensionen u. dem D. geht hervor,

daß 2 Moll. einer Verb. $\mathrm{MgZn}(\mathrm{SO_4})_2\cdot 14~\mathrm{H_2O}$ in die Elementarzelle würden gestellt werden müssen. Das kann unmöglich derart erfolgen, daß die Mg- u. die Zn-Atome zwei an zwei auf untereinander gleichwertigen Stellen zu liegen kommen, da im Raumsystem V_4 nur 4-zählige Stellen vorkommen. Demnach kann dieses von Hollmann als "Verb." betrachtete Glied der Reihe keine "Verb." sein. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 968—78. 1926. Groningen, Univ.)

W. Geilmann und E. Wünnenberg, Durch Diffusion erhaltene, farbechte, permanganathaltige Bariumsulfatkrystalle. Durch entsprechende Versuchsbedingungen gelingt es auch nach der Diffusionsmethode zu farbechten, großen Mischkrystallen von BaSO₄ u. KMnO₄ zu gelangen (vgl. dazu BALAREW, S. 7). Es wurde eine 2-n. BaCl₂-Lsg. u. eine 2-n. H₂SO₄ in eine als Außenfl. dienende 10°/0 ig. KMnO₄-Lsg. bei Kellertemp. diffundieren gelassen. Nach ca. sechs Monaten hatten sich dünne, sehr zerbrechliche, federartige, dunkelviolett gefärbte Krystalle gebildet; dieselben erwiesen sich als beständig gegen H₂SO₄, Oxalsäure u. SO₂. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 159. 271—72. Hannover, Techn. Hochsch.)

Eugen Spitalsky und M. Kagan, Heterogene Katalyse und elektrochemische Polarisation. Im Zusammenhang mit dem Studium der elektrochem. Polarisationserscheinungen selbst wurde der Einfluß der elektrochem. Polarisation mit allen ihren Folgen auf die katalyt. Wrkg, der Metalle untersucht. In vorliegender Arbeit werden die Resultate mitgeteilt, die bis jetzt die kinet. Unters. der Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch Pt-Metalle ergeben hat. — Die katalyt. Wirksamkeit des Metalls wird auch bei der Katalyse des H2O2 von der elektrochem. Vorbehandlung ziemlich stark u. dabei eindeutig beeinflußt; bei der katalyt. Zers. des H2O2 wirkt die anod. Polarisation, d. h. die elektrolyt. Entw. des O nicht fördernd, sondern hemmend auf die katalyt. Kraft des Pt. während die kathod. Polarisation sie stark erhöht. — Vff. haben außerdem cine analoge systemat. Unters. auch von solchen katalyt. Rkk. in Lsg. unternommen, bei denen unter der katalyt. Wrkg. der Metalle Rkk. unter Entw. nicht von O, sondern von H, wie z. B. bei den Salzen des zweiwertigen Cr oder des dreiwertigen Ti stattfinden. — Bei den Verss. mit H2O2 läßt die mit herangezogene Unters. der Kinetik selbst noch viel feinere Unterschiede u. Erscheinungen erkennen; dies ist besonders bei den Verss. bzgl. der katalyt. Wrkg. des platinierten Pt der Fall, bei welchen der Katalysator nach der Platinierung ausschließlich kathod, behandelt wird. Die Ergebnisse der Vff. lassen sich unter der Voraussetzung einer Bestätigung des H2O2 als eines Red.-Mittels, das vom akt. atomaren O der Elektrode zu molekularem O oxydiert wird, mit dem Schema von HOFMANN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57, 1969; C. 1925. I. 464) vereinigen, wobei allerdings noch mehrere Fragen offen bleiben; eine Sonderstellung nimmt aber in jedem Fall die von Vff. beobachtete, von der H₂O₂-Konz. abhängige, umkehrbare Änderung der katalyt. Aktivität der O-freien, kathod. stark polarisierten Pt-Elektrode ein. — Als Unters.-Objekt diente die katalyt. Zers. des H₂O₂ in neutralen Lsgg. an glattem u. an platiniertem Pt, sowie an Pd-Blech. Diese heterogene Katalyse wurde von Teletow (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1358; C. 1908. I. 793) eingehend studiert, der sich in erster Linie für die Frage bezüglich der Kinetik selbst interessierte, während für Vff. die katalyt. Aktivität u. ihre Abhängigkeit von der elektrochem. Vorpolarisation Hauptobjekt der Unters. waren; deshalb werden durch Innehaltung möglichst konstanter Bedingungen alle kinet. Faktoren eliminiert (vgl. Original). - Es wird ein Verf. angegeben, wie man im Unterschied zu den Beobachtungen von Teletow eine sehr beständige, wenn auch nicht zu hohe katalyt. Aktivität des platinierten Pt erreichen kann (es werden nur die Resultate mit diesem mitgeteilt). — In einer Tabelle wird gezeigt, daß die katalyt. Red. nach der im Original angegebenen Bearbeitung der Elektrode kinet. regelmäßig verläuft. - Dieselbe Elektrode wurde dann wieder kathod, polarisiert u. danach das

eine Mal in starker H₂SO₄ erhitzt, das andere Mal unmittelbar katalyt. untersucht. Die kathod. Polarisation erhöht die katalyt. Aktivität um mehr als 50%: Erhitzen in starker H2SO4 nach vorangehender kathod. Polarisation bewirkt eher eine Abschwächung der katalyt. Wirksamkeit des Pt. - Im ganz entgegengesetzten Sinne wirkt die anod. Polarisation des platinierten Pt; allerdings darf die anod. Stromdichte nicht zu niedrig sein; durch sehr starke anod. Polarisation kann man die Katalyse fast zum Stillstand bringen; durch nochmalige kathod. Polarisation wird die durch den elektrolyt. O bewirkte Lähnung der Katalyse wieder ausgeglichen, so daß durch abwechselnde anod. bzw. kathod. Bearbeitung die katalyt. Fähigkeit des Pt nach Belieben variiert werden kann (vgl. Tabelle im Original). — Die durch den elektrolyt. O bewirkte Hemmung der Katalyse ist außer durch kathod. Behandlung auch durch starkes Erwärmen in starker H₂SO₄, sd. W. (wenn auch in schwachem Maße) oder Glycerin zu beseitigen; es wirkt hier also die erhöhte Temp. als solche. - Die kinet. Unters. von Elektroden, die vollständig frei von elektrolyt. O sind, ergab eine anomal hohe katalyt. Aktivität des Pt, die in keinem anderen Falle erreicht wird. Nur in diesem Falle beobachtet man bei vollständigem Ausschluß einer anod. Polarisation den kinet. Verlauf der Katalyse mit stark abfallenden Geschwindigkeitskonstanten, die bei neuem Zusatz von H2O2 wieder sehr hoch werden. Bei vollständigem Fernhalten des elektrolyt. O wird die eigentliche katalyt. Fähigkeit \(\beta \) von der Konz. des H2O2 umkehrbar beeinflußt, wenn die eigentliche katalyt. Fähigkeit des Katalysators durch den Faktor β in der Formel $K = O \cdot D \cdot \beta / \delta$ ausgedrückt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2900-07. 1926. Moskau, Univ.) BUSCH.

Shozo Yamaguchi, Über die katalytische Wirkung von reduziertem Kupfer auf Pinakone. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto. Serie A. 10. 85-87, 1926. — C. 1926. II. 199.) LINDENBAUM.

S. F. Cook, Die Rolle bestimmter Metallionen als Oxydationskatalysatoren. Pyrogallol wird von H_2O_2 in Ggw. metall. Katalysatoren oxydiert. Wirksam waren Fe >Cu > Au > Ag > Co > Mn, unwirksam Mg, Hg, Cd, Zn, Sn, Ni, H (in HCl). Cu war etwa 1000-mal wirksamer als Co u. Mn. Die Messungen des entwickelten CO, erfolgten bei 25° u. etwa pH = 5. Der Einfluß der Konz. der Reagentien wird beschrieben u. für die CO₂-Entw. eine empir. Formel angegeben. Die Metalle (Au) wirken in ionisiertem Zustande, nicht in kolloidalem, u. zwar wahrscheinlich durch Bldg. intermediärer Peroxyde. Mit Ausnahme von Mn einerseits u. Ni andererseits sind die äußeren Elektronenschalen der wirksamen Metalle aus einem einzelnen Elektron oder einem Ring mit nur einem fehlenden Elektron zusammengesetzt. (Journ. Gen. Physiol. 10. 289 bis 311. 1926. Cambridge, Harvard Univ.) LOHMANN.

Neues Handwörterbuch der Chemie. Bearb. u. red. v. Hermann v. Fehling. Nach d. Tode d. Hrsg. fortges. von Carl Hell u. Carl Haeussermann unter d. Schriftl. v. K. H. Bauer. Lfg. 133. Bd. 9, Lfg. 19 enth. d. Bogen 101-110 (Schluß d. 9. Bds.). (S. 1601-1745.) Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1926. 8°. M. 4,80.

Handbuch der Physik. Hsg. von Hans Geiger u. Karl Scheel. Bd. 24. Berlin: Julius Springer 1927. 40. 24. Negative u. positive Strahlen. Zusammenhängende Materie. Red. von H. Geiger. (XI. 604 S.) M. 49,50; Lw. 51,60.

Karl Hack, Die praktischen und theoretischen Vorteile der eutropischen Spirale. Würzburg: Physikochemischer Verlag 1926. (32 S.) 8°. M. 1.

Phyllis M. Tookey Kerridge, Principles of physical chemistry for medical students. London: Oxford Univ. Pr. 1927. (148 S.) 8°. 5 s.
 H. Lorentz, Lectures on theoretical physics. Trans by L. Silberstein and A. P. H. Trevelli.

Vol. I. London: Macmillan 1927. 80. 12 s. 6 d.

J. W. Mellor, A Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. Vol. 7. London: Longmans 1927. (987 S.) 80. 63 s.

Bertold Rassow, Der Chemiker. Früherer Bearb: Hans Goldschmidt. Jetziger Bearb.: B. Rassow. Neuausg. Berlin: Trowitzsch & Sohn 1927. (10 S.) 80.

[Kopft.] — Merkblätter f. Berufsberatg. d. Deutschen Zentralstelle f. Berufsberatg. d. Akademiker E. V. Neuausg 1927. B 3. M. 0.40.
Studien zur Geschichte der Chemie, Festgabe, Edmund O. v. Lippmann zum 70. Geburtstage dargebracht. Hrsg. von Julius Ruska. Berlin: Julius Springer 1927. (IV, 242 S.) 4°. M. 19.50.

A1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

- E. Duhme uud A. Lotz, Beiträge zur Frage Gold aus Quecksilber. Bei der Dest. des Hg ist der Übergang des Goldes auf dreierlei Weise möglich: 1. auf Grund seines eigenen Dampfdruckes (vgl. RIESENFELD u. HAASE, Naturwissenschaften 13. 745; C. 1925. II. 1730), 2. bei mangelhaftem Vakuum, 3. auf Grund elektrostat. Vorgänge bei der Hochvakuumdest. Es wird ein besonderer elektr. geheizter Destillationsapp. beschrieben, der keine Spur von Au ergab. Beim Lösen in HNO₃ zeigt sich, daß Goldmengen bis 10⁻⁸ g nur dann mit Sicherheit erfaßt werden können, wenn mit 40 bis 60°/₀ig. Säure bei 20—25° unter Rühren gearbeitet wird u. das Hg nicht durch unedle Metalle verunreinigt ist. An Hand von Filmaufnahmen wird gezeigt, wie die Fehler bei der Unters. von Au-haltigem Hg zu vermeiden sind. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 555—56. 1926.)
- B. Topley, Die Größe des Jodmoleküls. Vf. wendet sich gegen die Arbeit von Mack (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2468; C. 1926. I. 579), in der der Querschnitt des Jodmol. aus der Diffusion von Jod in Luft berechnet wurde. Nach Vf. ist der Diffusionskoeffizient von Mack um $30^{\circ}/_{0}$ zu hoch gefunden worden u. die zur Berechnung benutzte Methode unzulässig. Messungen des Diffusionskoeffizienten von Jod in Luft bei 25° u. 760 mm Druck ergaben als Mittelwert $0.0815 \pm 1^{\circ}/_{0}$ (nach Mack $0.108 \pm 1.2^{\circ}/_{0}$). Die Viscosität des Jods wird nach Rankine bei 25° zu 1.388×10^{-4} gefunden. Daraus berechnet sich der wirksame Radius zu $\sigma_{J2} = 3.656 \times 10^{-8}$ bei 25°. Der wirksame Radius des mittleren Luftmol. ist $\sigma_{\text{Luft}} = 1.86 \times 10^{-8}$ bei 25°. Der aus dem Diffusionskoeffizienten nach der Formel von Chapman berechnete wirksame Radius ergibt sich indessen zu $\sigma_{J2} = 2.923 \times 10^{-8}$ bei 25°. Die Diskrepanz ist größer als für einen Dampf zu erwarten war. (Nature 118. 802—03. 1926. Leeds, Univ.)
- G. R. Levi, Krystallstruktur des Thalliums. II. (I. vgl. Levi u. Haardt, Gazz. chim. ital. 56. 369; C. 1926. II. 1822.) Sowohl der äußere Habitus als auch die Lauediagramme von Tl-Krystallen, die elektrolyt. mit Hilfe der Kette Zn | ZnSO₄ | Tl₂SO₄ | Tl hergestellt wurden, beweisen, daß die bei gewöhnlicher Temp. stabile Form des Tl hexagonale Symmetrie besitzt u. daß die Deutung der Debye-Scherrer-Diagramme durch Becker u. Ebert (Ztschr. f. Physik 16. 169; C. 1923. III. 359), wonach Tl ein tetragonales Gitter besitzt, unhaltbar ist. (Nuovo Cimento 3. 297 bis 303. 1926. Mailand, Politecnico.)
- S. C. Wang, Über die Konfiguration eines Lorentzelektrons, das sich willkürlich geradlinig bewegt. Vf. weist die Gültigkeit der Lorentzschen Kontraktionshypothese für jede lineare Elektronenbewegung nach. Er bekommt dann eine Gleichung, die invariant ist gegenüber einer Lorentztransformation. (Physical Review [2] 28. 1309 bis 1314. 1926.)

William R. Smythe, Ein Geschwindigkeitsfilter für Elektronen und Ionen. Vf. diskutiert eine Anordnung, mit der es möglich ist, Elektronen u. Ionen verschiedener Geschwindigkeiten zu trennen. Läßt man zwischen zwei Kondensatorplatten, an die ein Wechselfeld gelegt ist, einen Strahl von Ionen oder Elektronen mit verschiedenen Geschwindigkeiten hindurchgehen, so treten nur die Elektronen oder Ionen unabgelenkt, jedoch parallel verschoben, aus, deren Schwingungen ein ganzes Vielfaches der Feldschwingungen bilden. Ein 2. ident., mit entgegengesetzter Phase schwingendes Feld hebt die Verschiebung wieder auf. Vf. zeigt durch Berechnungen, daß auch nicht

scharf begrenzte u. nicht gleichmäßige Felder eine solche Wrkg. ausüben müßten. (Physical Review [2] 28. 1275-86. 1926.)

Benjamin.

J. A. Eldridge und H. F. Olson, Polarisation durch Elektronenstoß. Wird das durch den Stoß langsamer Elektronen im Hg-Dampf erzeugte Spektrum in der Richtung senkrecht zum Elektronenstrahl untersucht, so wird eine Polarisation verschiedener Linien beobachtet. Wenn das erregte Atom sich in einem Zustand befindet, in dem es den geringsten Wert für j (j = Quantenzahl) hat, so sagt die gewöhnliche Theorie die Polarisation voraus u. gibt an, daß die Polarisation parallel zum Elektronenstrahl sein werde für Linien, die ein $\Delta j \pm 1$, u. senkrecht zum Elektronenstrahl, wenn $\Delta j = 0$ ist. Vff. untersuchen die Linien des Hg-Spektrums von λ 2400 bis λ 4400 u. finden, daß in der 1. Nebenserie die Polarisation sich in Übereinstimmung mit der Theorie befindet. In der 2. Nebenserie ist die Polarisation sehr viel schwächer u. wird durch die Theorie nicht genügend erklärt. (Physical Review [2] 28. 1151 bis 1156. 1926.)

James W. Broxon, Natürliche Ionisation in kugelförmigen Behältern. Theoretische Betrachtungen. Vf. gibt die theoret. Berechnung des von ihm durchgeführten Vers. (Physical Review 27. 542; C. 1926. II. 1115). Die berechneten Kurven stimmen mit den gefundenen recht gut überein. (Physical Review [2] 28. 1071—85. 1926.) BENJ.

Luigi Rolla und Giorgio Piccardi, Chemische Eigenschaften und Ionisationspotentiale. Zusammenfassender Bericht über die Best. des Ionisationspotentials u.
seinen Zusammenhang mit der Stellung der Elemente im period. System, dem Bohrschen Atommodell u. den chem. Eigg. Literaturübersicht. (Chimie et Industrie
16. 531—41. 1926. Florenz, Univ.)

Jung.

F. Richard Terroux, Über die elektrische Entladung in Gasgemischen. Es wird das Spektrum von Ar, H_2 u. O_2 im negativen Glimmlicht u. der positiven Säule untersucht, u. die Verss. soweit als möglich diskutiert. 4 Gasgemische werden benutzt: 1. $90^{\circ}/_{0}$ H₂, $10^{\circ}/_{0}$ Ar, 2. $50^{\circ}/_{0}$ H₂, $50^{\circ}/_{0}$ Ar, 3. $90^{\circ}/_{0}$ O₂, $10^{\circ}/_{0}$ Ar, 4. $50^{\circ}/_{0}$ O₂, $50^{\circ}/_{0}$ Ar. Die Hauptserien in jedem Gebiet werden aufgefunden u. ihre relativen Intensitäten abgeschätzt. Die Verss. zeigen, daß in allen 4 Fällen eine Änderung der Konz. einen kleinen Unterschied in der Verteilung der Elektronenenergie hervorruft. Die Messungen werden in einem Quarzrohr vorgenommen. Als Stromquelle dient eine 300 bis 6000 Hochspannungs-Gleichstrommaschine. (Physical Review [2] 28. 1242 bis 1249. 1926.)

H. B. Dorgelo und T. P. K. Washington, Die Lebensdauer der metastabilen Zustände von Neon, Argon und Helium. Ergänzung der Verss. von Dorgelo (Ztschr. f. Physik 34. 766; C. 1926. I. 1100) u. Fortsetzung dieser Messungen an Ar u. He. In Zusammenfassung der für Ar erhaltenen Resultate ergibt sich, daß bei gut gereinigtem Gas Lebensdauern der metastabilen Zustände gefunden werden, die noch größer sind, als die bei Ne gemessenen; die Lebensdauer der metastabilen Zustände bei Ar noch in stärkerem Maße durch hinzugesetzte Verunreinigungen (insbesondere H₉) beeinflußt werden als bei Ne. - Vff. folgern aus den für den 2 s-Zustand von He gefundenen Resultaten betreffend das Verschwinden dieses metastabilen Zustandes, daß das Verschwinden der metastabilen 2 s-Zustände von He nach Unterbrechung des Stromes durch die Absorptionsröhre bestimmt wird durch die Diffusion zur Wand. Bei He ist es infolge der großen Energiedifferenz zwischen dem metastabilen 2 s-Zustand u. dem nächst höheren Energiezustand nicht möglich, daß die metastabilen 2 s-Zustände durch Stöße der ersten Art mit n. He-Atome in einen höheren Energiezustand gebracht werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 1009-22. 1926. Eindhoven, Philips Glühlampenfabriken.) K. WOLF.

Ojvind Burrau, Berechnung des Energiewertes des Wasserstoffmolekelions (H₂⁺) im Normalzustand. Vf. berechnet nach der Schroedingerschen Wellenmechanik die Ionisierungsspannung der Wasserstoffmol. zu 15,3 V in ausreichender Überein-

stimmung mit dem experimentell bestimmten Wert 16,1 V. (Naturwissenschaften 15. 16—17. Kopenhagen, Inst. f. teoret. Fysik.)

JOSEPHY.

J. A. Gray, Eigenschaften von Strahlen hoher Frequenz. Vf. untersucht den Einfluß der Zerstreuung härtester y-Strahlen von Ra auf ihre Absorption in W., Cu u. Pb. Der Unterschied in der Absorption in den 3 Substanzen gleicher Dicke ist nicht sehr groß. Durch die Streuung wird das Durchdringungsvermögen geschwächt. zunehmender primärer Frequenz verschwindet der Unterschied in der scheinbaren Absorption von Pb u. W. ganz. Der Absorptionskoeffizient von Luft für Strahlen von der Wellenlänge 0,0004 Å müßte nach einer Formel von DIRAC gleich 0,00236 sein. Wenn diese Strahlen in die Erdatmosphäre eintreten, wird der scheinbare Absorptionskoeffizient zunehmen, aber in irgendeiner Tiefe darunter absorbiert W. die Strahlen ebenso stark wie Blei, u. der scheinbare Absorptionskoeffizient wird für beide Substanzen nicht größer als 0,00236. Vf. sieht keinen Grund dafür ein, daß die in geschlossenen Gefäßen Ionisation verursachende Strahlung eine kosm. Strahlung hoher Frequenz sei. Einige Eigenschaften der Strahlung lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß die Strahlung aus Elektronen sehr hoher Energie besteht, die beim Durchgang durch Atome bisweilen mit den Kernen "zusammenstoßen" u. dabei Energie verlieren. (Nature 118. 801-02. 1926. Kingston [Ont.], Queen's Univ.) JOSEPHY.

Linus Pauling, Die Abschirmungskonstanten der relativistischen oder magnetischen Röntgenstrahlendubletts. Die Theorie des Kreiselelektrons führt für die relativist. oder magnet. Dubletts zu Werten für die Abschirmungskonstanten der Röntgenspektren, die in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten stehen. Die von Wentzel (Ztschr. f. Physik 37. 911; C. 1926. II. 1241) gefundene Diskrepanz beruht auf einem Irrtum. (Ztschr. f. Physik 40. 344—50. 1926. München, Inst. f. theoret. Physik.)

Franz Wever, Über die Röntgen-Emissionsspektren der Eisenmodifikationen. Vergleichende Messungen der $K\alpha$ -Dubletts von α -Eisen u. γ -Eisen ergeben keinen Unterschied in den relativen Wellenlängen oder in den Dublettbreiten. Die Änderung des Krystallgitters u. der magnet. Eigg. ist daher ohne Einfluß auf die inneren Elektronenschalen. (Naturwissenschaften 14. 1217—19. 1926.) KANGRO.

- J. R. Oppenheimer, Quantentheorie des kontinuierlichen Absorptionsspektrums. (Vgl. S. 851.) Die nach der Wellenmechanik ausgeführte Berechnung der Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum des Wasserstoffatoms führt zu einer Formel, die mit der empir. gewonnenen übereinstimmt. (Naturwissenschaften 14. 1282. 1926. Göttingen, Inst. f. theoret. Physik.)
- Paul S. Epstein, Die neue Quantentheorie und der Zeemaneffekt. Vf. zeigt, daß die Berechnung des Zeemaneffekts nach ECKART (S. 1124) zu inkorrekten Ergebnissen führt u. daß deshalb der Schrödingersche Ansatz in anderer Weise gehandhabt werden müsse. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 634—38. 1926. Cal. Inst. of Techn.)

 BENJAMIN.
- T. L. de Bruin, Der doppelte Grundterm des Bogenspektrums von Fluor. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 751; C. 1926. II. 2388.) Vf. identifiziert die Linien 606,9, 657,69 u. 685,31 im Bogenspektrum des Fluor als Termkombination, die beiden letzten als ²P-Kombination. Eine der beiden ²P-Termdifferenzen 0,02 oder 0,04 V wird dem doppelten Grundterm des F-Atoms zugeschrieben. Diese Werte stimmen gut mit dem von FRANCK vorausgesagten Wert (0,025 V) überein. (Nature 118. 804. 1926. Amsterdam, Univ.)

Hedwig Kohn und Hans Jakob, Das Intensitätsverhältnis der Hauptseriendubletts der Alkalimetalle. Die neuen Unterss. der Vff. ergaben, daß die früher angegebenen Meßergebnisse (vgl. Jakob, Naturwissenschaften 13. 906; C. 1926. I. 837)

mit einem method. Fehler behaftet waren. Messungen am 2. Rb-Glied ($\lambda=4202/4215$ Å) ergaben, daß bei Flammenfärbungen, bei denen das beobachtete Intensitätsverhältnis angenähert gleich 2 ist, die Linienabsorption an der schwachen Komponente $20-30^{\circ}/_{\circ}$, an der starken $35-40^{\circ}/_{\circ}$ beträgt. Das wahre Intensitätsverhältnis ist demnach größer als 2, es liegt wahrscheinlich zwischen 2,3 u. 2,6. Beim 2. Cs-Glied konnte die Linienabsorption bei äußerst geringer Konz. der in die Flamme eingeführten Salzlsg. auf einen innerhalb der Fehlergrenze verschwindenden Betrag gebracht werden; der Wert des Intensitätsverhältnisses betrug hierbei annähernd 4 (Fehlergrenze mindestens \pm $6^{\circ}/_{\circ}$). (Naturwissenschaften 15. 17; Physikal. Ztschr. 27. 819—25. 1926. Breslau, Univ.)

Frederic W. Schultz und Mildred R. Ziegler, Einige spektroskopische Beobachtungen mit Lebertran. II. Die Absorptionsbanden des Cholesterins. (I. vgl.
SCHULTZ u. MORSE, Ber. ges. Physiol. 34. 760; C. 1926. II. 608.) Betrachtung des
Spektrogramms von Cholesterinen mit verschiedenen FF. in verschiedenen Lösungsmm.
Charakterist. sind die Bande bei 294 u. 279 μμ. Wasserfreie Präparate zeigten aber
nie Absorptionsbande, dafür aber um so stärkere Allgemeinabsorption. (Journ.
Biol. Chem. 69. 415—19. 1926. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Dep. of pediatr.) Opp.

- W. H. Crew, Ein lichtelektrischer Effekt bei der Elektronenemission von heißen Drähten. Es wird der photoelektr. Strom von h., oxydbedeckten Pt-Drähten untersucht. Die Apparatur besteht aus einem Vakuumrohr mit dem zu untersuchenden Draht als Kathode u. einem Eisenzylinder als Anode. Die Einstrahlung erfolgt durch ein Quarzfenster von einer wassergekühlten Cooper-Hewitt-Quarz-Hg-Lampe. Untersucht wird eine 2 mm breite u. 10 mm lange, mit BaO u. Th O_2 bedeckte Pt-Folie, bei einem Druck von ca. 10^{-6} mm Hg. Der Glühelektronenstrom wird kompensiert durch eine Potentiometerschaltung. Der photoelektr. Strom wird mit einem Galvanometer gemessen. Untersucht wird bei verschiedener Temp. die Abhängigkeit des Stromes vom Potential zwischen Draht u. Anode. Messungen bei einem Draht zeigen ein Maximum bei 14 V., ein anderer, doppelt so dicker zwischen 2-4 Volt. In beiden Fällen steigt mit der Temp. das Potential zu höheren Werten. Photoelektr. Ermüdung wird nicht gefunden. Der Elektronenstrom wird hervorgerufen von einer Wellenlänge kleiner als λ 3000. Die Unterss. werden ausgedehnt auf Pt, oxydbedeckte W u. reine W-Drähte, wobei jedoch nur oxydbedecktes Pt einen meßbaren Strom gab. Die mögliche Quelle für den Elektronenstrom wird diskutiert u. Berechnungen über ihre Geschwindigkeitsverteilung angestellt. (Physical Review [2] 28. 1265 bis 1274. 1926.)
- G. Polvani, Wahrscheinlichkeit für das Freiwerden der Elektronen im photoelektrischen Effekt. Es wird ein Gesetz für die Verteilung der kinet. Energie zwischen den austretenden Elektronen u. ein Ausdruck für den Quotienten γ der Zahl der Elektronen, die Lichtquanten aufgenommen haben, u. der Zahl, die tatsächlich aus dem Metall frei werden, abgeleitet. Am Beispiel Au, Ni, Fe, Pt, Bi u. Zn wird gezeigt, daß die Tiefe, aus der Photoelektronen kommen, maximal 10^{-5} cm, im Mittel weniger als 10^{-6} cm beträgt, woraus für γ bei $\lambda=2573$ Å Werte zwischen ca. 1,7 u. 45 folgen. In den Spektralgebieten, wo der Extinktionskoeffizient eine wachsende Funktion der Frequenz ν ist, ist γ eine abnehmende Funktion von ν u. umgekehrt. Vf. versucht zu erklären, warum die berechnete Elektronenausbeute des photoelektr. Effekts $^{1}/_{8}$ größer ist, als die experimentell bestimmte photoelektr. Ausbeute. (Nuovo Cimento 3. 319—33. 1926. Pisa, Istituto di Fisica.)

Paul Rosbaud, Tabellen für die Bestimmung von Kristallstrukturen. Leipzig: Joh. Ambr. Barth 1926. (S. 33—77.) 4°. Aus: H. Mark, Die Verwendung d. Röntgenstrahlen in Chemie u. Technik = Bredig, Handbuch, Darmstadt. M. 5.

A2. Elektrochemie. Thermochemie.

A. Michels, P. Geels und C. Veraart, Druckeinfluß auf die elektrische Leitfähigkeit von Gold. Vorl. Mitt. Wie bei Pt (vgl. MICHELS u. GEELS, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 578; C. 1926. II. 2275) zeigt sich auch bei Au wiederum, daß die Widerstandsabnahme nicht linear ist mit der Druckzunahme. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 1045—49. 1926.)

K. Wolf.

Naoyasu Sata, Die Leitfähigkeitsstudien der Essigsäure in Aceton. Die Leitfähigkeit der Essigsäure im Aceton wurde einmal nach der OSTWALDschen Verdünnungsmethode u. dann nach folgender Methode bestimmt. Zuerst wird in dem Gefäß die Eigenleitfähigkeit des reinen Lösungsm. bestimmt, dann der Eg. zugegeben u. die Leitfähigkeit bestimmt. Die Konz. wird durch Titratrion mit Barytwasser festgestellt. Die Ergebnisse stimmen gut mieinander überein. Die Leitfähigkeit k beträgt bei einer Verdünnung $v = 10^{-3}$ in cem bei v = 16,19 ist $\varkappa = 18,45 \cdot 10^{-7}$, bei v = 64,76 ist $\varkappa = 5,65 \cdot 10^{-7}$, bei v = 259,04 ist $\varkappa = 2,10 \cdot 10^{-7}$ u. bei 1038,16 ist $\varkappa = 0,90 \cdot 10^{-7}$. Diese Zahlen beziehen sich auf eine Temp. von 25°. Der Dissoziationsgrad würde sich zu 0,77 errechnen. Da dies nicht gut anzunehmen ist, so vermutet Vf., daß die undissoziierten Moll. ebenfalls den Stromtransport übernehmen können. (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 245—47. 1926. Tokyo, Chem. Inst. d. Univ.) ENSZ.

J. J. van Laar, Über die Maximum- und Minimumdichte und Verdampfungswärme von Helium. II. (I. vgl. S. 1130.) Mathemat.-physikal. 7Tabellen bringen das experimentelle Zahlenmaterial. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 991—1008. 1926. Tavel sur Clarens.)

K. WOLF.

V. Fischer, Beiträge zur Thermodynamik veränderlicher Massen nebst Anwendungen. Für die Wärmeinhalte u. Entropien bezogen auf die Masseneinheit in einer Mischung aus 2 Bestandteilen werden die allgemeinen Differentialgleichungen aufgestellt u. aus diesen die allgemeinen thermodynam. Gleichgewichtsbedingungen für ein Gemisch aus 2 Stoffen in zwei verschiedenen Zuständen abgeleitet. Die Arbeit enthält ferner die Gleichungen für die Mischungswärmen u. die Anwendungen auf N-Ar-, O-Ar- u. H₂SO₄-H₂O-Gemische. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 527—31. 1926.) SITTIG.

A. Schack, Die Gasstrahlung vom physikalischen und technischen Standpunkt. Vf. berichtet zunächst über die physikal. Grundlagen der reinen Gasstrahlung, u. zwar über die Wärmestrahlung des schwarzen Körpers u. die Verteilung der Wärmeu. Lichtstrahlung des schwarzen Körpers auf die einzelnen Wellenlängen. Zur genauen Berechnung der Gasstrahlung ist erforderlich: 1. die Kenntnis der wirksamen Breite der einzelnen Streifen des Gases, 2. des Verlaufs u. der Größe der Absorptionszahl innerhalb der einzelnen Streifen. Diese Messungen lassen sich durch Messungen der ultraroten Strahlung erhitzter Gasschichten mit Spektrometern sehr hoher Dispersion oder durch Messung der Absorption von Gesamtstrahlung, die durch eine Gasschicht von bestimmter Stärke geht, bestimmen. Ferner bespricht Vf. die physikal. Grundlagen der Strahlung leuchtender KW-stoffflammen. Bei einer leuchtenden Flamme überlagert sich die Strahlung der Rußsuspension mit der Strahlung der CO2 u. des Wasserdampfes in der Art, daß die Strahlung der Rußsuspension um einen Betrag geschwächt wird, der von der Größe der Strahlung der CO2 u. des Wasserdampfes dieser Flamme abhängt. Es hat sich herausgestellt, daß der ultraroten Strahlung der CO2 u. des Wasserdampfes eine erhebliche Bedeutung zukommt, daß sozusagen der ganze nutzbare Wärmeübergang durch diese Strahlung erfolgt, z. B. bei Industricöfen u. Dampfkesseln. Diagramme veranschaulichen die Strahlung der CO2 u. des Wasserdampfes in Abhängigkeit von der Temp. u. der Schichtdicke. Wegen der großen Intensität der ultraroten Gasstrahlung wird die Feuerungstechnik danach zu konstruieren haben, daß die Gasstrahlung auf ein Höchstmaß steigt, auch wenn die Wärmeübertragung durch Konvektion darunter leidet. Ferner enthält die Arbeit Messungen der ultraroten Strahlung. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 556—63. 1926.) SITTIG.

Paul Mondain-Monval, Über die Mischungswärme von teilweise mischbaren Paaren. System Methylalkohol-Cyclohexan. Methylalkohol u. Cyclohexan sind bei gewöhnlicher Temp. nur teilweise mischbar; sie trennen sich in zwei Schichten, deren leichtere an Cyclohexan reicher ist. Der krit. Punkt ist 49,1°; oberhalb dieser Temp. sind sie in jedem Verhältnis mischbar. — Die (negativen) Mischungswärmen wurden bei 18, 29, 40 u. 52° durch Messung der beim Zufügen von Cyclohexan zu Methylalkohol auftretenden Temp.-Erniedrigungen ermittelt. Die Kurven für 18, 29 u. 40° liegen unterhalb des krit. Punktes u. sind diskontinuierlich; die Kurve für 52° ist kontinuierlich u. ähnlich denen der vollständig mischbaren Fl.-Paare. Vgl. die Kurventafel im Original, das keine zahlenmäßigen Werte enthält. — Die spezif. Wärmen von Methylalkohol-Cyclohexangemischen sind größer, als sie sich aus der Mischungsregel berechnen u. bewegen sich zwischen 0,64 (Methylalkohol) u. 0,43 (Cyclohexan). (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 1104—06. 1926.)

John Gilbert Davis, William Kershaw Slater und Victor Smith, Eine thermische Untersuchung über eine mögliche Energiequelle im anaeroben Stoffwechsel, und einige Bemerkungen über die Eigenschaften des Sorbits. Die Autoxydation u. -Red. der Glucose zu Gluconsäure u. d-Sorbit kommt als anaerobe Energiequelle mit nur +0,57 Cal/g-Mol, nicht in Betracht. Die Verbrennungswärmen der sorgfältig gereinigten Verbb. wurden in wss. Lsg. für Glucose zu 676,08, für Gluconsäure zu 618,59 (berechnet aus der Verbrennungswärme des Ca-Gluconats), des d-Sorbits zu 732,44 Cal/g-Mol. gefunden. — Die Verbrennungswärme fester Glucose war 3739,0 cal/g, die Lösungswärme -17,1 cal/g, die Verbrennungswärme von Ca-Gluconat 2621,8 cal/g, nach Abzug der Bildungswärme von CaCO₃ mit 11 cal. als gültiger Wert 2611 cal/g, die Neutralisationswärme der Gluconsäure mit Ca(OH), 42 cal/g; Lösungswärme des Ca-Gluconats -107,6 cal/g; die Verbrennungswärme des d-Sorbits war 4000,7 cal/g, Lösungswärme -24,5 cal/g für die wasserfreie Verb. - Der Sorbit wurde zunächst gereinigt über die Dibenzylidenverb., aus d-Sorbit, Benzaldehyd u. 50% ig. H2SO4, F. 179—1849, Zers. Im Gegensatz zu MEUNIER (Ann. Chim. et Phys. [6] 22. 427 [1891]) ließ sich nur eine Form isolieren, die zweite ist wohl eine Verunreinigung. Schlechtere Ausbeuten ergab die Reinigung über die Hexaacetylverb., aus Essigester F. 99°. Für die Red. der Glucose zu Sorbit erwies sich die Methode mit Na-Amalgam nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3684 [1890]) als die geeignetste. Es ist hierbei jedoch nötig, daß die Rk. entgegen den Angaben FISCHERS nicht neutral, sondern schwach alkal. ist (Ausbeute 30%). (Biochemical Journ. 20. 1155-66. 1926. London, Dep. of Physiol. a. Biochem., Univ. Coll.)

Robert Stumper, Der Einfluß der Aschen auf die Verbrennungswärme. Der Aschengehalt übt auf die Verbrennungswärme der Kohle insofern einen großen Einfluß aus, als er die Werte derselben auf eine mathemat. bis jetzt nicht erfaßbare Art herabsetzt. Bei den hohen Tempp., welche bei der Verbrennung auftreten, reagieren die Bestandteile der Asche unter Wärmeverbrauch miteinander. Verss. bei belg. Kohlen mit einem Aschengehalt von 0 bis 25% zeigten, daß die Herabsetzung der Verbrennungswärme bis zu einem Aschengehalt von etwa 16% bis 20% nicht sehr bedeutend ist über dieser Grenze aber rasch zunimmt. 8—10% Asche, 8578 cal. 12—14% Asche 8547 cal., 14—16% Asche 8542 cal., 16—20% Asche 8535 cal., 20—25% Asche 8455 cal. Die obere Verbrennungswärme der belg. Kohle berechnet sich nach der Formel 85,5 (100—c), worin c den Aschengehalt bedeutet. Berücksichtigt man die Verdampfungswärme des W. mit 200 cal., so erhält man die Formel 83,5 (100—c) als untere Grenze der Verbrennungswärme. Diese Formeln gelten für Kohlen mit weniger als 20% Asche. Bull. Soc. Chim. Belgique 35. 417—21. 1926.)

W. Jubitz, Einfluß der Bearbeitung auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Metalle. Für Metalle, die dem regulären System angehören (Bronze, Flußeisen) ist ein Einfluß der Bearbeitung (Walzen, Hämmern, Ziehen usw.) auf den therm. Ausdehnungskoeffizienten nicht festzustellen. Die Werte stimmen auf 1% überein. 2 Tabellen enthalten die Zusammenfassung der Verss. Von den nicht regulären Metallen wurden Zn, Cd u. Mg untersucht, von denen Zn besonders stark beeinflußbar ist. Geht man vom gegossenen Material aus, so steigt der Ausdehnungskoeffizient bei der Bearbeitung zunächst auf einen Höchstwert u. fällt mit zunehmender Bearbeitung dann ab. Der niedrigste Wert nähert sich stark der unteren Grenze, der höchste Wert liegt weiter ab von den Werten, die GRÜNEISEN u. GOENS (Ztschr. f. Physik 29. 141; C. 1925. I. 7) durch Messung der Ausdehnungskoeffizienten in Richtung der Hauptachse u. senkrecht dazu an Zn- u. Cd-Einkrystallen bestimmt haben. Hämmern u. Walzen verursachen keinen Unterschied. Eine Verminderung des Ausdehnungskoeffizienten wird bewirkt durch nachträgliche Erwärmung der bearbeiteten Versuchsstäbe auf eine höhere Temp. (für Zn 1 Stde. auf 300°). Im Gegensatz zum gegossenen Stab liegt bei einem nur aus wenigen großen, in Richtung der Stabachse gewachsenen Krystallen bestehenden Stabe der Wert für das unbearbeitete Material nahe der unteren Grenze, im übrigen ist der Verlauf wie bei gegossenem Material. Für Metalle, über deren therm. Anisotropie noch nichts bekannt ist, gestatten die Unterss. Schlüsse auf Vorhandensein u. ungefähre Größe der Anisotropie zu ziehen. Als Beispiele wurden Sb u. Bi gewählt. Beide zeigen deutliche therm. Anisotropie, die zwar für beide kleiner ist als bei Zn u. Cd, aber immer noch größer als bei Mg. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 522-27. 1926.) SITTIG.

L. B. Smith und R. S. Taylor, Korrektion an der Zustandsgleichung für Stickstoff. In einer früheren Arbeit (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2107; C. 1924. I. 1747) war die M. des N₂ falsch eingesetzt worden. Richtig muß die angegebene Gleichung lauten: $p=(2,9286/v-\delta)\cdot T-[1650,5/(v+0,313)^2]; \log\delta=0,2174-(0,4307/v),$ daraus $\beta=1,6497;$ $\alpha=0,9918.$ Vff. vergleichen ihre beobachteten Werte von p v mit den von Verschoyle (Proc. Royal Soc. London Serie A. 111. 552; C. 1926. II. 1385) berechneten u. finden eine Abweichung von weniger als $1^0/_{00}$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 3122—23. 1926. Cambridge [Mass.].)

As. Kolloidchemie. Capillarchemie.

A. Gutbier, Gustav F. Hüttig und H. Döbling, Zur Kenntnis des Systems Zinn (IV)-oxyd/Wasser. (Vgl. GUTBIER, HÜTTIG u. LINCK, Ztschr. f. Elektrochem. 32. 79; C. 1926 I. 2547.) Zu den Unterss. des Systems Zinn (IV)-oxyd/W. dienten sowohl frisch bereitete, als auch 13 Jahre alte von Mecklenburg hergestellte Zinnoxydpräparate. Die Bereitung der frischen Substanzen erfolgte im wesentlichen nach den Vorschriften von Mecklenburg (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 74. 207 [1912]). Die Unterss. bestanden darin, daß 1. die Präparate analysiert wurden, um den Gehalt an SnO, H,O u. adsorbierter H,SO, festzustellen, daß 2. die Zustandsdiagramme bestimmt wurden, um die Art u. Festigkeit der W.-Bindung zu erforschen, 3. in Röntgenaufnahmen nach der Debye-Scherrer-Methode (gemeinsam mit H. Jung ausgeführt); 4. wurde die Adsorptionsfähigkeit gegenüber P₂O₅, 5. die spezif. Wärme bestimmt u. 6. wurden Bestst. der D.D. versucht. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. graph. Darstst. wiedergegeben. Auf stöchiometr. Zus. darf nicht geschlossen werden. Das Altern der Präparate ist mit Lockerung der W.-Bindung verknüpft. Das Endgleichgewicht, dem das System zustrebt, ist wahrscheinlich wasserfreies SnO2 neben reinem W. Die Reversibilität ist unvollständig. Frisch bereitete Präparate zeigen überhaupt keine Röntgeninterferenzen, erst mit fortschreitender Alterung treten immer mehr Interferenzstreifen auf, die allmählich in die scharfen Linien des Cassiterits übergehen. Der Übergang der einzelnen benachbarten Moll, in die geordnete

Lage erfolgt also allmählich u. nicht ruckweise. Das bei 100° bereitete System zeigt einen weiter fortgeschrittenen Grad der Alterung (Ordnung), als das bei 0º dargestellte. Das durch Glühen der wasserhaltigen Präparate gebildete SnO2 hat dasselbe Gitter, wie der Cassiterit. Die Oberflächenenergie nimmt mit der Zeit ab, u. zwar stärker bei den anfangs höher dispersen Präparaten. Die Größe der Aktivität, für die die Adsorptionsfähigkeit gegenüber P2O5 als ein Maß angesehen werden kann, geht parallel mit den Alterungserscheinungen. Aus den Daten der spezif. Wärmen (ermittelt mit H. Wehling) geht hervor, daß die scheinbare Abnahme der mittleren mol. spezif. Wärmen des W. (berechnet auf 1 Mol. addierten W.) um so geringer wird, je mehr Moll. W. addiert werden. Bei sehr großer Wasseranlagerung konvergiert die scheinbare Abnahme gegen Null. Diese scheinbaren Abnahmen sind um so größer, je fester das W. in dem kolloiden System gebunden ist. Die mit F. Pohle ausgeführten Verss. zur D.-Best, führten nicht zu brauchbaren Ergebnissen. Die Hauptergebnisse der Unterss. fassen die Vff. folgendermaßen zusammen; 1. Unter den untersuchten Verhältnissen gibt es keine Gebiete, in denen irgendeine stabile stöchiometr.-chem. Verb. von SnO, mit W. existenzfähig wäre. 2. Die als chem. Individuen von stöchiometr. Zus. bezeichneten sog. "Zinnsäuren" können nicht als wesensgleich mit solchen Verbb. angesehen werden, für die das Gesetz der konstanten bzw. multiplen Proportionen gilt. 3. Die als Individuen mit stöchiometr. Zus. bezeichneten sog. "Zinnsäuren" sind je nach der zufälligen Art der Vorbehandlung aus der stetigen Reihe der Vereinigungen von Zinn (IV)-oxyd u. W. zufällig herausgegriffene Systeme. 4. Zur Erklärung der verschiedenartigen Adsorptionserscheinungen u. Löslichkeiten, die an Systemen Zinn (IV)-oxyd/W. u. a. auch an Al₃O₃/W. beobachtet worden sind, ist die Annahme der Existenz u. der Isolierbarkeit einzelner fester, nach stöchiometr.-chem. Gesetzen konstituierter Verbb, nicht notwendig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 1232—46, 1926. Jena, Univ.) JOSEPHY.

Heinrich Kraut, Über den Nachweis von Hydroxyden in Hydrogelen. X. Mitt. über Hydrate und Hydrogele von R. Willstätter und H. Kraut. (IX. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2462; C. 1926. I. 1375.) Vff. unterziehen die Methoden der Hydratbest. u. ihre Anwendung auf Hydrogele einer krit. Betrachtung. - Zum Nachweis von chem, in stöchiometr. Mengen gebundenem W. neben dem sicher in variablen Beträgen vorhandenen, kolloidchem. festgehaltenen W. muß man entweder die beiden Arten von W. unterscheiden oder sie trennen. Auf dem ersten Wege kann man mittels der Dilatometermethode (vgl. FOOTE u. SAXTON, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 1103; C. 1918. I. 258) erst dann das chem, gebundene W. best., wenn sich auf anderem Wege beweisen läßt, daß auch das adsorbierte W., das bei den Gelen infolge der großen Oberflächenentwicklung stark ins Gewicht fällt, vollständig gefriert u. sich an der Dilatation beteiligt. - Vff. haben den 2. Weg versucht, nämlich das adsorbierte u. imbibierte W. vom chem. gebundenen zu trennen. Beim Trocknen im Hochvakuum über H2SO4 oder P2O5 erleiden Gele chem. Veränderungen; richtigere Werte erhält man mittels der Acetontrocknungsmethode. Das noch verbleibende W. ist als chem. gebunden zu betrachten, wenn die Mengen auch keineswegs immer einfachen stöchiometr. Proportionen entsprechen. Durch Einbeziehung aber einer großen Zahl von Eigg. der Hydrogele in den Kreis der Unters. wurde zusammen mit den W.-Gehalten ein Bild von der Chemie der untersuchten Hydroxyde erhalten; als Ursache der chem. Unterschiede der kolloidalen Al-Hydroxyde, Zinnsäuren u. Kieselsäuren erscheinen neben Differenzen kolloider Art die Abstufung der Gehalte an chem. gebundenem W. hinreichend. - Diesen Ergebnissen widerspricht das Resultat der gebräuchlichsten Hydrat-Best.-Methode, nämlich das Zustandsdiagramm des Systems Oxyd/W. (GUT-BIER, HÜTTIG und DÖBLING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1232). verschiedener Überlegungen jedoch ergibt sich, daß auch beim Vorhandensein bestimmter Hydroxyde in den Gelen nicht notwendig ein Knick im Zustandsdiagramm

auftreten muß, so daß die Methode zum Nachweis von Hydraten bei Gelen nicht als Beweis gegen das Vorliegen von Hydraten verwendbar ist. Beweisend gegen das Vorliegen von Hydraten könnten Zustandsdiagramme nur dann sein, wenn auf anderem Wege festgestellt würde, daß die W.-Abgabe aus den Hydraten an keiner Stelle der Substanz begonnen hat, solange noch irgendwo adsorbiertes W. vorhanden ist. Ein zweites Bedenken ist der Einfluß der Temp.-Erhöhung, die chem. Veränderungen der Substanz bewirken kann. Eine dritte Ursache, die geeignet ist, die Form des Zustandsdiagramms zu verändern, liegt in der großen Zahl von verschiedenen Verbb., die bei unzweckmäßig geleiteter Darst. nebeneinander entstehen können. Schließlich schließt auch der Versuch von HAGIWARA (Kolloid-Ztschr. 32. 154; C. 1923. I. 1561) die Möglichkeit der Hydratbest, aus Zustandsdiagrammen bei Hydrogelen aus. -Es bleibt also zur Auffindung von Hydraten in Hydrogelen nur die Entfernung alles adsorbierten u. imbibierten W. Der von GUTBIER u. a. (vorst. Ref.) gegen das vom Vf. bebenutzte Verf. des Hydratbeweises erhobene Einwand wird zurückgewiesen. - Zur Stützung der Auffassung von der Existenz definierter Hydrate in den Hydrogelen wurde das ganze Gebiet der kolloiden Tonerden, Zinnsäuren u. Kieselsäuren behandelt. Mit Ausnahme weniger besonderer Fälle bilden die Orthohydrate die obere Grenze des W.-Gehaltes, was als starke Stütze der chem. Auffassung anzusehen ist. Zur Erklärung der zahlreichen Hydrogele mit geringerem W.-Gehalt wurde angenommen. daß die Orthohydrate der inter- u. intramolekularen W.-Abspaltung unterliegen; diese Tendenz läßt aber schwer einheitliche Präparate erhalten. - Gerade die wasserreichsten Hydroxyde der Tonerde, Zinnsäure u. Kieselsäure zeichnen sich durch auffallende Unbeständigkeit aus. - GUTBIER (vorst. Ref.) etc. bringen die Veränderlichkeit der Zinnsäuren mit der Tatsache in Verb., daß in der Natur wohl Hydrate der Tonerde, aber keine der Zinnsäure anzutreffen sind u. führen sie auf Unbeständigkeit des kolloiden Systems Zinnoxyd/W. zurück. Einer rein kolloidchem. Erklärung widerspricht aber die analoge Veränderlichkeit der Kieselsäure. Noch einige Stdn. nach der Darst. liegt die l. Kieselsäure als Dikieselsäure vor. — Das alleinige natürliche Vork, des Anhydrids der Zinnsäure, des krystallisierten Kassiterits, ist ebenso ein Zeichen für die Unbeständigkeit der chem. Verbb. zwischen Zinnoxyd u. W., wie für die Möglichkeit der Ordnung auch sehr widerstrebender Moll. zum Krystallgitter im Lauf geolog. Zeiträume. Der Gegensatz zwischen den 1- u. 2-wertigen Hydroxyden einerseits u. den 3- u. 4-wertigen andererseits besteht nicht darin, daß bei der einen Gruppe die Tendenz zur Bldg. definierter Hydrate, bei der anderen diejenige zur Bldg. undefinierter kolloidchem. Vereinigungen mit W. überwiegt. Sie unterscheiden sich vielmehr dadurch, daß bei den 3-4-wertigen Hydroxyden infolge ihrer Sperrigkeit der kolloide Verteilungszustand viel länger erhalten bleibt, als bei den der Gitteranordnung leichter zugänglichen 1- u. 2-wertigen. Weiter sind bei den 3- u. 4-wertigen Moll. die Möglichkeiten des W.-Austritts aus einem oder mehreren Moll, wesentlich mannigfaltiger als bei der anderen Gruppe. — Wie aus den Zinnsäuren stets dasselbe Oxyd Kassiterit, aus Kieselsäuren der Quarz ensteht, so mag bei anderen Hydroxyden, die in kolloider Form aus ihren Salzen abgeschieden werden, der Übergang zum Oxyd schon in kurzer Zeit erfolgen. Allgemeingültig ist nur die Feststellung, daß von vorhandenem, chem. gebundenem W. die Eigg, der Hydroxyde in weitem Maße abhängig sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2541-47, 1926. München, Bayer. Akad. d. Wiss.)

Sophie Berkman, J. Böhm und H. Zocher, Anisotropes Kupfer, Silber und Gold. Anisotropes Cu, Ag, Au zeigt Dichroismus in der Weise, daß das parallel zur Längsrichtung der kolloiden Metallteilchen schwingende Licht im langwelligen Teile des Spektrums stärker, im kurzwelligen schwächer absorbiert wird als das senkrecht dazu schwingende. Der Vorzeichenwechsel kann bei demselben Metall in verschiedenen Teilen des Spektrums erfolgen. Die Doppelbrechung ist anomal dispergiert u. besteht hautpsächlich in einer schwächeren Brechung des parallel zur Längsrichtung schwin-

genden Lichtes. Die Verhältnisse werden experimentell deutlich gemacht bei Ramiefasern, die mit den 3 Metallen dichroitisch angefärbt wurden, u. bei der Strömungsanisotropie von Ag- u. Au-Solen. Eine Röntgeninterferenzaufnahme eines Bündels
mit Ag gefärbter Raminfasern ergab die Überlagerung des Faserdiagramms der Cellulose u. des Debye-Scherren-Diagramms von Ag. Die Anisotropie, speziell der
Dichroismus, ist also als eine Stäbchenanisotropie, speziell als Stäbchendichroismus
anzusehen. Die nach Wiener (Kolloidchem. Beihefte 23. 189; C. 1926. II. 2281)
errechnete Doppelbrechung stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein.
(Ztschr. f. physik. Ch. 124. 83—96. 1926. Berlin-Dahlem, Kaiser-Withelm-Inst. f.
physikal. Chem.)

R. H. Humphry und R. S. Jane, Die Beobachtung der Kataphorese in farblosen Solen. I. Die Ladung von Kautschuk in Benzol. Vff. bestimmen die Ladung von Kautschukteilchen in Bzl.-Lsg., indem sie das Sol in dünnem Strahl senkrecht zwischen 2 parallelen Elektroden in reines Bzl. einfließen lassen u. die Bewegung des Strahls bei Einschalten des elektr. Feldes nach der Schlierenmethode beobachten. Es zeigt sich, daß in etwas wasserhaltigen Solen positiv u. negativ geladene Teilchen vorkommen, während die Teilchen in sorgfältig getrockneten Solen ungeladen sind. Zusatz von Benzoesäure u. Dichloressigsäure beeinflußt die Ladungsverhältnisse nicht. Die Tatsache, daß eine Abnahme der Viscosität bei Elektrolytzusatz sowohl in nicht getrockneten als in getrockneten Kautschuksolen eintritt, während elektr. Ladungen nur in ersteren vorhanden sind, läßt schließen, daß die Abnahme der Viscosität nicht auf dem elektro-viscosen Effekt, sondern auf Desolvatation beruht. (Trans. Faraday Soc. 22. 420—25. 1926. London, Sir John Cass Techn. Inst.)

A. Gutbier und H. Brintzinger, Verhalten von Wasserglaslösung bei der Schnelldialyse. Vff. prüfen die Angabe von Graham (Liebigs Ann. 121. 1 [1862]), daß das "l. kieselsaure Natron" leicht u. vollständig wie Na2SO4 durch Pergament diffundiere. Die Verss. der Vff. ergeben, daß Na2SO4 n. Verh. zeigt, Na u. SO4" passieren die Pergamentmembran in äquivalenten Mengen. Wasserglas dagegen verhält sich bei der Dialyse unter gleichen äußeren Bedingungen u. bei gleicher, auf den Na-Gehalt abgestimmter Konz. durchaus anders. Je länger dialysiert wird, in um so stärker ausgeprägtem Maße eilen Na u. OH' dem anderen Bestandteil der Lsg. durch die Membran voraus. Wenn die Dialyse zum Stillstand gekommen ist, liegen Systeme vor, die neben kolloidem Silicium(IV)-oxydhydrat unter allen Umständen noch geringe durch die Dialyse nicht mehr entfernbare Mengen von Natriumoxydhydrat enthalten u. die eine nach der alkal. Seite hin liegende [H] aufweisen. So hatte sich das Mol.-Verhältnis Na₂O: SiO₂ von einem Präparat von anfangs 1: 2,3 durchschnittlich auf 1: 200, in einem Falle bis auf 1: 398 verschoben; bei diesem letzten Vers. wurde in der Ausgangsfl. pH = 12,47, im Endprod. pH = 10,2 gemessen. Nach der Entnahme aus dem Dialysator halten sich die kolloiden Systeme noch kurze Zeit ohne Veränderung; sie flocken schließlich nach u. nach aus, gelatinieren aber bei gewöhnlicher Temp. nicht. Von einer vollständigen Diffusion der im Wasserglas vorhandenen Natriumsilicate kann also keine Rede sein.

Zur Erklärung der gefundenen Vorgänge nehmen Vff. an, daß entsprechend Bestst. von Kohlrausch in den bas. reagierenden Fll. Silicationen verschiedener Art vorhanden sind u. durch jede Membran zu diffundieren vermögen, solange noch genügend hohe OH'-Konz. herrscht. Die, wie experimentell nachgewiesen, schnell eintretende Verarmung des Dialysatorinhaltes an OH' u. Na bedingt Hydrolyse im Sinne der Gleichungen:

 $Si_2O_5'' + n H_2O \rightleftharpoons 2 SiO_2 (n - 1) H_2O + 2 OH'$ $SiO_3'' + n H_2O \rightleftharpoons SiO_2 (n - 1) H_2O + 2 OH'$

u. somit Bldg. von Silicium-(IV)-oxydhydrat, das zunächst in hochdisperser Form vorliegt, alsbald aber, zumal ja das als Peptisationsmittel wirkende OH' andauernd

u. mit großer Geschwindigkeit durch die Membran abwandert, zu altern beginnt u. über alle Phasen des kolloiddispersen Zustandes hinweg von der zunächst noch leicht diffundierbaren bis zu der infolge Teilchenvergrößerung Pergament nicht mehr passierbaren Form übergeht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 159. 231—40. Jena, Univ.) UL.

H. Brintzinger, Schnelldialyse von Silicium (IV)-oxydhydrat. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. führt Dialyseverss. mit dem System Silicium-IV)-oxyd/W. in den ersten Stadien seiner Existenz durch. Wie zu erwarten, wird eine größere Kieselsäurediffusion bei der Dialyse beobachtet, je geringer die Konz. der Lsg. an Kieselsäure ist, je früher die Lsg. nach ihrer Darst. untersucht wird u. je niedriger die Temp. ist, auf der sie gehalten wird. Dieselben Faktoren, die für den Übergang der kolloiden zur grobdispersen Kieselsäure von entscheidender Bedeutung sind, beeinflussen auch den Übergang der molekulardispersen zur kolloiden Kieselsäure. — Als Ausgangsmaterial diente schwach carbonathaltige Natriumsilicatlsg. mit 11,68%, Na₂O, 26,05%, SiO₂ u. $0.03^{\circ}/_{0}$ Al₂O₃ + Fe₂O₃, dem Mol.-Verhältnis Na₂O: SiO₂ = 1: 2.3 entsprechend u. 2-n. HCl. Jeweils 500 ccm wurden im Schnelldialysator unter folgenden Bedingungen der Dialyse unterworfen: 125 Umdrehungen in der Min., 2-std. Wasserwechsel bei Tag, 1 l/Stde. Wasserdurchfluß bei Nacht, 0,83 spezif. Oberfläche bei Beginn der Dialyse, 0,99 nach Beendigung, 1 cm Niveaudifferenz der Innen- u. Außenfl. Sogleich angesetzte Schnelldialyse eines Systems mit dem Verhältnis SiO₂: Na: Cl = 1000: 870: 930 ergab nach 70 Stdn. die Werte 1000: 5: 0,05. Das gleiche System aber, nach 72-std. Aufbewahrung bei 18°, der Schnelldialyse unterworfen ergab nach 70 Stdn. die Werte 1000: 5,5:0,9. Ein System mit dem Verhältnis SiO₂: Na: Cl = 1000: 872: 916 sogleich dialysiert ergab nach 90 Stdn. die Werte 1000: 6,4: 0,1. Das gleiche System nach 72-std. Aufbewahrung dialysiert ergab die Werte 1000: 6:0,1. Ein System mit dem Verhältnis SiO₂: Na: Cl = 1000: 887: 973 ergab nach 72 Stdn. Dialyse die Werte 1000: 5: 0,87. Das gleiche System nach 72-std. Aufbewahrung bei 0° ergab nach Dialyse die Werte 1000: 5,7: 0,39. Die [H] der Innenfl, nahm in allen Fällen den Wert p_H = 4,60 an. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 159. 256-64. Jena, Univ.) ULMANN.

G. Rossi und V. Osti, Stabilisierende Ionen und ihre Adsorption. Vff. bestimmen die Adsorption von Essigsäure an Tetraacetyloxymercuriacetanilid, indem sie die Differenz der spezif. elektr. Leitfähigkeiten der Lsgg. von Essigsäure + Kolloid u. reiner Essigsäurelsgg. gleicher Konz. ermitteln. Bei konstanter Essigsäurekonz. nimmt die Adsorption mit steigender Konz. des Tetraacetyloxymercuriacetanilids zu; bei konstanter Konz. des letzteren geht die Adsorption mit steigender Essigsäurekonz. durch ein Maximum. (Gazz. chim. ital. 56. 811—16. 1926.)

KRÜGER.

Heinrich Remy und Hans Finnern, Über die bei chemischen Reaktionen auftretenden Nebel. IV. Absorption chemischer Nebel durch Flüssigkeiten und durch feste Stoffe. (Vgl. Remy, Ztschr. f. angew. Ch. 39, 147; C. 1926. I. 2178.) Tabellar. stellen Vff. die Resultate ihrer systemat. Verss. mit verschiedenen Nebeln u. verschiedenen Absorptionsmitteln zusammen. Untersucht wurden NH4Cl-Nebel, feucht, trocken u. unfiltriert u. trocken u. filtriert, u. SO₂-Nebel, feucht u. trocken. Die benutzten Absorptionsmittel zerfallen in drei Gruppen; 1. Fll.: dest. W. u. 20% ig. KOH in verschiedenen Absorptionsgefäßen; 2. feste Stoffe, welche in verhältnismäßig groben Stücken vorliegen: CaCl2, Bimsstein u. Gasmaskenkohle; u. 3. in Filterform angeordnete, vorwiegend faserige Stoffe: Watte, Glaswolle, Papierfilter u. Asbest in Goochtiegel. Es zeigt sich, daß die Absorptionswrkg. der Stoffe der 3. Gruppe die anderen deutlich überwiegt, sie beträgt fast immer über 50%. Schlechte Absorptionswrkg. Nebeln gegenüber zeigen die Stoffe der 2. Gruppe, aber auch die der 1. Gruppe. Auffallend ist das geringe Absorptionsvermögen der Gasmaskenkohle, wenn man ihr außerordentlich großes Absorptionsvermögen für Gase berücksichtigt, u. der KOH für trockene SO₂-Nebel. Bei den feuchten oder trockenen Nebeln scheint eine ausgesprochene Abhängigkeit der Absorptionswrkg. von der Natur des in den Nebeln im W. gel. enthaltenen Stoffes nicht zu bestehen. Sehr ausgesprochen tritt aber die unterschiedliche Wrkg, der Absorptionsmittel feuchten u. trockenen Nebeln gegenüber hervor. Reines W. absorbiert feuchte Nebel deutlich besser als trockene, ebenso übertrifft die Wirksamkeit von Papierfiltern feuchten Nebeln gegenüber diejenige trockenen gegenüber. In einem gewissen Umfange ist dieses auch bei fest gestopfter Glaswolle der Fall. Dagegen absorbiert Gasmaskenkohle trockene Nebel deutlich besser als feuchte, — In einer besonderen Versuchsreihe untersuchen Vff. das Verh. feuchter SO. Nebel gegenüber W. verschiedener Temp. Bei Steigerung der Temp. des W. von 20° auf 70-80° sinkt das Absorptionsvermögen von über 60°/0 auf ca. 0°/0. Kochendes W. absorbiert überhaupt nicht; wird dagegen der Nebel u. Wasserdampf führende Gasstrom vorher durch einen Kühler geleitet, so erfolgt fast restlose Zurückhaltung der Nebel. — Sämtliche gefundenen Gesetzmäßigkeiten lassen sich befriedigend auf Grund der Vorstellung erklären, daß das Verh. der Nebel Absorptionsmitteln u. Filtern gegenüber maßgebend durch die schwere Beweglichkeit der Nebelteilchen bestimmt wird. Diese ist als allgemeine Ursache für die Eigentümlichkeiten der Nebel anzusprechen, u. sie wiederum ist durch die Teilchengröße der Nebel bedingt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 159. 241-55. Hamburg, Univ.) ULMANN.

B. Anorganische Chemie.

M. L. Kilpatrick, O. M. Reiff und F. O. Rice, Darstellung von Wasserstoff-superoxyd. Na₂O₂ wird zu 20°/₀ig. H₂SO₄ im Eisbad zugefügt, nach 1-std. Stehen vom Glaubersalz abfiltriert, nachgewaschen u. Waschwasser zum 1. Filtrat gefügt. Bei der Dest. erhält man ca. 20°/₀ig. H₂O₂, verunreinigt mit etwas Cl'. Nach nochmaliger Dest. über Ag₂SO₄ wird im Vakuumexsiccator über konz. H₂SO₄ (Anfangsdruck < 10 mm Hg) weiterkonzentriert. 280 g 25°/₀ig. H₂O₂ wurden so in 3 Tagen zu 63 g 88°/₀ig. H₂O₂ konzentriert mit 19°/₀ Verlust. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 3019—21. 1926. Baltimore.)

Edith Josephy und E. H. Riesenfeld, Über die Bildung von Polythionaten. Vff. berichten über eine direkte Darstellungsweise der Anilinpolythionate. Die zwischen Thiosulfat u. SO₂ stattfindende Rk., die beim K-Salz zu reinem Kaliumtrithionat führt (vgl. RIESENFELD, JOSEPHY u. GRÜNTHAL, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 281; C. 1923. II. 791) führt vom Anilinthiosulfat ausgehend zu reinem Anilintetrathionat u. liefert ein einfaches Verf. zur Reindarst. dieses Salzes. Reines Anilinpentathionat wurde gewonnen, indem nach RASCHIG (vgl. Schwefel- u. Stickstoffstudien S. 280; C. 1924. II. 1065) Pentathionsäure hergestellt u. diese mit Anilin neutralisiert wurde. Das Anilintetrathionat ist sehr beständig; es ist l. in W. u. A. Die Lsg. des Anilinpentathionats ist sehr unbeständig; es bildet unter S-Abscheidung das Tetrathionat. Daß die Rk. zwischen Thiosulfat u. SO₂ beim K-Salz zu Trithionat, beim Anilinsalz jedoch zu Tetrathionat führt, wird dadurch erklärt, daß beim Einleiten von SO₂ in eine Thiosulfatlsg. primär alle drei Polythionate gebildet werden, u. daß dasjenige Salz jeweils ausfällt, dessen Löslichkeitsprod. zuerst erreicht wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 252—54. Berlin, Univ.)

Walther D. Bonner und Briant F. Branting, Die Zusammensetzung der Salzsäure von konstantem Siedepunkt. Bei Drucken von 620—660 mm Hg wurde die Zus. der konstant sd. HCl geprüft u. tabellar. dargestellt. Besonders genau wurde die bei 640 mm übergehende Säure analysiert, die 20,504% HCl enthält mit einer maximalen Abweichung von 0,003% bei 18 Analysen. Die Zus. scheint keine lineare Funktion des Druckes zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 3093—95. 1926. Salt Lake City.)

M. Rakusin, Zur Frage über den "Schwarzen Körper". Vf. spricht vom Molarkohlenstoff als Endprod. der Verkohlung (Carbonisation) einer jeden organ. Verb., die sich an Erdöl besonders leicht veranschaulichen läßt; solcher Molarkohlenstoff repräsentiert wirklich einen ideal schwarzen Körper. (Petroleum 23. 36.) FRIEDMANN.

Ernst Wilke-Dörfurt und Günther Balz, Zur Kenntnis der Borfluorwasserstoffsäure und ihrer Salze. (Vgl. S. 987.) 1. Metallsalze der Borfluorwasserstoffsäure. Unter besonderen Vorsichtsmaßregeln aus Na₂CO₃ u. ca. 35% ig. HBF₄ hergestelltes Borfluornatrium, NaBF₄, krystallsiert in großen rhomb. Krystallen, u. zwar ohne Krystallwasser. Rein ist das Salz luftbeständig u. ätzt Glas nicht. In frisch bereiteter wss. Lsg. finden sich nur die Ionen Na u. BF₄', keine Spur von F'; erst bei längerem Stehen oder Erwärmen findet Hydrolyse statt:

 $BF_4' + 3 H_2O \implies B(OH)_3 + 4 F' + 3 H'$.

Dieses Hydrolysegleichgewicht ist bei präparativen u. analyt. Arbeiten mit HBF₄ u. ihren Salzen zu beachten. — *Thalliumborfluorid*, TlBF₄, aus Thallocarbonat u. HBF₄; kleine, tafelförmige, doppelbrechende Krystalle, etwas hygroskop., ll. in W., wl. in A. — *Calciumborfluorid*, Ca(BH₄)₂·2 H₂O, durch Auflösen von CaCO₃ in 40°/₀ig. HBF₄ u. Konzentrieren der Lsg. im Vakuumexsiccator; tafelförmige, doppelbrechende, sehr hygroskop. Krystalle, in W. sll.

- 2. Aquosalze der Borfluorwasserstoffsäure. Vff. glauben, die Hydrate einer Reihe von Borfluorwasserstoffsalzen als Aquoverbb. auffassen zu sollen. Als Koordinationszahl ergibt sich meistens 6, dann auch 4 u. bei Ag 1. Strontiumtetraquoborfluorid, [Sr(H₂O)₄](BF₄)₂, kleine tafelige, doppelbrechende, farblose Krystalle, verwittern über CaCl₂. Magnesiumhexaquoborfluorid, [Mg(H₂O)₆](BF₄)₂. Silberaquoborfluorid, Ag(H₂O)BF₄, aus Silbercarbonat u. HBF₄, krystallisiert erst über P₂O₅ u. bei Anwendung einer Kältemischung; sehr hygroskop. farblose Blättchen, ll. in W., weniger in A. u. A.-Ä., lichtempfindlich. Blei-(2)-hexaquoborfluorid, [Pb(H₂O)₆](BF₄)₂. Kupfer-(2)-hexaquoborfluorid, [Cu(H₂O)₆](BF₄)₂. Mangan-(2)-hexaquoborfluorid, [Mn(H₂O)₆](BF₄)₂, durch Lösen von frisch gefälltem Mangan-carbonat in HBF₄, hygroskop. fast farblose Krystallnadeln, doppelbrechend, ll. in W., wl. in A. u. A.-Ä. Cadmiumhexaquoborfluorid, [Cd(H₂O)₆](BF₄)₂; Eisen-(2)-hexaquoborfluorid, [Fe(H₂O)₆](BF₄)₂; Nickel-(2)-hexaquoborfluorid, [Ni(H₂O)₆](BF₄)₂, u. Kobalt-(2)-hexaquoborfluorid, [Co(H₂O)₆](BF₄)₂; die Krystalle letzterer Verbb. sind doppelbrechend u. in A.-Ä. weniger l. als in W.
- 3. Komplexsalze der Borfluorwasserstoffsäure. Vff. die große Ähnlichkeit der Salze der HBF, mit denen der Säuren HClO, HMnO, HSO₃F u. HCrO₃F hin, alles einbas. Säuren mit einem vierzähligen Zentralatom. — Nickel-(2)-hexamminborfluorid, [Ni(NH₃)₆](BF₄)₂, aus Nickelborfluoridlsg. u. NH₃, oder durch Zugabe von Ammoniumborfluorid zu einer mit überschüssigem NH₃ versetzten Lsg. eines Ni-Salzes; blaues, aus opt. isotropen, gut ausgebildeten regulären Octaedern bestehendes Krystallpulver; wl. in W. u. wss. NH3, Il. in verd. Säuren, woraus NH3 wieder fällt. - Kobalt-(2)-hexamminborfluorid, [Co(NH3)6](BF4)2, durch Zugabe einer h. Lsg. von Kobalt-(2)-borfluorid zu einer h. Lsg. von Ammoniumborfluorid unter Luftabschluß; rosafarbenes, aus regulären Octaedern bestehendes Krystallpulver, verliert an der Luft leicht NH3. — Mangan-(2)-hexamminborfluorid, [Mn(NH3)]6 (BF₄)₂, aus h. Lsgg. von Mangan-(2)-borfluorid u. Ammoniumborfluorid, zur Verhinderung der Oxydation wird etwas NH2OH zugegeben; glänzende, fast farblose, kleine isotrope Octaeder, oxydiert sich an der Luft, in wss. NH3 wl. — Eisen-(2)hexamminborfluorid, [Fe(NH₃)₆](BF₄)₂; sehr sauerstoffempfindlich, daher nicht analysiert. — Cadmiumhexamminborfluorid, [Cd(NH₃)₆](BF₄)₂; farblose isotrope Octaeder, in NH3 wl., wird durch W. zersetzt. - Zinktetramminborfluorid, [Zn(NH3)4]. (BF₄)₂, durch Zusammengeben h. Lsgg. von Zinkborfluorid u. Ammoniumborfluorid in überschüssigem NH3; lange, schräg abgeschnittene Prismen, stark doppelbrechend

mit gerader Auslöschung. — Silberdiamminborfluorid, $[Ag(NH_3)_2]BF_4$, aus $AgNO_3$, Ammoniumborfluorid u, konz. NH_3 ; farblose, wenig lichtempfindliche Krystallnadeln, stark doppelbrechend mit paralleler Auslöschung, wl. in starkem NH_3 .

Kobalt-(3)-hexamminborfluorid, [Co(NH3)]6(BF4)3, aus Luteokobaltnitrat u. HBF4 im Überschuß; kleine, schwach orangegelbe, isotrope Octaeder, in W. wl. — Chrom-(3)-hexamminborfluorid, [Cr(NH₃)₆](BF₄)₃, aus Chrom-(3)-hexamminnitrat u. HBF₄; aus kleinen, isotropen Octaedern bestehendes citronengelbes Krystallpulver, in W. wl. — Chrom-(3)-hexaharnstoffborfluorid, [Cr(OCN2H4)6](BF4)3, durch Fällen von Chrom-(3)-hexaharnstoffchlorid mit überschüssiger wss. HBF₄, smaragdgrüne Nadeln, doppelbrechend, mit paralleler Auslöschung, wl. in W., unl. in A. - Magnesiumhexaquohexamethylentetramminborfluorid, $\left[Mg(H_2O)_e \right] \left(BF_{4H_2O}^{C_6H_{12}N_4} \right)_2$, durch Versetzen einer gesätt. Lsg. von MgSO₄ u. Ammoniumborfluorid mit einer gesätt. Lsg. von Hexamethylentetrammin u. Abkühlen auf —10°; seidenglänzende, farblose Schuppen, doppelbrechende Prismen u. Mk., ll. in W., unl. in A. - Mangan-(2)-hexaquohexa $methylentetramminborfluorid, \ \left[\ Mn(H_2O)_6\ \right] \left(BF_4H_2O^4\right)_2, \ aus \ Manganborfluorid \ u.$ Hexamethylentetrammin; farblose Krystallnadeln, stark doppelbrechend mit schiefer Auslöschung, II. in W., unl. in A. - Nickel-(2)-hexaquohexamethylentetramminbor- $[Ni(H_2O)_6] \left(BF_4H_2O^{-4}A_2\right)_2;$ blaßgrüne Nadeln, stark doppelbrechend mit schiefer Auslöschung, ll. in W., unl. in A. - Kobalt-(2)-hexaquohexamethylentetramminborfluorid, $\left[\operatorname{Co}\left(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}\right)_{6}\right]\left(\operatorname{BF}_{4\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}}^{\operatorname{C}_{6}\operatorname{H}_{12}\operatorname{N}_{4}}\right)_{2}$; blaßrosa Nadeln, stark doppelbrechend, mit schiefer Auslöschung, Il. in W., unl. in A. — Kupfer-(2)-tetrapyridinborfluorid, [Cu(py)4](BF4)2, durch Versetzen von CuClo mit Pyridin u. nach dem Erwärmen mit Ammoniumborfluoridlsg.; tiefviolettblaue Krystalle, doppelbrechend mit gerader Auslöschung, in W. u. verd. Pyridin swl., l. in 50% ig. Pyridin. — Silbertetrapyridinborfluorid, [Ag(py)4](BF4); farblose Nadeln, stark doppelbrechend mit gerader Auslöschung; wl. in W., Il. in Pyridin. — Silberdipyridinborfluorid, [Ag(py)2]BF4. — Nitrosylborfluorid, BF₄NO, fällt beim Einleiten von Stickoxyden in eine über P₂O₅ möglichst weitgehend konz. Lsg. von HBF4 aus; farblose, doppelbrechende, hygroskop. Blättchen, die in trockenem Zustande Glas nicht ätzen, durch W. Zers. — Nitronborfluorid, C₂₀H₁₆N₄·HBF₄; lange, mit paralleler Auslöschung doppelbrechende Nadeln, F. 227°, geeignet zum qualitativen Nachweis von BF₄'. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 159. 197—225. Stuttgart, Techn. Hochsch.) ULMANN.

- J. H. Ch. Quelle, Ein Verfahren zur kathodischen Bestäubung von Quarzfäden. Sehr eingehende Erörterung einer in jedem Laboratorium anwendbaren Arbeitsweise zur Herst, von feinen Quarzfäden u. zur kathod. Bestäubung derselben mit Metallndd. (Archives néerland. sc. exact. et nat. 11. 350—60. 1926.) KANGRO.
- C. Zwikker, Modifikationsänderungen bei Zirkon und Hafnium. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 336; C. 1926. II. 978.) Bei den meisten Metallen nimmt der spezif. Widerstand (W_s) mit der Temp. zu. Die Unterss. des W_s von Zr u. Hf ergaben folgendes. Bei Zr nimmt W_s ab Z immertemp. stetig zu, um bei 1100° K. ein Maximum zu erreichen; hierauf nimmt er ab bis zu einem Minimum bei 1400° K. u. nimmt von diesem Punkte wieder mit der Temp. zu. Ein vollkommen analoges V Verh. hat der W_s von V Hf, mit einem Maximum bei V Hollow K. u. einem Minimum bei V Hollow K. Die Messungen wurden sowohl bei steigender, wie bei fallender Temp. durchgeführt. Hysteresiserscheinungen, wie früher bei der therm. Ausdehnung u. der Elektronenemission beobachtet, treten auf u. werden erörtert. V Schließt hieraus auf eine Modifikationsänderung von V zu. Hf. Man kann äußerlich an den V Drähten beobachten, daß beim Passieren des Übergangsgebietes eine V

krystallisation stattfindet. Hat man längere Zeit mit einem Draht experimentiert, wobei jedesmal das Übergangsgebiet überschritten wurde, so bekommt er eine sehr unregelmäßige Gestalt: eckig u. von wechselnder Dicke. Wird ein Draht von einer über seinem Übergangsgebiet liegenden Temp. plötzlich abgeschreckt, so führt er sehr unregelmäßige, stoßende Bewegungen aus, die bei dicken Drähten von einem deutlich hörbaren Krachen begleitet sind. Des öfteren bricht ein auf ziemlich hoher Temp. glühender Zr-Draht beim plötzlichen Ausschalten. (Physica 6, 361—66, 1926.) K. W.

G. Jantsch, Über Additions- und Substitutionsreaktionen beim Zirkonchlorid. Nach Versuchen von H. Bamberger, H. Lennartz, H. Roleff und W. Kunze. Es werden eine Reihe von Additionsverbb. organ. Körper an ZrCl₄ sowie Substitutionsverbb. desselben dargestellt, doch sind die Additionsverbb. hydroxylhaltiger Stoffe z. T. so labil, daß ihre Isolierung nicht gelingt. Die Additionsverbb. spalten HCl ab unter Ersatz der Cl-Atome durch die betreffenden organ. Reste, u. zwar schon bei tieferen Tempp. als unter Verwendung von ThCl₄ (vgl. Jantsch u. Urbach, Helv. chim. Acta 2. 490; C. 1920. I. 554). Der Substitutionsgrad ist abhängig von der Temp.; es werden nicht, wie beim Th Monosubstitutionsprodd., sondern nur Di- u. Trisubstitutionsprodd. gefaßt; allein das normale Phenolat Zr(C₆H₅O)₄ u. Benzoat Zr(OOC·C₆H₅)₄ wird erhalten. Während bei der Einw. von einfachen Säuren oder von Phenolen alle 4 Cl-Atome ausgetauscht werden können, lassen sich bei der Einw. von 1,2- oder 1,3-Oxyketonen bzw. Oxycarbonsäureestern maximal nur 3 Cl-Atome ersetzen, was durch Entstehung innerer Komplexsalze erklärt werden könnte:

$$\begin{bmatrix} \operatorname{Zr} \left\langle \begin{matrix} \operatorname{OC-R} \\ \operatorname{OC-R} \\ \operatorname{OC-R} \end{matrix} \right\rangle_3 \end{bmatrix} \operatorname{Cl} \qquad \text{bzw.} \qquad \begin{bmatrix} \operatorname{Zr} \left\langle \begin{matrix} \operatorname{O-} \\ \operatorname{OC} \\ \operatorname{OCH}_3 \end{matrix} \right\rangle_3 \end{bmatrix} \operatorname{Cl}$$

Durch den Eintritt der 3 zweizähligen Gruppen wird die Koordinationszahl 6 für das ZrCl₄ bzw. ThCl₄ erreicht; das letzte Cl-Atom sollte den ionogenen Charakter tragen.

Versuche. Darst. des ZrCl4 nach Bourion (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 62 [1907]). Alle Verss. werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt. — Additionsprod. von Acetophenon, ZrCl₄·2 C₆H₅·CO·CH₃; Zutropfen von 5 Moll. Keton in Ä. bei -5°; weiße Prismen. Analog: Additionsprod. von Benzophenon, ZrCl4. 2 C₆H₅·CO·C₆H₅. — Zirkonbenzoat, Zr(OOC·C₆H₅)₄; Einw. in sd. Bzl., Nadeln, unl. in Bzl. — Das Additionsprod. mit Phenol kann nicht isoliert werden. — Zirkontriphenolatchlorid, Zr·(OC₆H₅)₃·Cl; Erhitzen der Komponenten in PAe. (Kp. 40°), Nadeln. — Zirkontetraphenolat, Zr · (OC₆H₅)₄; aus sd. Bzl. in Nadeln. — Additionsverb. von Acetylaceton; aus 1 Mol. ZrCl₄ u. 6 Moll. Keton in PA. bei —10°; prismat. Krystalle, sehr zersetzlich. — Zirkondiacetylacetonchlorid, Zr(C5H2O2)·Cl2; Schütteln von 1 Mol. ZrCl4 mit 6 Moll. Keton in A., prismat. Krystalle. — Zirkontriacetylacetonchlorid, Zr(C₅H₂O₂)₃Cl; analog mit sd. Bzl., prismat. Krystalle. — Die Einw. von Benzoylaceton bzw. Dibenzoylmethan verläuft wie von Morgan u. Bowen (Journ. Chem. Soc. London 125. 1252; C. 1924. II. 1087) u. DILTHEY (Journ. f. prakt. Ch. [2] 111. 147; C. 1926. I. 649) angegeben. — Additionsverb. an Milchsäureester, ZrCl₄·C₅H₁₀O₃, in Ä. bei —10°. — Zirkondimilchsäureesterchlorid, Zr·(C5H9O3)2Cl2; Kochen mit Ä.; aus Ä. Nädelchen. — Additionsverb. an Mandelsäurester, ZrCl₄(C₉H₁₀O₃)₂, in Ä. bei —10°, Krystallschuppen, Zers. bei gewöhnlicher Temp. — Zirkondimandelsäureesterchlorid, Zr(C₉H₉O₃)₂Cl₂; Kochen mit Ä. oder Bzl., aus Ä. oder aus Bzl. durch Fällen mit PAe., Zers. bei 70°. Additions verb. an Salicylaldehyd, ZrCl₄(C₇H₆O₂)₂; in Ä. bei —15°, kanariengelbes Krystallmehl, Zers. bei Zimmertemp. — Zirkondisalicylaldehydchlorid, Zr(OC₇H₅O₂)₂Cl₂, u. Zirkondisalicylsäureesterchlorid, Zr(C8H7O3)2Cl2, wie Rosenheim u. Hertzmann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 812 [1907]). — Additionsverb. an Salicylsäuremethylester, ZrCl₄·C₈H₈O₃, in Ä. bei —10°. — Zirkontrisalicylsäureesterchlorid, Zr(C₈H₇O₃)₃Cl; Kochen mit Bzl., schwach gelbliche Prismen, F. 222-225°. - Additionsverb. an

Päonol, Zers. schon bei —10°. — Zirkondipäonolchlorid, Zr·[O·C₆H₃·(OCH₃)·CO·CH₃]₂· Cl₂; Kochen mit Ä., gelbliche Krystallkrusten, F. 1850 (Zers.). — Zirkontripäonolchlorid, Zr(C₉H₉O₃)₃Cl; Kochen mit Bzl., hellgelbe Nadeln, F. 247—249° (Zers.). Anlagerungsprod. an Benzoin, ZrCl₄·2 C₁₄H₁₂O₂, in Chlf. bei —15°. Substitutionsprodd, konnten nicht in reiner Form isoliert werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 115. 7-23. Bonn, Univ.)

Gregory Paul Baxter und Albert Quigg Butler, Revision des Atomgewichts von Titan. Die Analyse des Titantetrachlorids. II. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1228; C. 1923. III. 1444.) Wie in den früheren Verss, wurden gewogene Kügelchen mit mehrfach fraktioniertem TiCl4 unter n. HNO3 zertrümmert, das Glas zurückgewogen u. mit AgNO3 (aus Ag) nephelometr. das Cl' bestimmt. Ein Entweichen von HCl aus der sauren Lsg. wurde bei sorgfältiger Prüfung nicht festgestellt. Für Ag = 107,880, Cl = 35,458 ergibt sich das At.-Gew. des Ti zu 47,903 im Mittel von 17 Bestst. Vff. schlagen vor, als offiziellen Wert 47,90 anzunehmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 3117—21. 1926. Cambridge, Massachusetts.) R. K. MÜLLER.

E. Parisi, Untersuchungen über das vierwertige Vanadin. Vf. erhält rosa Vanadulhydrat, indem er das durch Erhitzen von NH4VO3 gebildete gelbe V2O5 in sd. W. suspendiert, langsam SO2 einleitet u. die blaue Lsg. nach Verjagen des SO, unter vermindertem Druck im CO2-Strom konzentriert; feines Pulver, in evakuierten oder mit CO, gefüllten Gefäßen wochenlang beständig, bei Ggw. von O, bald gebräunt. Im rosa Hydrat ist alles V vierwertig, das angebliche olivgrüne Isomere von GAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 823; C. 1907. 398) stellt ein Oxydationsprod. dar. Die blaue Lsg. aus der sich das rosa Hydrat abgeschieden hat,, enthält Vanadylsulfat. indem das SO2 durch V2O5 zu SO3 oxydiert worden ist; sie wird an der Luft grün. Wird das rosa Hydrat durch Kochen in W., das mit SO2 gesätt. ist, gel., so entsteht zuerst eine schwarze Substanz (vielleicht ein Sulfit), dann wird der Nd. unter fast vollständiger Entfärbung der Fl. rosa. (Gazz. chim. ital. 56. 843-47. 1926. Bologna, Ist. Superiore Agrario.) KRÜGER.

W. Manchot und J. König, Bemerkungen zu der Arbeit von H. Remy über die Rolle des Kohlenoxyds bei der Darstellung von Ruthentrichlorid. Die Arbeiten von REMY (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1061; C. 1926. II. 2286, u. REMY u. WAGNER, S. 875) bestätigen die Erklärung der Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57, 2132; C. 1925. I. 353) für die von Joly (C. r. d. l'Acad. des sciences 114. 291 [1892]) beobachtete Bedeutung des CO bei der Chlorierung von Ru. Es wird auf die Schwierigkeit, ein CO-Deriv. des RuCl₃ zu isolieren, hingewiesen, wie auch auf die Schwierigkeit des Nachweises des sehr fest komplex gebundenen CO in den erhaltenen Prodd. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 159. 269-70. München, Techn. Hochsch.)

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Gerald R. Mac Carthy, Die grüne Farbe gewisser Eisenmineralien. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 12. 17; C. 1926. II. 1392.) Vf. glaubt, daß die grüne Farbe Fem-haltiger Mineralien eine primäre Eig. ist, wenn sie auch später teilweise unter Bldg. von Fe^{II} reduziert worden sind. Die grüne Farbe Fe^{II}-haltiger Mineralien wird

Georg v. Hevesy, Das Element Hafnium. Berlin: Julius Springer 1927. (IV, 49 S.) 8°. M. 3,60.

Lepold Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie. 8. völlg, neu bearb. Aufl. Hrsg. von d. Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearb. von Richard Josef Meyer. Unter beratender Mitw. von Franz Peters, Hrsg. d. 7. Aufl. Mitarb. d. Red.: F. Struwe [u. a.] System Nr. 20. Berlin: Verlag Chemie 1927. 4°. 20. Lithium. Mitarb. E. Haller, M. Boese, R. Sahmen u. G. Wilcke. (XXIV, 254 S.) M. 37,50; Subskr.-Pr. 28,50.

als sekundäre Erscheinung betrachtet, welche immer durch teilweise, nachträgliche Oxydation des Fe^{II} zu Fe^{III} hervorgerufen wurde. (Amer. Mineralogist **11**. 321—25. 1926.)

R. C. Emmons, C. H. Stockwell und R. H. B. Jones, Argenit und Acanthit. Ag_2S , welches wahrscheinlich in 2 Modifikationen auftritt u. bei 180° seinen Umwandlungspunkt hat, wurde oberhalb u. unterhalb dieser Temp. einer Analyse mit Röntgenstrahlen unterworfen. Das Diagramm bei Zimmertemp. ist kompliziert u. mit dem des Acanthits ident., während das bei 250° hergestellte sehr einfach kub. raumzentriert ist u. zwar besteht das Gitter aus Ag-Atomen, während die Lage der S-Atome nicht bestimmt werden konnte. Aus den Messungen ergibt sich das Ag_2S unter 180° immer das gleiche Raumgitter, nämlich das rhomb. des Acanthits hat, ganz gleichgültig, ob es rhomb. oder reguläre äußere Form hat. Die reguläre Form kann sich nur über 180° gebildet haben, auch ist das Ag_2S nur über dieser Temp. mit Bleiglanz mischbar. (Amer. Mineralogist 11. 326-28. 1926.)

Jun Yoshimura, Die Alkalimetalle im Beryll von Ishikawa, Provinz Iwaki. Nach der Methode von Jimori wurden die Alkalimetalle in dem Beryll bestimmt u. zwar wurden gefunden Cs₂O 0,085, Li₂O 0,015, K₂O 0,24 u. Na₂O 0,49. Die Abwesenheit von Rb wurde spektrograph. festgestellt. (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 239. 1926. Hongo, Tokyo Physikal. u. Chem. Inst.)

Yohei Yamaguchi und Toshimasa Takebe, Untersuchungen über die Eigenschaften des Diaspors und Bauxits. Die Wasserdampftension dieser beiden Mineralien bei verschiedenen Drucken wurde aufgenommen. Zwischen 400 u. 500° folgt dieselbe beim Diaspor der Gleichung: $\log \pi = 14,820-9255\cdot 1/T$. Beim Bauxit besteht diese Kurve aus zwei Teilen. Der erste zwischen 200 u. 340° folgt der Gleichung $\pi = 6,5277$ bis 2206,5/T, der zweite zwischen 350° u. 450° der Gleichung $\log \pi = 5,2566-1780/T$. Die Zersetzungswärmen wurden nach der Clausius-Clapeyronschen Formel errechnet u. ergaben für Diaspor bei 470-500° 42 300 cal/Mol., für Bauxit bei 244° bis 325° 10 100 cal/Moll. u. bei 358 bis 417° 8100 cal/Moll. Die spezif. Wärme wurde durch calorimetr. Messungen zwischen 100 u. 400° bestimmt. Sie folgt für Diaspor der Gleichung c = 0,2085 + 0,000 127 t. (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 240-44. 1926. Hongo, Tokyo, Ohysikal. u. Chem. Inst.)

H. V. Ellsworth, Euxenitpolykras von Mattawan Township, Nipissing Distrikt, Ontario. Das Mineral wurde in einer Pegmatitschicht bei Mattawan gefunden. Es hat die Zus. 1,06 PbO, 6,42 UO₂, 0,43 UO₃, 0,97 ThO₂, 0,20 (Ce, La, Di)₂O₃, 28,07 (Y,Er)₂O₃, 0,29 FeO, 1,40 Fe₂O₃, 0,03 MnO, 0,28 Al₂O₃ + BeO, 1,08 CaO 0,05 MgO, 0,03 ZrO₂, 0,09 SnO₂, 26,17 TiO₂, 12,12 Ta₂O₅, 18,49 Nb₂O₅, 0,03 LiO₂, 0,04 H₂O (—110°), 2,83 H₂O (+110°). Die D.^{21,1°} ist 4,918. Aus dem Verhältnis Pb/U + 0,38 Th berechnet sich das Alter zu 1180 Millionen Jahren. Härte 6,5. Dies Mineral nimmt eine Mittelstellung zwischen Euxenit u. Polykras ein. In ersterem ist das Verhältnis Nb₂O₅ + Ta₂O₅: TiO₂ = 1:3 oder weniger, in letzterem 1:4 bis 6. (Amer Mineralogist 11. 329—31. 1926.)

H. V. Ellsworth, Toddit — Ein neues Uranmineral aus dem Sudbury Distrikt, Ontario. (Vgl. vorst. Ref.) Dieses neue Mineral wurde in einem Pegmatitgang bei Dill. Township gefunden. Der Pegmatit besteht aus Mikroklin, Quarz, etwas Muskovit u. Biotit, etwas Rauchquarz u. Granat. Columbit ist auch spärlich darin zu finden. Der Toddit, welcher dem Mineralogen Todd zu Ehren so benannt wurde, ist pechschwarz mit metall. Glanz. Härte 6,5. Isotrop. Die Zus. ist 0,44 PbO, 8,71 UO₂, 2,37 UO₃, 0,47 ThO₂, 0,76 Cererden, 3,42 Yttererden, 4,38 FeO, 4,68 Fe₂O₃, 2,62 MnO, 0,04 Al₂O₃, 0,47 BeO, 2,02 CaO, 0,22 MgO, 0,06 ZrO₂, 0,53 SnO₂, 0,85 TiO₂, 8,97 Ta₂O₅, 53,73 Nb₂O₅, 1,77 SiO₂, 0,35 H₂O (—110°), 3,59 H₂O (+110°). D. 14,8 5,041. Das Alter berechnet sich zu 300 Millionen Jahren. (Amer. Mineralogist 11. 332—34. 1926.)

Hoyt S. Gale, Ein neues Borat-Mineral. In Kalifornien wurde ein neues Borat, welches dieselbe Zus. wie der Borax hat nur einen geringeren Gehalt an W., gefunden. Sein Name ist nach dem Fundort Kern County Kernit u. seine Zus. Na₂B₄O₇·4 H₂O. Es kommt dort in einer 75 Fuß mächtigen Lagerstätte in sehr reiner Form vor. Vf. glaubt, daß dieses Lager einen Einfluß auf die Boraxindustrie haben wird. Weiter wird die wachsende Produktion von Searles Lake, Calif. besprochen. (Engin. Mining Journ. 123. 10. 1926.)

Satoyasu Iimori und Jun Yoshimura, Lepidolit von Nagatori, Provinz Chikuzen, und der Lithiumgehalt der japanischen Glimmer. (Vgl. Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 5. 11; C. 1926. II. 2036.) Der Glimmer war nur schwer rein zur Analyse zu bringen. Die analysierte Probe enthielt 17°/0 Quarz. Der Lepidolit enthielt 7,56°/0 K₂O, 1,16°/0 Rb₂O, 2,97°/0 Na₂O u. 2,35°/0 Li₂O. Weiter wurden eine Anzahl Biotite u. Muskovite auf ihren Alkaliengehalt untersucht u. gefunden, daß sie alle Li₂O enthalten u. daß auch die Biotite reich daran sind. Sie enthalten 0,09 bis 1,20°/0 davon. Die Muskovite enthalten 0,17 bis 1,41°/0 Li₂O. (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 237—39. 1926.) ENSZ.

G. Linck, Über das Achsenverhältnis des Sillimanit. Durch Messungen an Sillimaniten verschiedener Herkunft glaubt Vf. beweisen zu können, daß die c-Achse des Sillimanits gleich 0,70 oder ein rationales Vielfaches ist, also sein Achsenverhältnis a:b:c=0.97:1:0.70 ist. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1926. 385—87. Jena, Mineralog. u. geolog. Inst.)

Friedrich Ahlfeld, Zinkteallit und Alaskait aus Bolivien. (Vgl. Metall u. Erz 23. 420—24; C. 1926. II. 1746.) In den bolivian. Zinnerzlagern findet man einen stark Zn-haltigen Teallit, welcher auch unter dem Namen Pufahlit beschrieben ist. Nach Abzug des in HCl u. KClO₃ unl. Sn hat das Mineral die Zus. (Pb,Zn)SnS₂ mit einem Gehalt von 6,41% Zn u. 27,81% Pb. Es ist bemerkenswert als Umwandlungsprod. von Sulfostanniten u. Stannaten zu Nadelzinn. Südwestlich des Cerro Bonete, Provinz Sur Lipez setzt in palaeozo. Grauwacken ein Bi-Erzgang auf aus Alaskit bestehend. Die Analyse liefert 55,21% Bi, 15,18 Pb, 8,93 Ag, 2,63 Cu u. 17,45 S. Das Mineral ist hellstahlgrau, derb mit unebenem Bruch. Härte 3,5. D. 6,23 (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1926. 388—91. Arequipa.)

F. Henrich, Über das Rheingold. Vf. erörtert das Vork, von Gold im Rheinsand u. beschreibt die früher am Rhein ausgeübte Goldwäscherei. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1565—68. 1926.)

Jung.

Peter Tschirwinsky, Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Quarzdioriten vom Kühlen Grund bei Eberstadt und von Weinheim im Odenwald. Der Diorit vom Kühlen Grund hat die Zus. in Gewichts-%: Feldspäte 31,82, Quarz 0,84, Hornblende 51,74, Biotit 9,48, Magnetit 5,20, Apatit 0,76 u. Pyrit 0,16. Der Diorit von Weinheim Feldspäte 67,50, Quarz 6,44, Hornblende 10,22, Biotit 15,56, Magnetit, 0,02, Apatit 0,16 u. Sphen 0,10. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1926. 395—99. Nowotscherkassk, Donsches Polytechnikum.)

W. Orlow und W. Sulin, Quantitative mineralogische Zusammensetzung des Gabbro aus dem Radautal im Harz. (Vgl. vorst. Ref.) Der Gabbro hat in Gewichtsprozenten folgenden Mineralbestand. Plagioklas 73,34, Pyroxene 22, 18, Horblende 0,13, Biotit 0,72, Quarz 0,70, Magnetit 1,46, Pyrrhotin 0,49, Zirkon 0,15 u. Apatit 0,83. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1926. 399—401. Nowatscherkassk, Donsches Polytechnikum.)

L. Vegard, Luminescenz von festem Stickstoff und das Nordlichtspektrum. (Vgl. Ann. der Physik [4] 79. 377; C. 1926. II. 165.) Vf. wendet sich gegen die Ansicht von Mc Lennan (Nature 118. 408. 441; C. 1926. II. 2392. 2874) über den Ursprung des Nordlichtspektrums. Die Deutung des von Mc Lennan erhaltenen Spektrums führt zu einem ganz anderen als dem des Nordlichts, die Versuchsbedingungen Mc Lennans sind beim Nordlichtspektrum keineswegs realisiert. Die Linie 5577 wird nach Vfs.

Theorie vom Stickstoff emittiert u. über die Linie 5230 lassen die Verss. noch keine sicheren Schlüsse zu. (Nature 118. 801. 1926. Oslo, Physikal. Inst.) JOSEPHY.

Repertorium zum Neuen Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie für die Jahrgänge 1910—1924, das Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Jahrgänge 1910—1924 u. d. Beil. Bde. 29—50. Ein Personen-, Sach- u. Orts-Verz. f. d. darin enth. Orig.-Abh. u. Referate. Bd. 2, Lfg. 4. (S. 673—867.) Stuttgart: E. Schweizerbart 1927. gr. 8°. M. 14.

D. Organische Chemie.

Isidor Morris Heilbron, Thomas Percy Hilditch und Edward David Kamm, Die unverseifbaren Stoffe des Öles aus Fischen der Unterklasse Elasmobrancchii. II. Die Hydrierung des Squalens bei Gegenwart von Nickel. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 1926. 1630; C. 1926. II. 1537.) Die Hydrierung des Squalens mit reinem H₂ bei 150° u. Nickel als Katalysator zeigt, daß die Rk. ausgesprochen selektiv ist, d. h., daß die 6 Äthylenbindungen des Squalens nacheinander hydriert werden. Dieses selektive Verh. ist wahrscheinlich auf die verschiedene Substitution der Doppelbindungen zurückzuführen. Mit Sicherheit drei, wahrscheinlich aber vier Doppelbindungen sind in der Form CH₂: C< vorhanden, vielleicht wie folgt:

 $\begin{array}{c} \mathrm{CH_{3}} \\ \mathrm{CH_{3}} \\ > \mathrm{C} : \mathrm{CH} \cdot \mathrm{CH_{2}} [\mathrm{CH_{2}} \cdot \mathrm{CH_{2}} \cdot \mathrm{CH_{2}}]_{4} \cdot \mathrm{CH_{2}} \cdot \dot{\mathrm{C}} : \mathrm{CH} \cdot \mathrm{CH_{3}}. \end{array}$

Nach der Hydrierung scheidet sich eine O-haltige Verb. ab $(0,2^{0}/_{0})$, welche oxyd. Charakter zeigt, F. 67—68°. Das Squalen ist dann vollkommen sauerstoffrei.

Versuche. Die Hydrierung wurde bei $150^{\rm o}\pm2^{\rm o}$ in einem Stahlgefäß unter heftigem Rühren (2000 Umdrehungen) mit Ni auf Kieselgur oder Kokoskohle u. einem Gasstrom von 50—60 l per Stde. ausgeführt. Vollständige Hydrierung: Dodekahydrosqualen, $C_{30}H_{62}$, $Kp_{\cdot 3}$ 222—226°, $Kp_{\cdot 1}$ 212—213°, $n_D^{20}=1,4534$, $D.^{20}_{\cdot 20}$ 0,8107. Partielle Hydrierung: $1~H_2-Kp_{\cdot 3}$ 235—238°, $D.^{20}_{\cdot 20}$ 0,8534, $n_D^{20}=1,4872$, mit HCl in Ä. fallen $34^{\rm o}/_{\rm o}$ als unverändertes Squalenhydrochlorid. $2~H_2-Kp_{\cdot 3}$ 235—237°, n_D^{20} 1,4800, $D.^{20}_{\cdot 20}$ 0,8443, Jodzahl 234,3. HCl liefert $1,4^{\rm o}/_{\rm o}$ unverändertes Squalenhydrochlorid, mit $98^{\rm o}/_{\rm o}$ HCOOH tritt partieller Ringschluß ein, $Kp_{\cdot 4}$ 232—236°, $n_D^{20}_{\cdot 20}=1,4900$, Jodzahl 154,2. $3~H_2-Kp_{\cdot 3}$ 232—234°, $n_D^{20}=1,4710$, $D.^{20}_{\cdot 20}$ 0,8334, Jodzahl 190, kein Hydrochlorid oder Ringschluß. $4~H_2-Kp_{\cdot 3}$ 229—234°, $n_D^{20}=1,4625$, $D.^{20}_{\cdot 20}$ 0,8211, Jodzahl 124,5; $5~H_2-Kp_{\cdot 3}$ 228—231°, $n_D^{20}=1,4550$, $D.^{20}_{\cdot 20}$ 0,8094, Jodzahl 64,8. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3131—36.)

John Harvey, Isidor Morris Heilbron und Edward David Kamm, Die unverseifbaren Stoffe des Öles aus Fischen der Unterklasse Elasmobranchii. III. Tetracyclosqualen und die Bildung eines neuen Naphthalinkohlenwasserstoffes. (II. vgl. vorst. Ref.) Tetracyclosqualen gibt mit S bei 200—270° dehydriert ein farbloses, bewegliches Öl, vielleicht m- oder p-Cumol u. ein Öl vom Kp.₁₃ 100—160°, welches ein definiertes Pikrat der Formel $C_{19}H_{17}O_7N_3$, liefert. Die Zers. des Pikrates mit NH₃ führt zu einem festen KW-stoff der Formel $C_{13}H_{14}$, F. 33,5°. Die Verb. ist wahrscheinlich ein Naphthalinderiv., von den in Frage kommenden u. bekannten α - u. β -Propyl, β -Isopropyl u. zwei Trimethylnaphthalinen ist es jedoch verschieden. Wird das Tetracyclosqualen der destruktiven Dest. unterworfen, so liefert die Sesquiterpenfraktion dehydriert ebenfalls den KW-stoff $C_{13}H_{14}$, nicht aber die Diterpenfraktion.

Versuche. Tetracyclosqualen gibt mit S 14 Stdn. auf 200—270° erhitzt eine Fraktion Kp.₁₄ 70—75°, Kp.₇₆₀ 170—180°, $n_{\rm D}^{20}=1,5080,$ D.²⁰₂₀ 0,8941 u. eine Fraktion Kp.₁₃ 100—160°. Letztere bildet mit Pikrinsäure ein *Pikrat*, C₁₉H₁₇O₇N₃, aus A. lange gelbrote Nadeln vom F. 139—140°. Hieraus mit wss. NH₃ der *KW-stoff*, C₁₃H₁₄, aus 95°/₀ig. A. lange, farblose Nadeln, F. 33,5°, D.²⁰₂₀ 1,0103, $n_{\rm D}^{20}=1,6110$. Die destruktive

1927. I.

Destillation des Tetracyclosqualens liefet 7 Fraktionen, von welchen untersucht wurden: a) Kp.₇₅₈ 154—158°, D.²⁰₂₀ 0,8279, $n_D^{20} = 1,4663$, an Pinen erinnernder Geruch; b) Kp.₁₄ 119—125°, D.¹⁸₁₈ 0,8886, $n_D^{18} = 1,4940$ u. c) Kp.₁₄ 138—158°, D.¹⁸₁₈ 0,9111, n_D^{18} 1,5028. Sämtliche Fraktionen geben dehydriert den KW-stoff $C_{13}H_{14}$. In einem Vers. zum Ringschluß des Squalens wurde eine schon benutzte Ameisensäure angewandt, es entstand ein isomeres Tetracyclosqualen, Kp.₃ 228—230°, D.²⁰₂₀ 0,9237, $n_D^{20} = 1,5098$, Jodzahl 111,3. Bei der Dehydrierung verhält sich die Verb. dem gewöhnlichen Tetracyclosqualen analog. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3136—40. Liverpool, Univ.)

Ad. Grün und R. Limpächer, Spaltung asymmetrischer Glyceride in die Antipoden. I. Über optisch aktive Glyceridschwefelsäuren und die Thermolabilität des Drehungsvermögens ihrer Salze. (Vgl. GRÜN u. SKOPNIK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3752. C. 1909. II. 1793.) Nachdem Vff. schon vor Jahren Verss. zur Darst. von opt.-akt. Glyceriden in Angriff genommen hatten, ist es ihnen jetzt gelungen, eine Methode auszuarbeiten, die die Spaltung fertiger Glyceride gestattet. Sie beruht auf folgendem Verf.: Überführung der Diglyceride in ihre Schwefelsäureester, Darst. der Salze opt.akt. Basen, Fraktionierung der Salze u. Isolierung der opt.-akt. Ester in Form ihrer Alkalisalze oder Rückverwandlung in die freien Diglyceride. Die Schwierigkeit dieser Arbeitsmethode beruht auf der Verhütung der Umlagerung des Diglycerids in seine nicht spaltbare strukturisomere Verb., z. B. der α,β-Distearinderivv., die Vff. zuerst darstellten, in die α,α'-Distearinverbb. Eine eigenartige Erscheinung zeigen die K-Salze der Diglyceridschwefelsäureester, große Abhängigkeit ihres Drehungsvermögens von der Temp. Bei 40° drehen sie die Ebene des polarisierten Lichtes nicht, beim Abkühlen findet zunächst eine Änderung der Drehungsrichtung statt. Die Drehung geht durch den Nullpunkt nach der anderen Seite, wächst bis zu einem Maximum u. bleibt dann konstant. Der Vorgang ist umkehrbar. Vff. führen diese Eig. auf die Bldg. von Mol.-Aggregaten zurück u. stellen fest, daß die unter 35° abgekühlten Lsgg. der K-Salze die typ. Eigg. kolloider Lsgg. annehmen. Das Drehungsvermögen wird also durch die Betätigung von Nebenvalenzen stark beeinflußt. Durch die Annahme der Bldg, solcher hochaktiver Mol.-Aggregate kann wohl auch die Tatsache erklärt werden, daß die spezif. Drehungswerte in homologen Reihen von Fettsäureestern mit wachsendem Mol.-Gew. stark abnehmen.

Versuche. α, β - Distearoylglycerinschwefelsaures Brucin, CH₂·O·SO₃H, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH \cdot O \cdot CO$, $C_{17}H_{35} \cdot CH_2O \cdot COC_{17}H_{35}$. Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf eine PAe.-Lsg. des Distearins u. Zusatz von in Chlf. gel. Brucin. (Indicator Lackmoid.) Weiße Krystalle, die bei 65° sintern, ll. in A., Aceton u. A. Die 3% ig. Lsg. in Chlf. $[\alpha]_D \sim -9.0^{\circ}$. — l-Strychninsalz des d,l- α , β -Distearoylglycerinschwefelsäureesters. Aus Distearoylglycerinschwefelsäureester u. 10% ig. Strychnin-Chlf.-Lsg. Weiße Krystalle, unl. in W. u. PÄ., in h. A., Bzl., u. CCl₄ ll., $[\alpha]_D^{17,5}$ (in Chlf.; c = 3,0): $-10,5^{\circ}$. K-Salz des d,l-α,β-Distearoylglycerinschwefelsäureesters. In Aceton gelöstes Strychninsalz wird mit 1/3-n. alkoh. KOH titriert (Indicator Thymolphthalein). Aus Bzl.-Lsg. durch Aceton racem. K-Salz farblos, krystallin gefällt. Zers. beim Erhitzen. Mit w. W. kolloidale Lsg. In Bzl. Dekalin, Chlf., CCl4 in der Wärme ll. — K-Salze des d- und des l-α,β-Distearoylglycerinschwefelsäureesters. Aus den Strychninsalzen der d- u. 1-Form des Distearoylglycerinschwefelsäureesters in gleicher Weise wie das racem. K-Salz aus dem nichtfraktionierten Strychninsalz des Racemats. Als Nebenprodukt swl. α,α'-distearinschwefelsaures K. Aus der nächsten Strychninsalzfraktion, die leichter 1. l-Form der unsymm. Verb.; die entsprechende d-Form des K-Salzes ist am leichtesten I. Die beiden Antipoden sind in den gleichen Lösungsmm. I. wie das Racemat, am geeignetsten für Messung der Drehungswerte ist Bzl. — Spaltung der Distearoylglycerinschwefelsauren Salze in Distearin und Bisulfat. Aus in sd. Ä. suspendiertem Salz u. äther. H₂SO₄ Nd. von saurem Strychninsulfat u. K-Bisulfat. Beim Abkühlen

des Filtrats auf 20° krystallisiert das *Distearin* aus. Die entsprechenden Distearinpräparate der d- u. l-Strychninsalzfraktionen sind inaktiv. α,α' -*Distearoylglycerin*schwefelsaures Strychnin, $(C_{17}H_{35}O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)_2CH\cdot O\cdot SO_3$, $C_{21}H_{22}N_2\cdot O_2$. Als Nebenprod. bei der Darst. des α,β -Distearoylglycerinschwefelsauren Strychnins, in größeren Mengen aus α,α' -Distearin, Chlorsulfonsäure u. Chlf.-Strychninlsg., weniger l. wie sein Isomeres, in Ä. bei Siedehitze unl. $[\alpha]_D^{17,5} = -10,2-10,7$. Spaltung in Strychninsulfat u. α,α' -Distearin vom F. 79,1°. K-Salze der α,α' -Verb. sind inaktiv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**. 255—65.)

Ad. Grün und R. Limpächer, Spaltung asymmetrischer Glyceride in die Antipoden. II. Über optisch aktive Glyceridphosphorsäuren und die Thermolabilität des Drehungsvermögens ihrer Salze. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. weisen bei den Salzen der Diglyceridphosphorsäureester eine analoge Thermolabilität des Drehungsvermögens nach wie bei den Salzen der Diglyceridschwefelsäureester. Die Drehungswerte ersterer sind geringer wie die letzterer, doch sind sie hoch im Vergleich zu denen der bisher bekannten akt. Glyceride. Trotz der erheblichen Darstellungsschwierigkeiten gelang es Vff., den α,β -Distearinphosphorsäureester in Form seines Strychninsalzes in gleicher Weise wie das entsprechende Schwefelsäureestersalz in seine opt. Antipoden zu spalten. Bei der Darst. des Distearoylglycerinphosphorsäureesters wirken die Selbstumesterung des primären Phosphorsäureesters unter Bldg. von sekundärem Ester u. freier Phosphorsäure sowie die Acylwanderung, Umlagerung der α, β -Verb. unter Bldg. des α, α' -Distearoylglycerin- β -phosphorsäureesters sehr nachteilig auf die Ausbeute. Die Tendenz zur Isomerisierung bleibt auch in den Salzen erhalten. Weiter hat das Strychninsalz unangenehme Eigg., die das Fraktionieren erschweren. — Vff. führen das große Drehungsvermögen der Lecithine auf den inneren Ringschluß im Lecithinmol. u. auf ihren typ. Kolloid-Charakter zurück.

Versuche. α,β-distearoylglycerinphosphorsaures Strychnin. Durch Einw. von in Chlf. gel. Brucin auf den durch Einrühren von Phosphorsäureanhydrid in die Schmelze von Distearin unter Zusatz von wenig H₂O entstandenen α,β-Distearoylglycerinphosphorsäureester. Nach Auskochen des Rk.-Prod. mit Aceton bleibt das Strychninsalz des primären Distearoylglycerinphosphorsäureesters, das, von Strychninphosphat durch H₂O befreit, aus Bzl. umkrystallisiert wird. Die Acetonlsg. enthält das Strychninsalz des sekundären Phosphorsäureesters. Weiße Krystalle, F. bei etwa 195°, über 200° Zers. Unl. in H_2O , \ddot{A} ., PAe., ll. in Bzl. u. Chlf. — α,β -distearoylglycerinphosphorsaures Kalium, C17H35 CO · O · CH2 · CH(O · CO · C17H35) · CH2 · O · PO (OK)2, aus in Bzl. gel. Strychninsalz mit 1/2-n. alkoh. KOH unter Zusatz von Aceton (Indicator Thymophthalein). Aus Bzl. u. Aceton gefällt, weißes hygroskop. Pulver, in Ä., PAe. unl. Mit W. kolloide Lsg. Spaltung in die opt. Antipoden. Fraktionierung des Strychninsalzes u. Umkrystallisieren der Fraktionen aus Bzl.-Aceton. Umsetzung der einzelnen Fraktionen in benzol-aceton. Lsg. mit alkoh. KOH. Abscheidung des freien Esters aus dem in Bzl. gel. Strychninsalz durch aceton. H2SO4. Der Ester u. sein K-Salz zeigen keine wahrnehmbare Drehung. [Bis- α, β -distearoylglycerin]-phosphorsaures Strychnin. $[C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})_2O]_2PO(OH)$, $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Als Nebenprod. bei der Isolierung des Strychninsalzes des primären Esters. Wird von beigemengtem Distearin mittels Bzl .getrennt. Weiße Krystalle. Sintert bei 59°, Zers. bei 65°. In allen organ. Lösungsmm. leichter 1. als Salz des primären Esters. — [Bis-α,β-distearoylglycerin]phosphorsaures Kalium, [C3H5(O·CO·C17H35)2O]2PO(OK). Aus benzol. Mutterlauge des primären Distearoylglycerinphosphorsäureesters durch Fällen mit Aceton u. Neutralisieren mit alkoh. KOH, ll. in Bzl. u. Chlf., Salze des sekundären Esters alle inaktiv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 266—72. Aussig, Firma G. Schicht.) Benck.

Paul Fleury und Zaharie Sutu, Bemerkungen über die vergleichende Hydrolyse der α - und β -Glycerinphosphorsäure durch chemische Agenzien und Fermente. Wss. Lsgg. gleicher Konz. von α - u. β -Glycerinphosphorsäure (mit 1 g P_2O_5 pro 1) wurden mit HCl

10 bzw. 20 ccm von D. 1,17 pro 100 ccm) gekocht u. nach bestimmten Zeiten die abgespaltene H_3PO_4 nach dem Verf. von Copaux ermittelt. Z. B. waren nach 8 Stdn. bei beiden Säuren mit der ersten HCl-Menge $1,09^0/_0$, mit der zweiten 4,85 (α) u. 4,70 (β) $^0/_0$ p $_2O_5$ abgespalten. — Von sd. NaOH (20 ccm von D. 1,33 pro 100 ccm) werden beide Säuren in 8 Stdn. nicht angegriffen. — 100 ccm Na-Glycerinphosphatlsg. (mit 2 g P_2O_5 pro l) wurden mit 5 g Senfsamenpulver (vgl. NĚMEC, Biochem. Ztschr. 137. 570; C. 1923. III. 314) u. 2 ccm Toluol 24 Stdn. bei 25 0 behandelt. Bei beiden Isomeren waren $39^0/_0$ des Gesamt-P abgespalten. — Die beiden Säuren verhalten sich demnach gegen hydrolysierende Agenzien gleich. Auffallend ist die Resistenz gegen chem. Agenzien, besonders NaOH. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1716—18. 1926. Paris, Fac. de Pharm.)

David Alexander Fairweather und Oswald James Walker, Der Mechanismus der Kolbeschen Elektrosynthese. (Vgl. Philos. Magazine [7] 1. 944; C. 1926. II. 2146.) Zur Erklärung der Kolbeschen Elektrosynthese von Äthan aus K-Acetat sind bisher zwei Hypothesen aufgestellt worden. (1) Die Oxydationstheorie (GIBSON, Journ. Chem. Soc. London 127. 475; C. 1925. I. 2161), welche annimmt, daß die Säure vom entstehenden O zum Äthan oxydiert wird (2 $CH_3 \cdot COOH + O = CH_3 \cdot CH_3 + 2 CO_2 + H_2O)$ u. (2) die Ionenentladungstheorie, die vorsieht, daß sich zwei entladende Ionen direkt verbinden (2 CH₃·COO = CH₃·CH₃ + 2 CO₂). Auf Grund eingehender Unterss. an K-Acetat u. Propionat weisen Vff. nach, daß die zweite Hypothese zu recht besteht. Sie konnten zeigen, daß die bei niedrigen Anodenpotentialen vor sich gehende Oxydation vollständig verläuft, nicht partiell wie (1) fordert ($R \cdot COO + nO = xH_2O + yCO_2$). Es zeigte sich ferner, daß zur Synthese eine bestimmte Konz. der sich entladenden Anionen erforderlich ist, u. daß sich eine Synthese auch in wasserfreien Lösungsmm. erzielen läßt, wodurch Oxydation ausgeschlossen ist. Bzgl. der Verss. mit verschiedenem Anodenmaterial, Stromdichten u. Anodenpotentialen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3111-21. Edinburgh, Univ.) TAUBE.

Fréd. Swarts, Über die Trifluoracetessigsäure und den Trifluoracetessigester. I., II. u. III. Mitt. Trifluoressigsäureäthylester läßt sich mittels Natriumalkoholat in Ä. mit Essigester zu Trifluoracetessigester kondensieren. Die Trifluoracetessigsäure ist infolge der stabilisierenden Wrkg, der CF3-Gruppe viel beständiger als die Acetessigsäure; sie läßt sich destillieren. Bei der Enolbest. im Trifluoracetessigester zeigt sich, daß bei tieferen Tempp. die Ketonform überwiegt, bei -10° u. darunter ist sie allein beständig; wird die reine Ketonform 40 Min. bei 200 gehalten, so werden 60/0 Enol gefunden, nach längerer Zeit 62%. Unregelmäßigkeiten der Enoltitration in wss. Lsg. u. des elektr. Leitvermögens der wss. Lsg. sind nach Ansicht des Vf. auf Hydratbldg, zurückzuführen. Als Dissoziationskonstante ergibt sich $K = 3.8 \times 10^{-4}$, auf freies Enol berechnet ungefähr 4×10^{-2} . — Die Trifluoracetessigsäure krystallisiert gut, u. ist in Abwesenheit von OH-Ionen unbegrenzt haltbar. $K = 5.5 \times 10^{-4}$. — Die NH3-Verb. des Trifluoracetessigesters, C6H6O3F3·NH4, wahrscheinlich CF3· CH(O·NH₄)·CH(OH)·CO₂C₂H₅, geht bei 100° in den Aminotrifluorcrotonsäureester, CF3 · C(: NH) · CH2 · CO2C2H5, über. — Mit Phenylhydrazin entsteht Phenyltrifluormethylpyrazolon, der in seinem Verh. vom Phenylmethylpyrazolon stark abweicht.

Trifluoracetessigsäureäthylester, C₆H₇O₃F₃ = CF₃·CO·CH₂·CO₂C₂H₅ (I). Aus Trifluoressigester u. Essigester in Ä. mit bei 180—200° getrocknetem oder in absol. Ä. hergestelltem Natriumäthylat; Zerlegung der entstandenen Na-Verb. mit 30°/oig. H₂SO₄. Kp.₇₅₇ 131,5°; Kp.₂₂ 41°. Hält W. infolge Hydratbldg. hartnäckig fest. Ausbeute an reiner Verb. 70°/o. Erstarrungspunkt —39,1°. L. in ca. 120 Teilen W. Mit ca. ¹/₃ des Gewichts an W. versetzt, tritt nach einiger Zeit unter Kontraktion (ca. 8°/o) u. Wärmeentw. homogene Lsg. ein, sehr rasch bei Ggw. einer Spur NaOH. — Kurze Wiedergabe der Verss. über Enoltitration ist nicht möglich; s. oben. — Leitfähigkeitsmessungen vgl. im Original. — Best. der H-Ionenkonz. gibt infolge wechselnder

Keton- bzw. Enolgehalte keine übereinstimmenden Werte. Die Messungen sind im Original ausführlich wiedergegeben. — D. 15,5 1,2586; $n_{\alpha} = 1,37562$, $n_{D} = 1,37830$, $n_{\beta} = 1,38504, n_{\gamma} = 1,39056, M_{\alpha} = 33,52, M_{D} = 33,74, M_{\beta} = 34,27, M_{\gamma} = 34,70.$ Hydrat, C₆H₇O₃F + H₂O. Aus I u. der äquimolaren Menge W.; nach Bldg. der homogenen Lsg. kühlt man auf ca. —50° ab. Krystalle; F. 25,7°; nur in feuchter Luft haltbar. — Natriumverb. Na löst sich in der äther. Lsg. von I langsam auf. Man dampft bis zur beginnenden Krystallisation ein u. versetzt mit PAe. Krystallinisch. Schm. von 175-183° unter Aufblähen, zers. sich bis 190° vollständig unter Bldg. von fluorhaltigem Harz, Trifluoressigester, I, A. u. CO₂. — Cu(C₆H₇O₂F₃)₂. Tiefgrüne Krystalle aus Bzl., F. 186,50 (korr.); sublimiert unter 6 mm Druck. Unl. in verd. Essigsäure. — Fe(C₆H₇O₃F₃)₃. Orangerote Nadeln; sll. in Ä., Bzl., swl. in Lg., unl. in W. F. 95°; Kp. 189°. — Al-Verb. Krystalle, unl. in A., Il. in Ä., F. 97°; Kp. 192 bis 194° unter teilweiser Zers. — Co(C₂H₃O₂)₂ + C₆H₇O₃F₃. Purpurrote Prismen. — Beim Kochen der wss. Lsg. der Na-Verb. entsteht Trifluoraceton, CO2 u. Na2CO3. Dieselbe Zers. erfolgt langsamer beim Kochen von I mit unl. Carbonaten, z. B. BaCO₃, oder bei Einw. von verd. starken Säuren, während konz. HCl oder 40% ig. H2SO4 zu Trifluoracetessigsäure verseifen. — Ammoniakverb., NH₃·C₆H₃O₃F₃ + H₂O. Aus I mit wss. NH₃ (D. 0,9) bei —5°. Krystalle aus A., F. 86°; sublimiert bei höherer Temp., swl. in Ä., unl. in PAe. — Trifluoriminobuttersäureäthylester, C. H. O. NF. = CF₃·C(:NH)·CH₂·CO₂C₂H₅. Man erhitzt die Ammoniakverb. im Rohre auf 80 bis Sirupöse Fl., Kp. 157,1—157,35°; erstarrt langsam zu großen Krystallen, F. 25,2°, Erstarrungspunkt 25,1—25,2°. Swl. in W., II. in A., Ä., PAe. DD. 6,345. — Amid, C4H5ON2F3 = CF3·C(: NH)·CH2·CONH2. Entsteht bei der Darst. der eben beschriebenen Verb. als krystallines Nebenprod. Krystalle, F. 137° im zugeschm. Rohr; swl. in Ä., A., W. — Ammoniakverb., C4H7O2N2F3. Bldg. mit NH3-Gas in Ä.; Krystalle, F. 97° im zugeschm. Rohr; sll. in W., A., Ä., wl. in Chlf. — Cu·(C₄H₅O₂NF₃)₂. Blauer Nd., unl. in W., A., Bzl., swl. in Ä., l. in sd. Aceton zu 3%. - Phenylhydrazon, C₁₂H₁₃O₂N₂F₃. Aus I mit Phenylhydrazin. Prismen aus A., F. 61,2°. Sll. in Ä., wl. in Lg., fast unl. in W. — Trifluormethylpyrazolon, C10H7ON2F3. Entsteht neben dem Phenylhydrazon oder als Hauptprod. aus I u. Phenylhydrazin beim längeren Kochen. Krystalle aus 70% ig. A., F. 192,60 (korr.); sll. in Ä., weniger in A., swl. in W., fast unl. in Bzl., sublimiert unter 50 mm bei 180°; Kp. 245° unter teilweiser Zers. Läßt sich mit CH₃J nicht methylieren. — Verb. C₁₆H₁₁ON₄F₃. Aus Trifluormethylpyrazolon u. Diazobenzolchlorid. Krystalle aus A., F. 153,50, l. in Sodalsg.

Trifluoracetessigsäure, C₄H₃O₃F₃. Aus I mit HCl (D. 1,19); man rührt bei gewöhnl. Temp. unter Luftkühlung 48 Stdn. Zerfließliche Nadeln mit 1 H₂O, F. 55,6°; sll. in A., l. in Ä. zu 20°/₀. Wird durch Erwärmen unter 8 mm wasserfrei erhalten; Nadeln, durch Sublimation; Prismen aus Ä. oder Chlf., F. 72,8°; Kp.₈ 79°; sehr zerfließlich, sll. in Ä., l. in Chlf. bei 50° zu etwa 20°/₀. Riecht charakterist. pfefferartig. Die mit NaOH neutralisierte Lsg. wird bald alkal. infolge Bldg. von Trifluoraceton u. Na₂CO₃. Leitfähigkeitsmessungen vgl. im Original. — Ag·C₄H₂O₃F₃; mikrokrystallin. Nd., zwl. in W. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 12. 679—91. 692 bis 721. 721—25. 1926. Gent, Univ.)

H. Ley und Th. Temme, Über optisch-aktive Innerkomplexsalze. (Vgl. Ley u. Ficken, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1123; C. 1917. II. 549.) In Anbetracht der beim Kobaltialanin aufgefundenen Isomeriefälle werden die Verss. auf das opt.-akt. N-Methylalanin ausgedehnt. Im Mol. der Salze ist durch den Eintritt des CH₃ noch ein weiteres Asymmetrieelement, nämlich der N, hinzugetreten; die Reindarst. des Kobaltisalzes des N-Methylalanins gelang jedoch nicht; die Lsgg. zeigten aber beträchtliches Drehungsvermögen. — Weiter wurden Verss. mit Cupri- u. Platosalzen des akt. N-Methylalanins angestellt, mit Rücksicht auf die Frage, ob auch bei Salzen 2-wertiger Metalle extrem hohe Molrotationen auftreten können, die auf eine mit

dem Metallatom zusammenhängende Mol.-Asymmetrie schließen lassen. Über die Frage, ob den Komplexen vierzähliger Metalle u. damit auch deren Innerkomplexen plane oder tetraedr. Konfiguration zukommt vgl. das Original. Von dem Cuprisalz des d,l-N-Methylalanins konnte ein Isomeres nicht erhalten werden; auch das Cu-Salz des d-N-Methylalanins existiert nur in einer Form. Die Cuprisalze des N-Methylalanins drehen in entgegengesetzter Richtung wie die freien Säuren. Beim d-Alanin ist ein derartiger Vorzeichenwechsel für die Drehung von Säure u. Cuprisalz nicht beobachtet; aus d-Alanin hergestelltes Cu-Salz hatte $[\alpha]_{\rm blau} = +12,48^{\circ}$. — Der auffällige Einfluß des NH $_3$ auf die Drehwerte der Cuprisalze (vgl. Verss.) hängt mit der Bldg. neuer dissoziierter Komplexe in der Lsg. zusammen. Der Rotationswechsel beim Übergang des äußerst schwach drehenden N-Methylalanins in das Cuprisalz von beträchtlichem Rotationsvermögen kann mit der Betätigung eines zweiten Asymmetrieelementes, u. zwar des Cu-Atoms, in Beziehung stehen.

Versuche. Die opt.-akt. Formen des N-Methylalanins wurden aus opt.-akt. a-Brompropionsäure u. Methylamin, erstere Säure nach von Ramberg (Liebigs Ann. 349. 324 [1906]) mit einer kleinen Abänderung gewonnen. Die l-Säure hat Kp. 15 103-105°; Vff. kamen zu Säuren mit der Drehung +39° u. -41°. Die Einw. auf CH3NH2 erfolgte bei Eiskühlung; zwecks Spaltung des Methylamids wurde die Lsg. mit Bleihydroxyd verdampft, mit H₂S entbleit u. die Säure in ihr Cuprisalz verwandelt; die Trennung der akt. von der gebildeten Racemverb. erfolgt durch fraktionierte Krystallisation; die Löslichkeit der Racemverb. ist geringer als die akt. — Cu(C4H8O2N)2 $+2H_2O$, $[\alpha]_{blau} = +35,2^{\circ}$ (1,818 in 100 ccm W.); tief indigoblaue Krystalle; stark doppelbrechend, u. Mk. monoklin. Das Cu-Salz der d-Säure wurde in gleicher Weise isoliert; [α]_{blau} = -34,1° (der noch nicht völlig reinen Substanz). - Aus den Cuprisalzen wurde mit H₂S etc. die akt. Säure C₄H₉O₂N gewonnen: Nadeln, F. (wasserfrei) 274º (Zers. u. Sublimierung); die inakt. Säure hat F. 265º. — l-Säure (aus Cuprisalz $[\alpha]_{\text{blau}} = +35,2^{\circ}$, $[\alpha]_{\text{rot}} = -5,1^{\circ}$; $[\alpha]_{\text{gelb}} = -6,85^{\circ}$; $[\alpha]_{\text{griin}} = -7,84^{\circ}$ (1,039 g in 100 ccm). — d-Säure (aus Cuprisalz $[\alpha]_{\text{blau}} = -34,11^{\circ}$), $[\alpha]_{\text{gelb}} = +7,92^{\circ}$ (0,2652 g in 10 ccm W.). — Chlorhydrat der Linkssäure, $[\alpha]_{rot} = -6,25^{\circ}$; $[\alpha]_{gelb} = -11,3^{\circ}$; $[\alpha]_{grtin} = -13,2^{\circ}; \ [\alpha]_{blau} = -14,9^{\circ} \ (+4,1588 \ g \ in \ 100 \ ccm). - Na-Salz \ der \ Links$ säure, $[\alpha]_{\text{rot}} = -2.4^{\circ}$; $[\alpha]_{\text{gelb}} = -3.61^{\circ}$; $[\alpha]_{\text{grün}} = -4.3^{\circ}$; $[\alpha]_{\text{blau}} = -5.5^{\circ}$ (4.1588 g in 100 ccm). — Folgende Tabelle gibt die Beeinflussung der Drehung des Cuprisalzes des N-Methylalanins durch NH3 von variabler Konz. C wieder (0,909 g Cu-Salz in 100 ccm):

c 0 0,079 0,136 0,211 0,26 0,475 0,951 4,755 6,34 mol. $[\alpha]_{\text{blau}}$ +30,8° +13,2° -1,2° -2,2° -9,9° -16,5° -24,2° -18,4° -7,7° Ein analoger Vers. mit Kupfer-d-alanin ergab folgendes (0,4936 g in 100 ccm): c 0,475 0,950 4,755 6,34 mol.

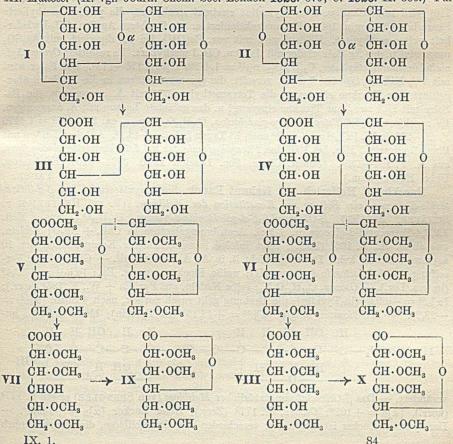
 $[\alpha]_{\text{blau}}$ +14,19° -24,31° -32,41° -12,15° -10,13°

≥ 2 Moll. akt. Säure geben mit 1 Mol. Kaliumplatinchlorür gelbliche Krystalle von K[PtCl₂, C₄H₈NO₂], Il. in W., wl. in A.; [α]_{rot} = −12,7°; [α]_{gelb} = −16,76° (1,96 g in 100 ccm W.); auch ein analoges Salz des d-Alanins ist leicht darstellbar. — Das n. zusammengesetzte Ni-Salz bildet blaue Krystalle, wl. in W. — 6 g Chlorhydrat des l-Alanins lieferten 4,5 g Gemisch von rotem u. violettem Kobalti-l-alanin, aus dem 1,7 g rotes u. 1,5 g violettes Salz rein isoliert wurden. Die neuen Isomeren stimmten mit denen aus d-Alanin vollständig überein. — Co(C₃H₆O₂N)₃; die Molrotation [M] (= M·[α]/100) betrug (0,626 g in 100 ccm 50°/₀ig. H₂SO₄) [M]_{rot} = +475° für rotes, [M]_{rot} = −1315° für violettes Salz. Die Werte der Kobaltisalze des d-Alanins sind entsprechend —480 u. +1330°. — Für den äußerst gesätt. Charakter dieser Salze spricht u. a. die Tatsache, daß die Rotationen der Lsgg. in 50°/₀ig. H₂SO₄, W. u. in 10°/₀ig. NH₃ nur unwesentlich verschieden sind. — Die Beobachtungen der Rotationen für rotes, grünes u. blaues Licht wurden aus Mangel an einem lichtstarken Monochromator

mit Hilfe der Landoltschen Filter vorgenommen; die opt. Schwerpunkte sind etwa 0,666; 0,533 u. 0,448 μ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59.** 2712—19. 1926. Münster, Univ.)

P. A. Levene und Harry Sobotka, Deaminierung von 3-Aminohexosen. die Kenntnis der Struktur u. der Konfigurationsbeziehungen des Epiglucosamins von E. FISCHER, BERGMANN u. SCHOTTE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53, 509; C. 1920. I. 818) u. der 3-Aminohexose von Freudenberg, Burkhart u. Braun (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 714; C. 1926. II. 16) war die Kenntnis der Osazone der zugehörigen Desaminozucker erwünscht. Der schwierigen Zugänglichkeit halber wurde nur das Epigencosamin untersucht. In dem erhaltenen Osazon liegt wahrscheinlich 3,6-Anhydroallosazon vor. — 2 g Epiglucosaminacetat werden mit 50 ccm 20/0ig. HCl 2 Stdn. gekocht, bei 0° mit Silbernitrit u. HCl versetzt, vom Ag-Überschuß befreit, neutralisiert, auf 100 ccm eingeengt u. mit 1,5 g Phenylhydrazin in Eg. versetzt; das Filtrat vom Osazonnd. erneut mit 1 g Phenylhydrazin behandelt, beide Anteile aus W. + etwas Pyridin umkrystallisiert. Osazon C₁₈H₂₀O₃N₄, hellgelbe mkr. Rosetten aus verd. A.; F. 160°; Zers. 185-190°. Aus Pyridin u. W. krystallisiert: $[\alpha]_D^{20} = -44^\circ$ (Anfangswert), bzw. -8° (Endwert), aus verd. A. $[\alpha]_D^{20} = -24^\circ$ (Anfangswert), bzw. —8° (Endwert) (in Methanollsg.). (Journ. Biol. Chem. 71. 181 bis 185. 1926. New York, Rockefeller Inst.)

Walter Norman Haworth und Stanley Peat, Die Konstitution der Disaccharide. XI. Maltose. (X. vgl. Journ. Chem. Soc. London 1926. 876; C. 1926. II. 386.) Für



die Maltose kommen Formel I u. II in Betracht. Die Oxydation der Maltose mit Br-W. liefert Maltobionsäure (III oder IV), welche als Ca-Salz mit Alkali u. Dimethylsulfat methyliert, ins Ag-Salz übergeführt u. mit Ag₂O u. CH₃J weiter methyliert, Octamethylmaltobionsäuremethylester (V oder VI) gibt. Hieraus entsteht bei der Verseifung mit verd. Mineralsäuren unter Sprengung der Biosebindung eine Tetramethylgluconsäure (VII oder VIII) neben krystallin. Tetramethylglucose. Durch Erwärmen gibt die Gluconsäure das entsprechende Tetramethylglucolacton (IX oder X). Unterss. der Verseifungsgeschwindigkeit sprechen für das Vorliegen des 2,3,5,6-Tetramethyl-γ-glucolactons (IX). Die Identifizierung gelingt ferner über das Phenylhydrazid der 2,3,5,6-Tetramethyl-

gluconsäure. Hieraus folgt für die Maltobionsäure Formel III u. für die Maltose dementsprechend I (Voraussetzung ist, daß während der Methylierung u. Oxydation keine Verschiebung der O-Brücke stattfindet.) Auffallend ist, daß ZEMPLÉN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1254; C. 1926. II. 556) auf Grund seiner Unterss. für die Cellobiose eine vollkommen analoge For-

mel XI aufgestellt hat, woraus folgen würde, daß Cellobiose u. Maltose sich nur in stereochem. Sinne voneinander unterscheiden.

Versuche. Ca-Maltobionat (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 989; C. 1918.II. 710) wird mit Alkali u. Dimethylsulfat zweimal methyliert, die partiell methylierte Säure bei 0,03 mm u. 160—170° ausfraktioniert u. mit feuchtem Ag_2O u. CH_3J wiederholt weiter methyliert. Hierauf wird mit wss. $Ba(OH)_2$ bei 40° digeriert, mit Ag_2SO_4 umgesetzt u. das Ag-Salz wieder mit Ag_2O u. CH_3J methyliert. Es resultiert Octamethylmaltobionsäuremethylester, $C_{21}H_{40}O_{12}$, $n_D^{14}=1,4620$, $Kp_{\cdot 0,05}$ 170—173°. Der Ester wird mit 7°/0 HCl bei 80—90° 7 Stdn. verseift, die gesamten Säuren in die Ba-Salze übergeführt, zur Trockne eingeengt, die Tetramethylglucose mit Ä. ausgezogen, die Ba-Salze mit HCl zers., zur Trockne eingeengt u. das gebildete Lacton mit Ä. ausgezogen. Es resultiert 2,3,5,6-Tetramethyl-γ-glucolacton, $C_{10}H_{18}O_6$, $Kp_{\cdot 0,02}$ ca. 90°, $n_D^{20}=1,4470$ F. 26—27°, in W. $[\alpha]_D^{14}=+60,2°$ nach 13 Tagen $[\alpha]_D=+43,1°$. Aus dem Lacton mit Phenylhydrazin 5 Min. bei 100° das Phenylhydrazid der 2,3,5,6-Tetramethylgluconsäure, aus Ä. F. 134—136°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3094—3101. Edgbaston, Univ. Birmingham.)

Burckhardt Helferich und Helmut Rauch, Zuckersynthesen. VI. 6-β-d-Galaktosido-d-glucose, ein Beitrag zur Konstitution der Melibiose. (V. vgl. Helferich u. Schäfer, S. 1150.) β-Oktacetyl-6-β-d-galaktosido-d-glucose, $C_{28}H_{38}O_{19}$, aus 2 Moll. 1,2,3,4-Tetracetyl-d-glucose u. 1 Mol. Acetobromgalactose in Chlf. + Ag_2O ; Nadeln, aus absol. A., F. 166° (korr.); zeigt infolge intramolekularer Kompensation der 10 asymm. C-Atome keine Drehung; nicht ll. in A., Ä., sll. in Chlf. — Gibt bei der Verseifung 6-β-d-Galactosido-d-glucose (II); weiße Flocken, aus w. Eg.; $[\alpha]_D^{18} = +36,4^\circ$ (in wss. Lsg.). — Osazon, $C_{24}H_{32}O_9N_4$; gelbe Nadeln, aus Pyridin + W., F. 185° (korr.); $[\alpha]_D^{21} = -69,6^\circ$ (in Pyridin); die Drehung geht rasch zurück, nach 4 Stdn. $[\alpha]_D^{21} = -23,9^\circ$. — Melibiosazon zeigte $[\alpha]_D^{21} = +43,15^\circ$ (in Pyridin); bleibt 5 Stdn. un-

verändert. — Das β -Octacetat von natürlicher Melibiose (von Spengler) zeigte F. 177° (korr.), $[\alpha]_D = +102^\circ$; Osazon, F. 177° (Zers.); freier Zucker $[\alpha]_D = +143,0^\circ$. — Der synthet. Zucker ist also sicher verschieden von der Melibiose, die wahrscheinlich

eine andere als die bisher angenommene Konst. besitzen muß, indem ein anderes als das 6-Hydroxyl der Glucose an der Disaccharidbindung beteiligt ist. (Ber. Dtsch.Chem. Ges. 59. 2655—57. 1926. Greifswald, Univ.)

BUSCH.

Alexander Hynd und Marjorie Giffen Mac Farlane, Untersuchungen über die Wechselwirkung von Aminoverbindungen und Kohlenhydraten. III. Die Wirkung von salpetriger Säure auf einige stickstoffhaltige Zuckerderivate und verwandte Verbindungen. (II. vgl. Hynd, Biochemical Journ. 20. 205; C. 1926. I. 2791.) Es wurde die N₂-Abspaltung durch HNO₂ aus verschiedenen Aminoverbb., die daraufhin in 3 Gruppen eingeteilt werden, untersucht: 1. unter anderen Glycin u. Glucosimin, die schnell mit HNO₂ reagieren, 2. Harnstoff, Glucoseureid, Glucosamin u. Kreatinin, die nur in Ggw. von organ. Säuren, wie Essigsäure reagieren, 3. Urethan, Guanidin u. Kreatin, die nur in Ggw. von HCl oder H₂SO₄ reagieren. Auf Grund der aus diesem Verh. gegenüber

HNO₂ gezogenen Schlußfolgerungen halten Vff. folgende Strukturformeln für die wahrscheinlichsten: für Harnstoff I, für Guanidin, das als starke Base hydrolyt. gespaltene Carbonat- u. Nitritverbb. zu bilden vermag, II; für Kreatin III, die bei höherer [H'] (ähnlich wie Guanidin) in IV tautomerisiert; für Kreatinin V. Für Glucosimin wird wegen seiner leichten Zersetzlichkeit die Formel VI mit einer freien Aminogruppe angenommen, für Glucosamin wegen seiner schweren Zersetzlichkeit die Betainform VII, die jedoch in mineralsaurer Lsg. in die offene Aminoform übergeht. Für das Glucoseureid sind nur Formen mit Ringstruktur des Harnstoffs möglich, von denen 3 diskutiert werden. Trotz der schweren Zersetzlichkeit des Glucoseureids mit HNO₂ konnte kein Zwischenprod. gefaßt werden. — Glucoseureid-Harnstoff scheint eine einfache Additionsverb. zu sein. Lactoseureid reagiert wie Glucoseureid. Glucosamin-Harnstoff spaltet mit HNO₂ keinen N₂ ab. (Biochemical Journ. 20. 1264—72. 1926. Dep. of Physiol., Univ. of St. Andrews.)

A. Haller und R. Cornubert, Beitrag zur Kenntnis der Alkylcyclopentanone und Alkylcyclohexanone. II. Alkylierung des α-Methylcyclopentanons. (I. vgl. S. 893.) Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1924. II. 1580. 1925. II. 2142. Bzgl. der Methylierung des α-Methylcyclopentanons u. der Zus. des erhaltenen Dimethylcyclopentanons ist nichts nachzutragen. — Weitere Methylierung des letzteren mit NH₂Na u. CH₃J ergab ein Prod. vom Kp.₇₅₄ 151—152° (korr.), D.²⁰₄ 0,8781, np²⁰ = 1,4306, dessen Analyse zwar gut auf ein Trimethylcyclopentanon, C₈H₁₄O, stimmt. Die Unters. mit Benzaldehyd + HCl hat jedoch gezeigt, daß es auch Di- u. Tetramethylcyclopentanon enthält. — Wird dieses Gemisch nochmals in sd. Ä. methyliert, so entsteht annähernd reines Tetramethylcyclopentanon, C₉H₁₆O, Kp.₇₇₀ 155—156° (korr.), D.²⁰₄ 0,8653, np²⁰ = 1,4288, campherartig riechend, ziemlich flüchtig. — Mit NH₂Na u. C₂H₅J lieferte α-Methylcyclopentanon nur wenig eines Gemisches von Mono- u. Di-

äthylmethylcyclopentanon; hauptsächlich entstehen Kondensationsprodd. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1724—32. 1926.) LINDENBAUM.

Heinrich Rheinboldt und Martin Dewald, Über ein krystallisiertes blaues Pseudonitrol. Entgegen der allgemein feststehenden, experimentell bewiesenen Tatsache, daß unter den Pseudonitrolen die farblosen, festen Verbb. bimolekular, die blauen, gelösten monomolekular sind (vgl. O. PILOTY u. A. STOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3094. 3100 [1902]), berichten Vff. von dem 1,3-Diphenylpropylpseudonitrol, C₆H₅· CH₂·C(NO)(NO₂)·CH₂·C₆H₅ (I), als einem blauen, krystallisierten, monomolekularen Körper, der nach 2 verschiedenen Verff. dargestellt werden kann. Die blauen Krystalle dieses Pseudonitrols behalten ihre Farbe auch bei tiefer Temp. Am Licht oder durch Oxydationsmittel gehen sie in die farblose Dinitroverb, C₆H₅·CH₂·C(NO₂)₂·CH₂·C₆H₅ (II) über.

Versuche. 1,3-Diphenylpropylpseudonitrol, C₁₅H₁₄O₃N₂ (I), 1. aus in Ä. gel. Dibenzylketoxim u. Äthylnitrit + HNO₃. 2. aus der äth. Lsg. des Dibenzylketoxims u. N₂O₄. Aus Ä. + A. blaue Krystalle vom F. 88°, Zers., ll. in Ä., Chlf., Bzl., zwl. in Eg., unl. in W. In Bzl. von +10° monomolekular l. Bei —10° in fl. HCN mit tiefblauer Farbe l. Dibenzyldinitromethan, C₁₅H₁₄O₄N₂ (II), 1. aus der Ä.-Lsg. von I beim Belichten. 2. Bei der Oxydation von I in Eg.-Lsg. mit HNO₃. Aus A. Krystalle, die bei 132° schmelzen. Ll. in Chlf., zwl. in Ä., Eg., u. Bzl., unl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 249—51. Bonn, Univ.)

R. F. Hunter und C. Soyka, Über den Schmelzpunkt des reinen symm. p-Bromphenyl-n-hexylthioharnstoffs. Der von Vff. (S. 751) angegebene F. 189° ist unrichtig. Die Verb. bildet Platten aus 50°/0 ig. A., F. 106°. (Chem. News 134. 13. London, Imp. Coll.)

W. Brydowna, Über die Einwirkung von Wolframhexachlorid auf Phenylmagnesiumjodid. Äth. Lsg. von C_6H_5MgJ (aus 1,8 g Mg) mit 5 g WCl_63 Stdn. gekocht, mit verd. HCl zerlegt. Erhalten: 4 g Benzol u. 6 g Diphenyl. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1771. 1926. Posen, Univ.)

Alfred Pollard und Robert Robinson, Die behauptete Nitrierung des S-Methylthioguajacols. Eine Kritik. Holmes, Ingold u. Ingold (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1684; C. 1926. II. 2420) haben bei der Nitrierung des S-Methylthioguajacols mit HNO3 in Acetanhydrid eine Verb. CH3·S·C₆H3(OCH3)NO2 erhalten, welche mit k. rauchender HNO3 eine Verb. vom F. 144—145° gab, die von ihnen als 6-Nitro-2-methoxyphenylmethylsulfon angesprochen wurde. Vff. finden nunmehr, daß die genannte Verb. tatsächlich ein Sulfoxyd ist u. mit Permanganat zum 5-Nitro-2-methoxyphenylmethylsulfon vom F. 149—150° oxydiert werden kann. Zu erwägen ist hierbei die Möglichkeit, daß die Oxydation der Nitrierung vorangeht, daß also tatsächlich 2-Methoxyphenylmethylsulfoxyd nitriert wird, wobei dann der Substituent, wie zu erwarten, in p-Stellung zum Methoxyl eintritt. In der Tat läßt sich unter geeigneten Bedingungen das Sulfoxyd fassen (s. u.).

Versuche. Die Behandlung des S-Methylthioguajacols unter den Bedingungen der "Mononitrierung" von Holmes, Ingold u. Ingold (l. c.) liefert 2-Methoxyphenylmethylsulfoxyd, C₈H₁₀O₂S, aus PAe. F. 44°. Mit k. rauchender HNO₃ entsteht aus S-Methylthioguajacol 5-Nitro-2-methoxyphenylmethylsulfoxyd, C₈H₉O₄S, aus Methylalkohol F. 144—145°. Mit Permanganat hieraus das Sulfon u. weiter durch alkal. Verseifung 5-Nitro-2-oxyphenylmethylsulfon, C₇H₇O₅S, aus W. F. 167°, mit Br ein Bromderiv., F. 173°, mit h. konz. HNO₃ 3,5-Dinitro-2-oxyphenylmethylsulfon, C₇H₆O₇N₂S (im Original irrtümlich C₇H₆O₆N₂S), aus W. oder A. F. 166°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3090—92. Manchester, Univ.)

Christopher Kelk Ingold und Edith Hilda Ingold, Die Einwirkung von Salpetersäure auf S-Methylthioguajacol. Eine Berichtigung. (Vgl. vorst. Ref., sowie Holmes, Ingold u. Ingold, Journ. Chem. Soc. London 1926. 1684; C. 1926. II. 2420.) Der

Aufsatz deckt sich inhaltlich mit dem vorhergehenden Referat. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3093—94. Leeds, Univ.) TAUBE.

Ramart-Lucas und Amagat, Molekulare Umlagerungen. Darstellung und Dehydratisierung einiger α-Alkyl-α-phenyläthanole. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1342; C. 1926. II. 570, u. frühere Arbeiten.) Es war früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 899; C. 1925. I. 222) gezeigt worden, daß α,α-Diaryläthanole nur nach Schema I. dehydratisiert werden. Bzgl. der α,α-Dialkyläthanole ist nur bekannt, daß Isobutylalkohol nach Schema II. ein Gemisch von 1 Teil symm. u. 2 Teilen unsymm. KW-stoff (n. Prod.) liefert (KONOWALOW, Bull. Soc. Chim. de France [2] 34. 333 [1880]). Vff. haben daraufhin die Dehydratisierung einiger α-Alkyl-α-phenyläthanole untersucht. Dieselbe verläuft nach Schema III., d. h. analog II., aber hier herrscht der

I.
$$Ar > CH \cdot CH_2 \cdot OH \longrightarrow Ar \cdot CH : CH \cdot Ar'$$

$$\begin{array}{c} \text{I.} \quad \underset{\text{Ar'}}{\text{Ar}} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \longrightarrow \text{Ar} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{Ar'} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_5 \\$$

symm, KW-stoff bei weitem vor. - Die Dehydratisierung wurde durch Erhitzen in Ggw. von Infusorienerde bewirkt, die KW-stoffe durch ihre Oxydationsprodd. oder Dibromide identifiziert. — 2-Phenylpropanol-(1), CH₃·CH(C₆H₅)·CH₂·OH. Durch Red. des zugehörigen Säureamids mit Na u. A. Kp., 112°. — Äthylphenylacetamid, C₂H₅·CH(C₆H₅)·CO·NH₂. Aus dem Nitril mit 85% ig. H₂SO₄. F. 84—85%, Kp.₁₆ 185%.— 2-Phenylbutanol-(1), C₂H₅·CH(C₆H₅)·CH₂·OH. Aus vorigem. Kp.₁₅ 120—121°. — Nebenprod.: 2-Phenyl-1-aminobutan, C2H5·CH(C6H5)·CH2·NH2, Kp.13 1100. Hydrochlorid, F. 156°. — Phenylisopropylacetamid, (CH3)2CH·CH(C6H5)·CO·NH2. Aus dem Nitril. F. 110°. — 2-Phenyl-3-methylbutanol-(1), (CH₃)₂CH·CH(C₆H₅)·CH₂·OH. Aus vorigem. Kp., 130°. — Nebenprod.: 2-Phenyl-3-methyl-1-aminobutan, (CH₃)₂CH· CH(C₆H₅)·CH₂·NH₂. Hydrochlorid, F. 128°. — 2,3-Diphenylpropanol-(1), C₆H₅·CH₂· CH(C₆H₅)·CH₂·OH. Aus dem Amid. (C. r. d. l'Acad. des sciences 184. 30—32.)

Leo F. Iljin, Über die Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure. II. Mitt. (I. vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 451; C. 1911. I. 74.) Arsensäure wird mit Gallussäure in Ggw. von Methylalkohol in Rk. gebracht zwecks Darst. des Trigalloylarsensäuremethylesters u. Erforschung seiner Struktur; es konnte festgestellt werden, daß der Eintritt der Arsensäure in das Mol. der Gallussäure in m-Stellung erfolgt. — Trigalloylarsensäuremethylester, (C8H7O5)3AsO; 6-std. Erwärmen von Gallussäure, Arsensäure u. Methylalkohol (D. 0,796), Abdest. des Methylalkohol, Lösen des Rückstandes in W., Zugabe von Aceton u. festes NaCl; die spezif. schwerere Lsg. wird konzentriert, in Methylalkohol gel. u. mit Ä. gefällt: amorphe Modifikation; aus der Mutterlauge: Prismen. Die spezif. leichtere Lsg. scheidet Gallussäuremethyläther, CgHgO5, in fadenförmigen Krystallen ab; auch durch Zers. der As-Verb. mit H2S erhältlich, aus W. prismat. Krystalle, F. 195-196°. - Methylierungsprod. des Trigalloylarsensäuremethylesters, [C7H2O5(CH3)3]3AsO; Methylierung der amorphen Modifikation mit Dimethylsulfat, aus Essigester. Durch H2S zersetzt zu einer Verb. (CH3)3C7H3O5, aus W., F. 83-84°. - Trigalloylarsensäure, (C, H, O,), AsO; durch Verseifung des Esters; aus A. + Essigester + Bzl. dünne prismat. Nadeln. (Journ. f. prakt. Ch. W. WOLFF. [2] 115. 1—6.)

William Hobson Mills und Reginald Arthur Gotts, Optische Aktivität, beruhend auf koordiniertem Beryllium, Kupfer und Zink. LOWRY u. BURGESS (Journ. Chem. Soc. London 125. 2081; C. 1925. I. 59) haben gezeigt, daß Berylliumbenzoylcampher in Bzl. oder Chlf. Mutoration zeigt u. angenommen, daß diese auf das allmähliche Verschwinden von, an das Beryllium gebundener opt. Aktivität zurückzuführen ist. Vff. gelang es nun aus der, an u. für sich inakt. Benzoylbrenztraubensäure (I) das komplexe Berylliumderiv. II (die Bindungen in den sechsgliedrigen Ringen sind

absichtlich nicht als Doppelbindungen angegeben, um ihren Charakter offen zu lassen) herzustellen, welches als wasserfreies Brucinsalz in 1/2 Std. in Chlf. eine Mutarotation von $[\alpha]_{5461} = +25,0^{\circ} \longrightarrow +5,0^{\circ}$ zeigte. In A. konnte unter besonderen Vorsichtsmaßregeln eine Mutarotation in 3 Stdn. von $[\alpha]_{5461} = +39.9^{\circ} \longrightarrow +13.1^{\circ}$ beobachtet werden. Fraktionierung des Brucinsalzes aus verd. A. gab somit ein rechtsdrehendes Salz, dessen Aktivität sich bis zu einem Grenzwert verringert, d. h., es lag der d-Berylliumkomplex vor. Andererseits ließ sich ein Salz herstellen, welches seine Aktivität vergrößerte, somit dem l-Berylliumkomplex entsprach, $[\alpha]_{5461} = -11,8^{\circ} \longrightarrow +5,2^{\circ}$. Es gelang den Vff. ferner aus Lsgg. des Brucinsalzes in A. mit Dimethylammoniumhydrochlorid das Dimethylammoniumsalz herzustellen, welches Rechtsdrehung zeigte u. zwar in $\frac{1}{4}$ Stde. $\alpha_{5461} = +1,13^{\circ} \longrightarrow 0,0^{\circ}$. Analog zeigte das l-Salz $\alpha_{5461} = -0,63^{\circ}$ -0.06° . Aus den Verss. folgt, daß die Berylliumverbb. der β -Diketone keine einfachen Salze der Enolform, sondern wie II zeigt, aufgebaut sind. Die opt. Aktivität entsteht in der Weise, daß die beiden Flächen der Ringe sich im Raume schneiden (bzgl. der Zeichnungen muß auf das Original verwiesen werden). Es gelang ferner noch am Kupferderiv. der Strychninbenzoylbrenztraubensäure u. dem Zinkderiv. der Brucinbenzoylbrenztraubensäure Mutarotation in chloroform. Lsg. nachzuweisen.

I
$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$$
 II $CH < \begin{array}{c} C(COOH) - O \\ C(C_6H_5) - O \end{array} > Be < \begin{array}{c} O - C(COOH) \\ O - C(C_6H_5) \end{array} > CH$

Versuche. Aus benzoylbrenztraubensaurem Na mit bas. Be-Carbonat berylliobenzoylbrenztraubensaures Na, C20H12O8Na2Be, aus W., verd. A. oder Aceton Nadeln mit 1 H₂O. Aus benzoylbrenztraubensaurem Brucin u. Be-Carbonat d-berylliobenzoylbrenztraubensaures Brucin, C₆₆H₆₆O₁₆N₄Be, aus 80% A. gelbliche Nadeln mit 8·H₂O, F. wasserfrei 212-215° (Zers.). Das Salz gibt in absol. Chlf. 2 Stdn. aufbewahrt, auf —5º abgekühlt u. mit Ä. fraktioniert gefällt l-berylliobenzoylbrenztraubensaures Brucin. Aus einer alkoh. Lsg. des d-Salzes mit Dimethylammoniumhydrochlorid das Dimethylammoniumsalz der Berylliobenzoylbrenztraubensäure, C24H28O8N2Be, Prismen vom F. 95—96°, W. zers. unter Bldg. von Acetophenon. Aus benzoylbrenztraubensaurem Strychnin u. Cu-Acetat cupribenzoylbrenztraubensaures Strychnin, Ca2H58O12N4Cu, aus verd. A. oder Aceton mit einer Spur Eg. dunkelgrüne Prismen mit 4·H₂O, F. 97—98°; Mutarotation des wasserfreien Salzes in Chlf. in 30 Min. $[\alpha]^{20}_{5461} = +27,60 \longrightarrow +4,20$. Analog aus benzoylbrenztraubensaurem Brucin u. bas. Zinkcarbonat zinkbenzoylbrenztraubensaures Brucin, C₆₆H₆₆O₁₆N₄Zn, aus A. mit wenig Eg. Nadeln vom F. 185°; Mutarotation des wasserfreien Salzes in trockenem Chlf. in 15 Min. $[\alpha]^{20}_{5461} = +20,1^{\circ}$ +4,0°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3121—31. Cambridge, Univ.)

Charles Dufraisse und Alfred Gillet, Stereochemische Untersuchungen in der Benzalacetophenonreihe. Äthylenisomerie und Polymorphie: Benzalacetophenon, β -Oxyund β -Alkoxybenzalacetophenone. Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. S. 271. Nachzutragen ist: Vff. nehmen bei 2 Formen α u. β einer Verb. Polymorphie an, wenn aus einer übersätt. Lsg. von α durch Impfen mit einem Krystall von β die Verb. sofort in der β -Form abgeschieden wird u. umgekehrt. Anderenfalls liegt Isomerie vor. — In theoret. Hinsicht wird besonders die Frage aufgeworfen, ob 2 als isomer erkannte Äthylenverbb. gleicher Struktur stets als cis-trans-Formen angesprochen werden dürfen. Besondere Schwierigkeiten bereiten hier gewisse Grenzfälle, z. B. verschiedene Nitrostilbenderivv. (Pfeiffer, Journ. f. prakt. Ch. [2] 109. 191; C. 1925. I. 1866), die Dijodbenzalacetophenone (DUFRAISSE, C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1262; C. 1920. III. 189) usw. Trotzdem sind Vff. der Ansicht, daß Polymorphie u. Isomerie 2 wohl voneinander verschiedene Gebiete darstellen, selbst wenn es sich bewahrheiten sollte, daß auch Polymerie eine gewisse Art von Isomerie ist (vgl. dazu GILLET, Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 377; C. 1924. II. 1790). Vff. nehmen daher in allen Fällen, wo sie Isomerie festgestellt haben, eine solche stereochem. Natur an. Eine bestimmte Beziehung zwischen Polymorphie u. Äthylenisomerie besteht darin, daß

das eine Isomere immer leichter als das andere in multiplen Formen auftritt, was jedenfalls mit der Konfiguration zusammenhängt. — Das prakt. Verf. für die Darst. der labilen Formen wird ausführlich beschrieben. — Die neue Form A des β-Methoxybenzalacetophenons wurde durch langsames Verdunsten der alkoh. Lsg. des Rohprod. erhalten, wobei sich 2 Arten von Krystallen ausscheiden, die durch Auslesen getrennt werden können. Hier liegt der seltene Fall vor, daß das höher schm. Isomere das labile ist. Daß es sich um Stereoisomere handelt, zeigen folgende Rkk.: Beide werden zu Dibenzoylmethan hydrolysiert u. geben dasselbe Dibromid. A geht in alkoh. Lsg. langsam im Dunkeln, schnell im Sonnenlicht, ferner durch Erhitzen u. besonders leicht in Ggw. von etwas HCl in B über. Ebenso läßt sich B, aber weniger leicht, in A überführen. Die polymorphe Form von A wurde durch asept. freiwillige Impfung der alkoh. Lsg. erhalten. — In den beiden Formen des β-Äthoxybenzalacetophenons liegt einer der oben erwähnten Grenzfälle von Polymorphie vor. Das Stereoisomere wurde bisher nicht aufgefunden. — Besonders deutlich ist die Polymorphieerscheinung beim β -Oxybenzalacetophenon. Eine Form von F. 81°, die von mehreren Autoren angegeben wird, haben Vff. nicht beobachtet. (Ann. de Chimie [10] 6. 295-312. 1926. Paris, Coll. de France.) LINDENBAUM.

George Armand Robert Kon und John Henry Nutland, Die Chemie des Dreikohlenstoffsystems. X. Die Beweglichkeit einiger cyclischer Ketone. (IX. vgl. S. 728.) Untersucht wurden Cyclohexenylcyclohexanon (I), Cyclopentylidencyclopentanon (II), Isopropylidencyclopentanon (III), Campherphoron (IV), Pulegon (V) u. Isopulegon (VI). Sämtliche Ketone können sowohl in der a, \beta-Form reagieren, indem sie sich mit Na-Cyanessigester kondensieren, wie auch in der β , γ -Phase, indem sich die Na-Verbb. am α -C-Atom alkylieren lassen. Auffallend ist, daß I im allgemeinen in der β , γ -Struktur vorliegt, II hingegen in der α, β -Form stabil ist. III u. IV geben leicht Alkylderivv., indem die Doppelbindung in die β, γ-Stellung verschoben wird u. eine CH2: C(CH3) CR<-Gruppe entsteht. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 1926. 1574; C. 1926. II. 1532.) V u. VI lassen sich beide methylieren u. geben ein u. dasselbe Keton VII, welches sich von VI ableitet. Das entsprechende Na-Deriv, ist somit von keinem der beiden Enole des Typs VIII (vgl. GRIGNARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 422; C. 1926. I. 2466) abgeleitet, da sonst die Methylgruppe in 6-Stellung eintreten u. zwei verschiedene Ketone bilden würde. Rechtsdrehendes Pulegon u. rechts- oder linksdrehendes Isopulegon geben beide dasselbe stark linksdrehende Methyl- oder Äthylderiv. Ebenso kondensieren sich V u. VI mit Cyanessigester zum selben Kondensationsprod., d. h. obwohl sie voneinander verschieden sind u. verschiedene Derivv. liefern, sind sie bei Ggw. eines Reagens wie NaOC₂H₅ ineinander umwandelbar. Die Semicarbazone von I u. II treten in zwei, vielleicht durch die Lage der Doppelbindung unterschiedenen Formen auf. Die aus den reinen Semicarbazonen regenerierten Ketone geben mit Semicarbazid erneut ein Gemisch derselben.

Versuche. 2-∆'-Cyclohexenylcyclohexanon (I). (WALLACH, Ber. Dtsch. Chem.

Ges. 40. 70 [1907]) gibt mit Semicarbazid ein Semicarbazon, C13H21ON3, aus Essigester, F. 200-2010 u. ein Semicarbazon, aus Bzl. F. 1720. Das Keton gibt mit Ozon in W. oxydiert lediglich Adipinsäure. Die Methylierung mit "molekularem" Na u. CH₃J in Ä. führt zu 2-Methyl-2-∆'-cyclohexenylcyclohexanon, Kp. 150°, D. 49,4 0,98804, np. 19,4 = 1,50320, Semicarbazon, C14H23ON3, aus A. F. 2040. Die Kondensation mit Cyanessigester u. Na in Bzl. gibt ein Cyanlacton des Typs X, C15H19O2N, aus Bzl.-PAe. F. 1120, mit konz. H₂SO₄ hieraus das Imid, C₁₄H₂₁ON, aus Bzl. F. 166°. 2-Cyclopentylidencyclopentanon (II). (WALLACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2963 [1896]) gibt mit Semicarbazid ein Semicarbazon, C11H17ON3, aus Essigester F. 2230 u. ein Semicarbazon vom F. 207°. Die Oxydation mit Ozon liefert Cyclopentanon u. Glutarsäure. Die Äthylierung mit Na u. C₂H₅J in Bzl. führt zu 2-Åthyl-2,∆'-cyclopentenylcyclopentanon, Kp.₉₉ 140°, $D^{22,4}_{4}$ 0,983385, $n_{D}^{22,4} = 1,49756$, Semicarbazon, $C_{13}H_{21}ON_{3}$, aus A. F. 202°. Die wie oben ausgeführte Kondensation mit Cyanessigester liefert einen Cyanester des Typs IX, C₁₅H₂₁O₃N, Kp.₂₀ 164—165°, mit Baryt die freie Säure, C₁₂H₁₈O₃, aus Aceton-Bzl. F. 135°, Semicarbazon, C13H21O3N2, aus A. F. 1970. 2-Isopropylidencyclopentanon (III). (WAL-LACH, LIEBIGS Ann. 394. 362; C. 1913. I. 1277) gibt mit Semicarbazid nur ein Semicarbazon, aus Methylalkohol F. 217-218°. Die Oxydation mit Ozon liefert Aceton u. Glutarsäure. Die wie oben ausgeführte Äthylierung führt zu 2-Äthyl-2-isopropenylcyclopentanon, Kp. 20 97-980, D. 19,7 0,94132, np 19,7 = 1,47892, Semicarbazon, C11H19ON3, aus A. F. 199°. Die Oxydation mit Ozon liefert δ-Acetylheptansäure, Semicarbazon, C₁₀H₁₉O₂N₃, aus A. F. 141—142°. Mit Cyanessigester wie oben der Cyanester, C₁₃H₁₉ON, Kp.20 135°, freie Säure, C10H16O3, aus Aceton-PAe. F. 133°. Campherphoron (nach WALLACH u. COLLMANN, LIEBIGS Ann. 331. 320 [1904]) gibt mit Semicarbazid ein Semicarbazon F. 197-198°. Die Oxydation mit Ozon liefert Aceton u. α-Methylglutarsäure. Die wie oben ausgeführte Äthylierung führt zu 5-Methyl-2-äthyl-2-isopropenylcyclopentanon, $Kp_{.16}$ 95—96°, $D_{.}^{18,7}$ 0,91131, $n_{D}^{18,7} = 1,46533$, Semicarbazon, $C_{12}H_{21}ON_{3}$, aus A. F. 184°. Die Oxydation mit Ozon liefert δ-Acetyl-α-methylheptansäure, isoliert als Semicarbazon, C₁₁H₂₁O₃N₃, aus A. F. 147°. Die Kondensation mit Cyanessigester gibt einen Cyanester, welcher verseift die Säure C₁₁H₁₈O₃, aus Aceton-Bzl. F. 135° liefert. Pulegon liefert ein Semicarbazon, F. 1720, mit Ozon oxydiert entstehen Aceton u. β-Methyladipinsäure. Die wie oben ausgeführte Methylierung führt zu 2,5-Dimethyl-2-isopropenylcyclohexanon, (2-Methylisopulegon) (VII), Kp.19 1080, D.18,8, 0,92081, n_D^{18,8} = 1,47163, Semicarbazon, C₁₂H₂₁ON₃, aus A. F. 203-204^o. Die Oxydation mit Ozon liefert δ-Acetyl-β-methylheptansäure, isoliert als Semicarbazon, C11H21O3N3, aus verd. A. F. 166-168°. Die analog ausgeführte Äthylierung gibt 5-Methyl-2-äthyl-2-isopropenylcyclohexanon, Kp.₁₅ 110°, D.^{19,1} 0,90362, n_D^{19,1} = 1,46433, Semicarbazon, C₁₃H₂₃ON₃, F. 207—208°. Die Kondensation mit Cyanessigester führt zu der Verb. von Vorländer (Liebigs Ann. 345. 158 [1906]), F. 72°, mit H₂SO₄ hieraus das Imid, C₁₂H₁₉ON, aus A. F. 129°. Isopulegon verhält sich bei der Methylierung u. Kondensation mit Cyanessigester dem Pulegon vollkommen analog. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3101—11. London, Imp. Coll.) TAUBE.

J. Bredt und P. Pinten, Über die Chromsäureoxydation des Bornylchlorids zu p-Oxobornylchlorid. Bornylchlorid wird durch Chromsäure-Eg, zu p-Oxobornylchlorid (I) oxydiert; die Ggw. wasserentziehender Mittel, wie Acetanhydrid oder H₂SO₄-befördert die Heftigkeit der Rk., auch kann man unter diesen Umständen CrO₃ durch K₂Cr₂O₇ ersetzen. Dadurch, daß p-Oxobornylchlorid durch das Oxydans selbst stark angegriffen wird, beträgt die Ausbeute nur 10—30%. Das Chlorid wird mit Na-A. zu Epiborneol reduziert, dieses durch Oxydation in Epicampher überführt. — Eine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Japancampher u. Epicampher liegt darin, daß anscheinend alle Epiketone zum Nießen reizen; festgestellt wird diese Erscheinung beim p-Oxocamphenilon, p-Oxofenchon, p-Oxocampher, p-Oxobornylchlorid, p-Oxoborneol u. p-Oxobornylacetat.

Versuche. p-Oxobornylchlorid (I). Oxydation des Bornylchlorids unter verschiedenen Bedingungen (vgl. oben), z. B.: 50 g Bornylchlorid, 170 g Dichromat,

$$\begin{array}{c|c} \text{CO} \cdot \text{CH} & \text{CH}_2 \\ \text{I} & \text{C} : (\text{CH}_3)_2 & \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) & \text{CHCl} \end{array}$$

250-300 ccm Eg. werden langsam bei 60-70° unter Rühren mit 75-100 ccm konz. H₂SO₄ versetzt, nach I C:(CH₃)₂ Beendigung der Oxydation noch warm mit W.-Dampfdest. u. die zuletzt übergehenden, an Oxobornylchlorid reichsten Anteile in das Semicarbazon (C11H18ON3Cl;

aus W.; aus stark opt. aktivem Ausgangsmaterial: F. 2590 (Zers.), aus schwach 1-drehenden: F. 250—251°) übergeführt, das durch Behandeln mit W.-Dampf u. Bzl. von beigemengtem Bornylchlorid befreit wird; darauf wird mit HCl versetzt u. mit W.-Dampf dest. Aus wenig Pentan farnkrautartige geruchlose Krystalle, F. der aktiven u. fast racem. Verb. 158° (korr. 161°); $[\alpha]_{D^{25}} = +70,66°$ (aus Pinen $[\alpha]_{D^{21}} =$ 37,20° über Bornylchlorid $[\alpha]_D^{21} = +26,86°$; in alkoh. Lsgg.), höchster beobachteter Wert [α]p²² = +85,65°. — Epiborneol, C₁₀H₁₈O; durch wiederholte Red. des Chlorids mit Na-A., aus Pentan Nadeln, F. 181-182°, Kp.213°; daraus nach Bredt u. Perkin (Journ. f. prakt. Ch. [2] 89. 254 [1914) epiborneolkohlensaures Na u. epibornylxanthogensaures Na sowie das Phenylurethan, aus Pentan, F. 82°. — Epiborneolacetat, C₁₂H₂₀O₂, durch 2-std. Erhitzen von Epiborneol ($[\alpha]_D^{17} = +11,12^0$) mit Essigsäureanhydrid; Kp_{19} 114°, $D.^{14}$ 0,988, $[\alpha]p^{16} = +15,63°$; wird schwieriger als Bornylacetat verseift. — Epicampher; Oxydation des Epiborneols mit CrO₃-Eg.; aus Pentan, F. 174 bis 175° (korr. 178—179°), Kp. 212—213°, $\alpha_D = -14,35°$, -7,80° oder +23,40 je nach der opt. Aktivität des Ausgangsmaterials. Semicarbazon, C11H10ON2, aus Methylalkohol flache Nadeln, F. 236-237°. Oxim nach BREDT u. PERKIN (l. c.); flache Nadeln, F. 103°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 115. 45-55. Aachen, Techn. Hochsch.) W. W.

G. Austerweil und O. Petrovici, Einige Mitteilungen über die Hydratisierung des Nopinens. II. (I. vgl. Austerweil, Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 690; C. 1926. II. 197.) Um die Ausbeute an Bornylestern bei der Einw. organ. Säuren auf Nopinen zu bessern, wurde zunächst die Menge der Säure erhöht. Die Ausbeute an Bornylestern steigt allerdings, aber gleichzeitig auch die Bldg. von monocycl. Terpenen (Limonen). Dieser Übelstand konnte durch Verdünnung mit einem neutralen Lösungsm. ausgeschaltet werden. Bei Wahl einer geeigneten Säure u. Temp. ist die Ausbeute an Bornylestern so hoch wie ohne Verdünnung, während sich nur Spuren von Terpenen bilden. Das nicht umgesetzte Nopinen isomerisiert sich zu Pinen. Dieses u. die Bornylester entstehen aus Nopinen durch Anlagerung von 1 bzw. 2 Moll. Säure u. Wiederabspaltung von 1 Mol. derselben in anderer Richtung, das Limonen dagegen aus Pinen durch An- u. Abspaltung von 1 Mol. Säure. Letztere Rk. wird durch das Verdünnungsmittel unterdrückt. (Formelbilder im Original.)

Versuche. 1. Nopinen mit 1 Mol. Benzoesäure 30 Stdn. auf 125° erhitzt. Aufarbeitung vgl. Original. Ausbeute an Borneol 13,9%. Das erhaltene Terpengemisch zeigte eine Drehung von -43° 28′. - 2. Ebenso mit 2 Moll. Benzoesäure. Ausbeute an Borneol 20,5%. Terpengemisch zeigte -47° 10′. - 3. Mit 3 Moll. Benzoesäure. Ausbeute an Borneol 23,95%. Terpengemisch zeigte —51° 40′. — Um die Zus. der Terpengemische, besonders die Drehung des in ihnen enthaltenen Limonens, zu erfahren, wurde die Kurve aus der fraktionierten Dest. eines solchen Gemisches u. den Drehungen der einzelnen Fraktionen festgestellt. Es ergab sich, daß ein Gemisch von l-Pinen (Drehung -39° 40') u. l-Limonen (Drehung -78°) vorliegt. Nach dem Verf. von Biot ergibt sich nun die Zus. eines jeden derartigen Gemisches, wenn man dessen Drehung kennt. Z. B. enthalten die bei obigen 3 Verss. erhaltenen Terpengemische 10,5, 19,9 u. 33,5% Limonen. — Die graph. Darst. der Ausbeuten in Abhängigkeit von der angewandten Säuremenge ergibt für Limonen eine gerade Linie, für Borneol dagegen eine Kurve 2. Grades. Die Bldg, des Limonens entspricht einer monomolekularen, die des Borneols (über die Bornylester) einer bimolekularen Rk.,

letztere mit K= ca. 0,74. Die graph. Darst. zeigt ferner, daß die Bldg. des Limonens erst beginnt, wenn die Säuremenge 0,5 Mol. überschreitet, d. h. mit verd. Säuren sollte sich kein Limonen bilden. Der folgende Vers. hat dies bestätigt. — 275 g Nopinen, 500 g Benzoesäure (2 Moll.) u. 1000 cem Toluol 30 Stdn. auf 123° erhitzt. Ausbeute an Borneol 20,2°/ $_{0}$. Das Terpen-Toluolgemisch lieferte durch Fraktionierung ein fast reines Pinen (Drehung —38° 8'). — Die Bldg. von Pinen aus Nopinen mit verd. u. schwachen Säuren zeigt deutlich, daß die semicycl. Doppelbindung des Nopinens reaktionsfähiger ist als die Brückenbindung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1732 bis 1744. 1926. Comp. Landaise de la gemme et ses dérivés.)

Marcel Delépine und Charles Cachat, Über die flüssigen Hydrochloride des Pinens. Das sogen. fl. Pinenhydrochlorid ist nach den zahlreichen bisherigen Unterss. (Übersicht im Original) kein einheitliches Prod. Um vielleicht zu einem solchen zu gelangen, sind Vff. von reinstem Aleppopinen ($[\alpha]_D = +41,8^{\circ}$) ausgegangen. — 1. Einw. von HCl in der Kälte. 4,5 kg unter Eiskühlung mit HCl behandelt. Temp. anfangs 8-10°, nach Beginn der Krystallisation 45-50°. Aufnahme von 1070 statt 1207 g HCl. Nach Abkühlung erhalten 3490 g festes Hydrochlorid von [α]_D = +31,6° (in Chlf.). Das fl. Prod. (Drehung ca. 40°) wurde unter 15 mm von 5 zu 5° in zahlreiche Fraktionen zwischen 58 u. 1150 aufgeteilt. Die Fraktionen 90-1000 lieferten noch 646 g festes Hydrochlorid. Hauptfraktionen: 58-60°, 70-75°, 100-105°, 105-110°. Fraktionen 58-70°: Gemische von Pinen u. Limonen. - Fraktion 70-75°: wesentlich d-Limonen; Tetrabromid, aus A., F. 103°, $[\alpha]_D = +72°$ (in Chlf.). — Fraktionen 75 bis 100°: Gemische genannter KW-stoffe mit Hydrochloriden. Letztere bestehen aus Fenchylchlorid, festem Pinenhydrochlorid u. wenig Limonenhydrochlorid. - Fraktion 100-1050: Hat die Zus. eines Monohydrochlorids. Sd. alkoh. NaOH spaltet noch nicht die Hälfte des Cl ab (festes Pinenhydrochlorid ist sehr beständig gegen Alkali). Darauffolgende Dampfdest. ergab d-Limonen u. Terpinolen. Es liegt also ein Gemisch von d-Limonenhydrochlorid, festem Pinenhydrochlorid u. einem Terpinolen liefernden Hydrochlorid vor. Das Limonen in den unteren Fraktionen ist offenbar dadurch entstanden, daß noch freies Pinen dem Limonenhydrochlorid HCl entzogen hat. - Fraktion 105—110°: Enthält ebenfalls Limonenhydrochlorid. Alkoh. NaOH spaltet nur $^2/_3$ des Cl ab. Der so erhaltene KW-stoff gab mit HCl in Eg. Dipentendihydrochlorid, F. 49°. — Fraktion 110-1150: Wie vorige Fraktion. Enthält anscheinend etwas Dihydrochlorid. — Einw. von HCl bei 100°. Verläuft — abweichend von BERTHELOT — ganz ähnlich wie in der Kälte. Beim Abkühlen fiel schon die Hälfte des angewandten Pinens als festes Hydrochlorid von $[\alpha]_D = +26,6^{\circ}$ aus. Die Fl. zeigte $[\alpha]_D = +33^{\circ}$. — Einw. von HCl in alkoh. Lsg. Es wurde mit 2 Voll. absol. A. verd. u. bei 60-70° HCl eingeleitet, darauf unter 15 mm in Fraktionen zerlegt. Hauptfraktion 80-82° ist wesentlich Fenchylchlorid. Fraktionen 110-120° enthalten Dipentendihydrochlorid. Ganz ähnliches haben früher BARBIER u. GRIGNARD gefunden. — Das fl. Pinenhydrochlorid ist also ein sehr komplexes Prod. Die Addition von HCl an Pinen ist der von organ. Säuren vergleichbar. Bemerkenswert ist die Bldg. des Limonens u. seines Hydrochlorids. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1745-55. 1926. Paris, Fac. de Pharm.) LINDENBAUM.

Guido Cusmano, Neue Methode der Dehydrierung des Menthols. Bei langsamem Erhitzen von Mentholnatrium auf 300° bildet sich unter H-Entw. eine schwammige M.; man behandelt das Reaktionsprod. nach dem Erkalten mit W.: die organ. Schicht krystallisiert bei starker Abkühlung. Versetzt man die wss. alkoh. Lsg. der Krystalle mit Semicarbazidacetat, so fällt sofort das Semicarbazon des Menthons, F. 184°; die Mutterlauge enthält geringe Mengen Thymol. Stärkeres Erhitzen (über 300°) liefert unter erneuter H-Abgabe Thymol, das durch W.-Dampfdest. neben unverändertem Menthon abgeblasen wird. — Die Rk. verläuft nach folgendem Schema:

 $C_{10}H_{19}ONa$ $\xrightarrow{-H_2}$ $C_{10}H_{17}ONa$ $\xrightarrow{-2H_2}$ $C_{10}H_{19}ONa$

d. h., Na-Mentholat geht in erster Phase in *Menthonnatrium* über u. dieses weiterhin in *Na-Thymolat*. Da von Brunel (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 1268 [1910]) u. Anderen beim Erhitzen von Menthol in Ggw. von Cu als Katalysator ähnliche Resultate erhalten wurden, wird auch das Na katalysator. wirken. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 4. 385—87. 1926. Pisa, Univ.)

W. Wolff.

I. Tanasescu, Über photochemische Reaktionen in der Reihe des o-Nitrotriphenylmethans. (Vgl. S. 75.) Die photochem. Unempfindlichkeit des Hexanitrotriphenylmethans (l. c.) ist nicht auf die Häufung, sondern auf den negativierenden Charakter der NO₂-Gruppen zurückzuführen, wie die folgenden Unterss. zeigen. — 2,4-Dinitrotriphenylmethan verhält sich am Sonnenlicht genau wie o-Nitrophenylmethan (l. c.). Die Lsgg, in indifferenten Solventien färben sich rapide rot u. hinterlassen ein viscoses, in Alkali I., durch Säure fällbares Prod., zweifellos das Nitroderiv. von III. (l. c.). Die Pyridinlsg. hingegen färbt sich grün bis grüngelb, offenbar infolge Bldg. von 4-Nitro-2-nitrosotriphenylcarbinol. — 2-Nitro-4',4''-diaminotriphenylmethan isomerisiert sich am Sonnenlicht sehr schnell. Die Lsg. in Bzl. färbt sich grün, gelbgrün, schließlich rot u. scheidet dabei 2-Nitroso-4',4"-diaminotriphenylcarbinol aus. Diese Photomerisierung erfolgt in jedem Lösungsm. Offenbar erhöhen die positivierenden NHo-Gruppen die photochem. Empfindlichkeit. — Dieser Einfluß macht sich auch beim 2,4-Dinitro-4',4"-diaminotriphenylmethan geltend, welches sich unter den gleichen äußeren Erscheinungen zum 4-Nitro-2-nitroso-4',4"-diaminotriphenylcarbinol photomerisiert. — Wenn übrigens das sonst lichtunempfindliche Hexanitrotriphenylmethan in Pyridin belichtet wird, so fällt nachher mit W. ein anderes Prod. aus. Vielleicht schwächt das addierte Pyridin (l. c.) die Wrkg. der NO.-Gruppen ab.

Versuche. 2,4-Dinitrobenzylidenchlorid. Aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd u. PCl₅ in Bzl. Ein reines Prod. wurde nicht erhalten. Bei der Vakuumdest. sublimiert eine gelbliche Substanz. — 2,4-Dinitrotriphenylmethan, Cl₁₉H₁₄O₄N₂. Aus vorigem mit Bzl. u. AlCl₃ (Zimmertemp., 2 Tage), nach Zerlegung Bzl.-Lsg. mit konz. H₂SO₄ reinigen. Aus A., krystallin., F. 93—94°, mit Alkali Rotfärbung. Ausbeute sehr gering. — 2-Nitro-4',4"-diaminotriphenylmethan, Cl₁₉H₁₇O₂N₃. Zur Lsg. von 3 g o-Nitrobenzaldehyd u. 10 ccm Anilin in Chlf. unter starker Kühlung 20 ccm konz. H₂SO₄ tropfen, nach 24 Stdn. Chlf.-Lsg. verdampfen, H₂SO₄-Lsg. in W., mit Soda neutralisieren. Gelbliche Krystalle aus Lg., F. 64°, meist ll. — 2-Nitroso-4',4"-diaminotriphenylcarbinol, Cl₁₉H₁₇O₂N₃, nach Waschen mit Essigester aus Bzl., F. 151°, unl. in k. Essigester. Lsgg. smaragdgrün. — 2,4-Dinitro-4',4"-diaminotriphenylmethan, Cl₁₉H₁₆O₄N₄. Darst. analog. Goldgelbe Krystalle aus Lg., F. 132°, wl. in k. A., Lg., sonst ll. — 4-Nitro-2-nitroso-4',4"-diaminotriphenylcarbinol, Cl₁₉H₁₆O₄N₄, aus Bzl., F. 227°, meist wl. Lsgg. smaragdgrün. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1718—24. 1926. Cluj, Univ.) LINDENBAUM.

René Delaplace und Neda Marinesco, Über einige physikalisch-chemische Eigenschaften des Cäsiumeosinats. (Vgl. DELAPLACE, C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 69; C. 1926. II. 1143.) Nach MARINESCO (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 1149; C. 1926. II. 722) wird die Zahl der pro Mol. gebundenen Dipole berechnet; aus den Berechnungen ergibt sich eine Erhöhung des Absorptionsvermögens des Mol. gegenüber dem Eosinnatrium. — Die p_H der Lsgg. in Leitfähigkeitswasser ist 5,8 bis 6,2, entspricht genau dem Neutralpunkt. — Eosincäsium ist in wss. Lsg. nicht merklich dissoziiert; eine Lsg. der molekularen Konz. $2 \cdot 10^{-4}$ leitet 700-mal schwächer als eine gleich konz. Lsg. von KCl. — Aus dem Diffusionskoeffizienten 0,30·10⁻⁵ berechnet sich ein Mol.-Gew. 892 (theoret. 911). (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 1106—07. 1926.) OST.

Itizo Kasiwagi, Einwirkung von Nitromethan und seinen Homologen auf Benzil. Rein formell erfolgt Spaltung in 2 Benzoyle. Je 1 Mol. Benzil u. Nitromethannatrium, CH₂: NO₂Na, liefern in A. unter Wärmeentw. Benzoesäureäthylester u. ein weißes Pulver, das in wss. Lsg. durch Mineralsäure in ω-Nitrostyrol, C₆H₅·CH: CH·NO₂, u. I-Phenyl-2-nitroäthanol, C₆H₅·CH(OH)·CH₂·NO₂, zerlegt wird. Letztere Verb. ist

leicht zu Nitrostyrol dehydratisierbar. Offenbar bildet sich zuerst das Additionsprod. I., welches in Benzoesäureester u. II. bzw. III. zerfällt. — Nitroäthannatrium, $CH_3 \cdot CH$: NO_2Na , reagiert ganz anders. Nach 2-std. Erhitzen erhält man wieder Benzoesäure-

I.
$$C_6H_5 \cdot C(OH)$$
 — $C(OH) \cdot C_6H_5$ II. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : NO_2Na$ IV. $C_6H_5 \cdot C(ONa)$ — $C(OH) \cdot C_6H_5$ III. $C_6H_5 \cdot CH : C : NO_2Na$ IV. $C_6H_5 \cdot C(ONa)$ — $C(OH) \cdot C_6H_5$ V. $C_6H_5 \cdot CCO$ NH: $CH \cdot CH_3$ ONa

äthylester (etwa der Hälfte des Benzils entsprechend), aber kein Kondensationsprod. Das gebildete weiße Pulver, welches N u. ca. $19^{0}/_{0}$ Na enthält, spaltet mit Mineralsäure Benzoesäure ab. Die Mutterlauge reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., gibt mit J in der Kälte $\mathrm{CHJ_{3}}$, beim Erhitzen unangenehmen Geruch, ferner nach Oxydation mit $\mathrm{H_{2}O_{2}}$ beim Erhitzen mit A. Geruch nach Essigester. Wahrscheinlich bildet sich zuerst das Prod. IV., welches in Benzoesäureester u. V. zerfällt. V. wird von Säure in Benzoesäure u. Acetaldoxim bzw. Acetaldehyd gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 184. 35 bis 37.)

A. Wahl und R. Lantz, Über eine Reihe von Reaktionen, welche zu einer neuen Synthese des Phenylrosindulins geführt haben. Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1926. I. 3155 u. vorangehende Abhandlungen. Nachzutragen ist nur: 1-α-Naphthylamino-2-oxynaphthalin, graue Nadeln, F. 171°. — 1-β-Naphthylamino-2-oxynaphthalin, krystallin. Pulver, F. 166—167°. (Chimie et Industrie 16. 355—66. Saint-Denis, Soc. Anon. des Mat. Col.)

G. M. Dyson und R. F. Hunter, Darstellung von α-Naphthylsenföl aus α-Naphthylamin und Thiocarbonylchlorid. Das von Vff. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 421; C. 1926. II. 214, S. 1000 u. frühere Arbeiten) angegebene Verf. hat sich auch für die Darst. von α-Naphthylsenföl gut bewährt. Zur Suspension von 1 Mol. CSCl₂ in 8 Voll. W. läßt man langsam unter starkem Rühren Chlf.-Lsg. von 1 Mol. α-Naphthylamin fließen, trennt nach 10 Min. u. dest. den Chlf.-Rückstand mit überhitztem Dampf (140°). Seidige Nadeln aus 60°/oig. A., F. 59°. Ausbeute 80—90°/o. Liefert mit alkoh. NH₄OH α-Naphthylthioharnstoff (aus A., F. 195°), mit alkoh. NH₂CH₃ symn. α-Naphthylmethylthioharnstoff (aus A., F. 196°). (Chem. News 134. 4—5. London, Imp. Coll.) LB.

Yoshihito Sakurada, Über Thioncarbonsäuren und ihre Ester. II. (I. vgl. Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto. Serie A. 9. 237; C. 1926. II. 1273.) Eine Anzahl weiterer Ester dieser Reihe sowie die freien Säuren wurden dargestellt. Die Ester sind mehr oder weniger tiefgelbe Fll. — Thionessigsäuremethylester, C3H6OS. Aus Acetiminomethylester. Unangenehm riechend, Kp. 88—91°, D.²⁸, 0,9002, np²⁸ = 1,4212. Raucht in feuchter, besonders A.-haltiger Luft. — n-Propylester, C5H10OS, Kp. 125—130°, D.28, 0,8952, $n_D^{28} = 1,4283$, η^{28} (Viscosität)=0,7823. Raucht in feuchter Luft. — Isopropylester, $C_5H_{10}OS$, Kp. 119—122°, $D.^{22}_4$ 0,8901, $n_D^{22} = 1,4501$, $\eta^{22} =$ 0.7052. - n-Butylester, $C_6H_{12}OS$, Kp. 146—149°, D_{4}^{29} , 0.8883, $n_{D}^{28} = 1.4196$, $\eta^{29} = 1.4196$ 0,8492. Raucht nicht in feuchter Luft. — Isobutylester, C₆H₁₂OS, Kp. 135—140°, D^{26}_{4} 0,8875, $n_{D}^{26} = 1,4316$, $\eta^{26} = 0,8903$. — Benzylester, $C_{9}H_{10}OS$, $Kp_{.27-29}$ 115—120°, D_{10}^{25} 1,0296, $n_{D}^{26} = 1,5492$, $\eta^{25} = 2,1711$. — m- u. p-Tolylester, $C_{9}H_{10}OS$, $Kp_{10}S$, Kp_{1 110—112° bzw. 109—110°. — β-Naphthylester, C₁₂H₁₀OS, gelb, krystallin. — Thionpropionsäure-n-propylester, C₆H₁₂OS, Kp. 139-1440, D.²⁸₄ 0,8835, n_D²⁸ = 1,4396, $\eta^{28} = 0,8256$. Raucht in feuchter Luft. — Isopropylester, $C_6H_{12}OS$, Kp. 137—140°, D.²²₄ 0,8714, $n_D^{25} = 1,4372$, $\eta^{22} = 0,7318$. — n-Butylester, $C_7H_{14}OS$, Kp. 164—167°, D.²⁸₄ 0,8618, $n_D^{28} = 1,4303$, $\eta^{28} = 0,8799$. — Isobutylester, $C_7H_{14}OS$, Kp. 153—157°, D.²⁵₄ 0,8678, $n_D^{26} = 1,4286$, $\eta^{25} = 0,9001$. — Benzylester, $C_{10}H_{12}OS$, Kp_{28-30} 132—136°, D.26 1,0009, $n_D^{26} = 1,5178$, $\eta^{26} = 2,0846$. — Phenylester, gelbe Fl. — Thionbenzoesäuremethylester, C_8H_8OS , unangenehm riechend, $Kp_{.26}$ 112—115°, $D_{.28}$ 1,0710, n_D^{29} 1,5606, $\eta^{28} = 1,6866$. — n-Propylester, $C_{10}H_{12}OS$, Kp_{-29} 127—132°, D_{-}^{28} 1,0133, $n_D^{28} = 1,6866$.

1,5289, $\eta^{28} = 2,4550$. — Isopropylester, $C_{10}H_{12}OS$, Kp_{27} 117—122°, D^{27} , 1,0060, $n_D^{27} = 1,5241, \ \eta^{27} = 2,1376. - n$ -Butylester, $C_{11}H_{14}OS, \ Kp_{23} \ 137 - 142^0, \ D_{34}^{28} \ 0,9732,$ $n_{\rm D}^{28} = 1,5293, \ \eta^{28} = 2,6357. - Isobutylester, C_{11}H_{14}OS, Kp._{27} 133-137^{\circ}, D._{28}^{24} 0,9694,$ $n_{D}^{27} = 1,5049, \ \eta^{28} = 2,5415. - Isoamylester, C_{12}H_{16}OS, Kp._{54} 170-175^{\circ}, D._{4}^{23} 0,9748,$ $n_D^{25} = 1,4974, \quad \eta^{23} = 3,1700. \quad Phenylester, C_{13}H_{10}OS, Kp_{.40} \quad 155-160^{\circ}. \quad Benzyl-160^{\circ}$ ester, $C_{14}H_{12}OS$, viscos, $Kp_{.38-40}$ 165—170°. — β -Naphthylester, $C_{17}H_{12}OS$, tiefgelb, fest. Thionphenylessigsäuremethylester, C9H10OS, Kp.82-84 145-1490, D.284 1,0551, $n_{\rm D}^{30} = 1,5612, \, \eta^{28} = 1,9296. - n$ -Propylester, $C_{11}H_{14}OS, \, Kp._{25} \, 130-133^{\circ}, \, D.^{27}_{4} \, 1,0139,$ $n_{D}^{29} = 1,5104, \ \eta^{27} = 2,7187. - Isopropylester, C_{11}H_{14}OS, Kp._{50} 140-1450, D.^{22}_{4} 1,0078,$ $n_{D}^{25} = 1,5026, \ \eta^{22} = 2,4672. - n$ -Butylester, $C_{12}H_{16}OS$, $Kp._{36} \ 155-160^{\circ}$, $D.^{28}_{4} \ 0,9930$, $n_{D}^{28} = 1,5138, \ \eta^{28} = 2,9127. - Isobutylester, C_{12}H_{16}OS, Kp._{25} 138-143^{\circ}, D._{28}^{28} 1,0010,$ $n_{D}^{28} = 1,5065, \ \eta^{28} = 2,7713. - Isoamylester, C_{13}H_{18}OS, Kp._{50} 168-169^{\circ}, D._{23}^{23} 0,9801,$ $n_{D}^{25} = 1,4902, \ \eta^{23} = 3,1369. - Phenylester, C_{14}H_{12}OS, viscos Kp._{65} 202-206^{\circ}. -$ Benzylester, $C_{15}H_{14}OS$, $Kp._{26}$ 180—185°, $D.^{26}$ 1,0866, $\eta^{26} = 5,2005$. — Thion-p-toluylsäuremethylester, $C_9H_{10}OS$, Kp_{150} 170—1730, D_{150}^{26} 1,0478, $\eta^{26} = 2,5396$. — n-Propylester, $C_{11}H_{14}OS$, $Kp._{23}$ 130—135°, $D._{26}^{26}$ 0,9858, $n_{D}^{23} = 1,5289$, $\eta^{26} = 2,1789$. — Isopropylester, $C_{11}H_{14}OS$, $Kp_{\cdot 48-50}$ 138—142°, $D.^{22}_{4}$ 0,9880, $\eta^{22}=1,9882$. — n-Butylester, $C_{12}H_{16}OS$, $Kp_{.23}$ 150—152°, $D_{.22}^{.22}$ 0,9905, $n_{D}^{.23} = 1,5315$, $\eta^{22} = 2,7505$. — Isobutylester, $C_{12}H_{16}OS$, Kp_{28-40} 144—148°, D_{25}^{25} 0,9757, $n_{D}^{23} = 1,5215$, $\eta^{25} = 2,4254$. — Isoamylester, $C_{13}H_{18}OS$, $Kp_{.32}$ 155—158°, $D.^{22}$ 0,9856, $n_D^{23} = 1,5252$, $\eta^{22} = 2,2020$. — Benzylester, $C_{15}H_{14}OS$, $Kp._{21}$ 185—190°, $D.^{22}_{4}$ 1,0648, $\eta^{22}=3,8893$. — Thionoxalsäuredimethylester, (CSOCH₃)₂. Aus Oxaliminodimethylester. Unangenehm riechend, Kp.₂₁ 50—53°. — Diäthylester, $C_6H_{10}O_2S_2$, Kp_{32} 80—82°, $D.^{21}_4$ 1,0565, $\eta^{21}=1,1707$. — Diisopropylester, C8H14O2S2, Kp.43 91-93°. - Die Äthylester der Thionessig-, Thionpropion-, Thionbenzoe- u. Thion-p-toluylsäure geben mit Anilin in Ä. Thionsäureanilide, in A. Phenyliminoester, mit Phenylhydrazin in Ä. Thionsäurephenylhydrazide, in A. Phenylhydrazone der Ester, R·C(: N·NH·C₆H₅)·OC₂H₅. — Thionessigsäure, C₂H₄OS. Aus dem Ester mit k. absol. alkoh. KOH, K-Salz mit eiskalter verd. HCl zerlegen, in Ä. aufnehmen. Hellgelbe, in Kältemischung erstarrende, wie Essigsäure riechende Fl., weniger l. in W., sonst ll. (grüngelb), stark sauer, äußerst unbeständig wegen Zerfalls in Essigsäure u. H₂S. — Thionpropionsäure, C₃H₆OS, gelbe Fl., dem vorigen ähnlich. - Thionphenylessigsäure, C₈H₈OS, gelb, krystallin., unl. in W., charakterist. riechend, zersetzlich. — Thion-p-toluylsäure, C₈H₈OS, u. Thion-β-naphthoesäure, C₁₁H₈OS, beide tiefgelb, fest. — Thionoxalsäure, C₂H₂O₂S₂, gelb, krystallin., charakterist. riechend, wl. in W. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto. Serie A. 10. 67—77. 1926.) LINDENBAUM.

Yoshihito Sakurada, Über Thioncarbonsäuren und ihre Ester. III. Carbithiosäuren und ihre Ester. (II. vgl. vorst. Ref.) Carbithiosäureester, welche bisher nur nach dem Verf. von Houben u. Mitarbeitern (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3228 [1911]) zugänglich waren, können analog den Thioncarbonsäureestern aus den Thioiminoestern u. H2S dargestellt u. zu den Säuren verseift werden. — Methylcarbithiosäureäthylester, CH₃·CS₂C₂H₅. In äth. Lsg. von Thioacetiminoäthylester H₂S einleiten, sofort nach beendeter Rk. mit W. waschen, über CaCl₂ trocknen. Orangefarbige Fl. Kp. 128—132°, D.28, 0,9807, $n_D^{28} = 1,5303$. — Freie Säure, $C_2H_4S_2$. Ester mit alkoh. KOH einige Tage stehen lassen, K-Salz mit verd. HCl unter Kühlung zerlegen, Säure in A. aufnehmen, über CaCl₂ trocknen, A. im Luftstrom entfernen. Orangefarbiges, unangenehm riechendes Öl, in W. weniger l. als Essigsäure. — Äthylcarbithiosäureäthylester, $C_2H_5 \cdot CS_2C_2H_5$, orangefarbig, Kp. 150—155°, $D.^{27}_4$ 0,9711, $n_D^{27} = 1,5259$, $η^{27} = 2,1535$. — Freie Säure, $C_3H_6S_2$, orangefarbiges Öl. — Phenylcarbithiosäureäthylester, C₆H₅·CS₂C₂H₅, rot, Kp.₇₂ 122—125°. — Freie Säure, C₇H₆S₂, rotes, dickes, stark riechendes Öl. — Benzylcarbithiosäureäthylester, C6H5·CH2·CS2C2H5, orangefarbig, Kp. 45 140—144°, D. 29 4 1,0462, $\eta^{29}=2,9831$. — Freie Säure, $C_8H_8S_2$, orangefarbige, dicke, stark riechende Fl. — p-Tolylcarbithiosäureäthylester, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS_2C_2H_5$, rot, $Kp._{85}$ 160—165°, $D.^{27}_4$ 1,0085, $\eta^{27}=2,3215$. — Freie Säure, $C_8H_8S_2$, rote, dicke, stark riechende Fl. — β -Naphthylcarbithiosäureäthylester, $C_{10}H_7 \cdot CS_2C_2H_5$, tiefrot, dick, $Kp._{45}$ 200—205°. — Tetrathiooxalsäureäthylester, $(CS_2C_2H_5)_2$, orangefarbig, unangenehm riechend, $Kp._{43}$ 90—93°, unl. in W. — Freie Säure, $C_2H_2S_4$, orangefarbige, viscose Fl., wl. in W., sonst. ll. (gelb). (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto. Serie A. 10. 79—83. 1926.)

Kaoru Matsumiya und Minoru Nakai, Über organische Arsenverbindungen. IV. Reaktion zwischen Grignardreagenzien und Arsentrisulfid. (III. vgl. MATSUMIYA, Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto. Serie A. 8; C. 1926. I. 652.) Arsentrisulfid liefert mit C_6H_5MgBr Triphenylarsinsulfid u. Triphenylarsin, als Nebenprod. etwas Diphenylarsinsulfid. Analog verläuft die Rk. mit p-Tolyl-MgBr, während mit α -Naphthyl-MgBr nur Di- α -naphthylarsinsulfid entsteht. As₂S₃ verhält sich also genau wie As₂O₃ (2. Mitt.); die Rkk. sind wie folgt zu formulieren:

$$As_2S_3 + 4 RMgBr = (R_2As)_2S + 2 MgS + 2 MgBr_2 (R_2As)_2S + 2 RMgBr = 2 R_3As + MgS + MgBr_2.$$

Bei $R = \alpha$ -Naphthyl erfolgt nur die 1. Rk., da $[(C_{10}H_7)_2As]_2S$ nicht weiter reagiert. Der Beweis für die 2. Rk. wurde erbracht durch Umsetzung von aus $[(C_6H_5)_2As]_2O$ u. H_2S dargestelltem $[(C_6H_5)_2As]_2S$ mit C_6H_5MgBr , wobei nur $(C_6H_5)_3As$ entstand. — Falls die Diarylarsinsulfide nicht krystallisiert erhalten werden können, oxydiert man sie mit Cl u. identifiziert sie als Diarylarsinsäuren:

$$2(R_2As)_2S + 7Cl_2 = S_2Cl_2[+4R_2AsCl_3 \xrightarrow{+2H_2O} R_2AsO_2H + 3HCl$$
.

Die Bldg. der Triarylarsinsulfide wurde anfangs auf Verunreinigung des As_2S_3 durch S zurückgeführt. In der Tat liefert p-Tolyl-MgBr mit in üblicher Weise hergestelltem, S-haltigem As_2S_3 als Hauptprod. $(C_7H_7)_3AsS$, mit S-freiem As_2S_3 dagegen nichts von dieser Verb. Trotzdem kann der beigemengte S nicht die Ursache sein, da erstens mehr $(C_7H_7)_3AsS$ entsteht, als diesem S entsprechen würde, u. zweitens C_6H_5MgBr

mit S-freiem As₂S₃ fast ebensoviel (C₆H₅)₃AsS liefert als mit S-haltigem.

Versuche. Die Rk.-Mischung aus As₂S₃ u. 4 Moll. C₆H₅MgBr wird mit verd. Essigsäure zerlegt, Prod. in Ä. aufgenommen. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle sind Triphenylarsinsulfid, (C₆H₅)₃AsS, Nadeln aus A., F. 161—162°; Mercurichloridverb., (C6H5)3AsS, HgCl2, Krystalle aus absol. A., F. 239-2410, unl. in W., Ä., wird von Lauge oder H2S zerlegt. Dann folgt Triphenylarsin (2. Mitt.). Entfernt man aus dem öligen Rückstand den Rest genannter Verbb. mittels HgCl2, sättigt (nach Ausschütteln des HgCl2) mit Cl u. behandelt den Ä.-Rückstand mit verd. NaOH, so erhält man Diphenylarsinsäure (2. Mitt.). — Tri-p-tolylarsinsulfid, (C,H,),AsS, Nadeln aus A., F. 166—167°. Mercurichloridverb., (C₇H₇)₃AsS, HgCl₂, Krystalle aus A., F. 227—229°. Tri-p-tolylarsin u. Di-p-tolylarsinsäure vgl. 2. Mitt. — Di-o-naphthylarsinsulfid, [(C₁₀H₇)₂As]₂S. Nach Zerlegung mit Essigsäure u. Dampfdest, wird das Prod. in Chlf. aufgenommen, Extrakt im Soxhlet mit Ä. extrahiert. Krystalle aus Chlf., F. 185—186, unl. in A., Ä., l. in Bzl., CS₂, Chlf. Entsteht auch aus Di-α-naphthylarsinoxyd oder -chlorid (2. Mitt.) u. H₂S in CS₂ bzw. Bzl.-A. Wird von Cl in Ä. in Di-α-naphthylarsintrichlorid u. dieses von verd. NaOH in Di-α-naphthylarsinsäure (2. Mitt.) übergeführt. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto. Serie A. 10. 57—66. 1926.) LINDENBAUM.

G. Darzens und A. Heinz, Über die p-Xylylallylessigsäure und ihre Cyclisierung zu Tetrahydronaphthalinderivaten. Darstellung eines neuen Dimethylnaphthalins. (Vgl. Darzens, S. 279 u. 992.) In Mischung von 700 g Toluol, 180 g Malonester u. 50 g absol. A. löst man 23 g Na, gibt nach Abkühlen 140,5 g p-Xylylchlorid zu, läßt 48 Stdn. stehen, kocht ½ Stde., wäscht mit angesäuertem W., trocknet u. dest. Der p-Xylylmalonsäureäthylester zeigt Kp.₂₀ 179—180°. Ausbeute ca. 60°/₀. Wird über das Na-

Deriv. mit Allylbromid in Toluol übergeführt in p-Xylylallylmalonsäureäthylester, der nicht unzers. dest., daher roh mit NaOH verseift wird. Die Säure, erhitzt u. im Vakuum dest., liefert p-Xylylallylessigsäure, viscose Fl., Kp.₂₀ 180°. Methylester, Kp.₁₅ 146—150°. — Aus dieser Säure mit 78°/0 ig. H₂SO₄ wie l. c. in annähernd gleichen Mengen erhalten: 1. p-Xylyl-y-valerolacton (I.), schwach balsam. riechendes Öl, Kp.₁₅ 187°. — 2. Dimethyltetrahydronaphthalincarbonsäure (II.), aus Eg., F. 142—144°.

Methylester, Kp. 172°. — Aus der Säure mit S: 1,7-Dimethylnaphthalincarbonsäure-(3), F. 217°. Methylester, F. 68—69°, Kp. 15 199—201°. — Aus dieser Säure mit CaO: 1,7-Dimethylnaphthalin, gelbliche Fl. von starkem Naphthalingeruch, Kp. 147—149°. Pikrat, orangegelb, F. 123—124°. Scheint ident. zu sein mit dem KW-stoff, den Jones u. Wooton (Journ. Chem. Soc. London 91. 1149 [1907]) aus Borneopetroleum isoliert haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 184. 33—35.) LINDENBAUM.

Walter Hückel und Friedrich Wiebke, Über einige Bernstein- und Glutarsäuren mit cyclischem, quartärem Kohlenstoffatom. Es wurde versucht, Ringsysteme, bei denen die Anwendung des regulären Tetraeders als Ausdrucksmittel für die Symmetrie des C-Atoms nicht in Übereinstimmung mit der Erfahrung steht, wie beim trans-β-Hydrindanon (vgl. S. 1016) aufzufinden. Es wurden Verb.-Typen untersucht, die konstitutionelle Eigentümlichkeiten mit den von Windaus (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 113; C. 1924. I. 202) beim Abbau des Cholesterins erhaltenen Verbb. gemeinsam haben; die Verss. ergaben jedoch keine Anhaltspunkte für die Existenz derartiger Ringsysteme.

— Die Säuren I—V werden auf ihre Fähigkeit hin untersucht, bei der Dest. mit Essigsäureanhydrid Ketone zu liefern; alle verhalten sich aber wie Säuren mit offener Kette u. bilden Anhydride.

Versuche. trans-α-Dekalon gibt mit Cyanessigester in A. + NH3 Cyanacetamid u. trans-Dekalin-1,1-di-(monocyanessigsäure)-imid, C16H19O2N3 (VI); aus wss. Aceton, F. 261—263° (Zers.). — Gibt mit konz. HCl im Rohr bei 150—160° trans-Dekalin-1,1-diessigsäure, C₁₄H₂₂O₄ (I), aus W., F. 169°. — Säureanhydrid C₁₄H₂₀O₃, F. 94°. — trans-α-Dekaloncyanhydrin, C₁₁H₁₇ON, aus trans-α-Dekalon u. wasserfreier HCN + 1 Tropfen konz. KOH; aus PAe., F. 82º. - trans-Dekalin-1-oxy-1-essigsäuremethylester, C₁₃H₂₂O₃, aus trans-α-Dekalon + bromessigsaurem CH₃ in Bzl. mit Zn; Kp. 60 190°; daraus Krystalle vom F. 106°; bei nochmaliger Dest. Fraktion 175—178° bei 27 mm, daraus Krystalle, aus PAe., F. 45°; es handelt sich um die beiden möglichen stereoisomeren Oxyester. — Die denselben entsprechenden Säuren, durch methylalkoh. KOH gewonnen, bilden aus verd. Essigsäure Krystalle: trans-Dekalin-1-oxy-I-essigsäure, C₁₂H₂₀O₃, F. 144° (aus Oxyester 106°); F. 150° (aus Oxyester 45°). — Wasserabspaltung aus dem Oxyester von 106° führte nach Verseifung zur Säure C₁₂H₁₈O₂, F. 155°; gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung; BAEYERsche Permanganatprobe positiv. — Wasserabspaltung aus dem Oxyester von 45° bleibt unvollständig. — Bei einer Umsetzung von α-Dekalon mit Bromessigester in größerem Maßstabe spalten die Oxyester gleich bei der ersten Dest. W. ab; der ungesätt. Ester liefert

bei der Verseifung eine ölige Säure; aus dieser scheidet sich Oxysäure vom F. 150° ab, die mit Diazomethan den Oxyester, F. 45°, liefert. Die ölige Säure geht bei der Dest. (33 mm) fast ohne Zers. bei 198—210° über. — Der Methylester $C_{12}H_{20}O_2$ ist fl.; seine opt. Unters. zeigt, daß die Doppelbindung nicht semicycl. u. konjugiert zur COOH-Gruppe liegt, da keine Exaltation vorhanden ist; D.14,2, 1,0371; nD13,0 = 1,50019; $M_D = \text{ber. } 59,02; \text{ gef. } 58,99; \text{ ob die Doppelbindung in } \Delta_{1,2} \text{ oder } \Delta_{1,9} \text{ oder } \Delta_{9,10} \text{ etc. sich}$ befindet, bleibt unentschieden. — Die ölige Säure gibt: Amid, C₁₂H₁₉O₂N, Blättchen, aus verd. CH₃OH, F. 119°. — Dibromid, C₁₂H₁₈O₂Br₂, Bldg. in Chlf. bei —80°; aus Chlf., F. 172—1730 (Zers.). — Dimethylester der Dibromsäure, C13H20O2Br2, Krystalle, aus CH₃OH, F. 53°. — Die Umsetzungen mit cis-β-Dekalon verlaufen glatter als die mit trans-α-Dekalon. — cis-Dekalin-2,2-di-[monocyanessigsäure]-imid, C₁₆H₁₉O₂N₃, F. 238 bis 239°. — cis-Dekalin-2,2-diessigsäure, C₁₄H₂₂O₄ (II), aus dem Imid mit konz. HCl im Rohr bei 160°; F. 167°. — cis-Dekalin-2,2-diessigsäureanhydrid, C₁₄H₂₀O₃, F. 91°. cis-β-Dekaloncyanhydrin, C₁₁H₁₇ON, F. 81° (aus Ä.). — Gibt in absol. A. mit Na-Cyanessigester u. sd. 25% ig. HCl cis-Dekalin-2-essig-2-carbonsäure, C13H20O4 (III), F. 168 bis 170° (aus Ä., Zers.). — Anhydrid, C₁₃H₁₈O₃, aus Ä., F. 97°. — trans-β-Dekaloncyanhydrin, C₁₁H₁₂ON, aus Ä. + PAe., F. 108°. — trans-Dekalin-2-cyan-2-essigester gibt mit konz. HCl im Rohr bei 150° trans-Dekalin-2-essig-2-carbonsäure, C13H20O4 (IV); anscheinend Gemisch der beiden Stereoisomeren; aus wss. Aceton, F. 149-150°. -Säureanhydrid, C₁₃H₁₈O₃, F. 91° (aus PAe.), l. in NaOH. — o-Methylcyclohexanoncyanhydrin gibt mit Na-Cyanessigester u. sd. 25% ig. HCl 1-Methylcyclohexan-2-essig-2carbonsäure, C10H16O4 (V); aus W., F. 1660 (Gasentw.), sintert bei 1350. — Gibt beim Schmelzen ihr Anhydrid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2838—44. 1926. Göttingen, Univ.) BUSCH.

Kakuji Goto, Über Sinomenol und Disinomenol. (Vgl. Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 167; C. 1926. II. 2309.) Sinomenol hatte sich als uneinheitlich ergeben, da es 2 Reihen von Derivv. lieferte, die sich außer durch verschiedene Farbenrkk. mit konz. H_2SO_4 durch

ihre Löslichkeit in Methylalkohol unterscheiden. Neuerdings werden die beiden Diacetylsinomenole, F. 149 bzw. 285° dargestellt. Moll.-Gew.-Bestst. nach RAST zeigen, daß die Verbb. der Serie mit höherem F. b i m o l e k u l a r sind u. wahrscheinlich durch Zusammenschluß zweier Moll. Sinomenol in

Stellung 8 unter Wegoxydation der H-Atome mittels Luft-O in alkal. Lsg. entstanden sind; das gebildete Kondensationsprod. I wird Disinomenol oder Bissinomenol genannt. Eine weitere Stütze für diese Annahme liegt darin, daß das Disinomenol während der Kalischmelze sekundär aus dem Sinomenol u. nicht primär aus dem Sinomenin entsteht. Auch die Zugehörigkeit der einzelnen Derivv. zum Sinomenol bzw. Disinomenol wird festgelegt. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 414—16. 1926. Kitasato, Inst. for Bacteriol. Res.)

W. WOLFF.

Heinrich Rheinboldt, Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. II. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf aromatische Aldoxime. (Mitbearbeitet von Martin Dewald, Fritz Jansen und Otto Schmitz-Dumont.) (I. vgl. Rheinboldt u. Schmitz-Dumont, Liebigs Ann. 444. 113; C. 1925. II. 1870.) Gleich den Isonitrosoketonen (l. c.) reagieren auch aromat. Aldoxime mit NOCl, also unter Bldg. von Hydroxamsäurechloriden:

 $R \cdot CH : N \cdot OH + 2 NOCl = R \cdot CCl : N \cdot OH + 2 NO + HCl.$

Während jedoch bei den Isonitrosoketonen die Rk. ohne Färbung verläuft, tritt bei zahlreichen Oximen intensive Grünfärbung auf. Letztere bleibt aus, wenn sich im aromat. Kern NO₂, CN oder CO₂H befindet. Diese Erscheinung hängt von der Be-

weglichkeit des am C haftenden H-Atoms der Aldoximgruppe ab. Ist dasselbe wenig beweglich, so bildet sich primär die gefärbte echte Nitrosoverb. R·CHCl·NO, welche sich erst sekundär zu R·CCl: N·OH isomerisiert. Dagegen entsteht letzteres bei beweglichem H sofort. Nach Borsche (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 737 [1907]) wird dieser H durch ein benachbartes CO gelockert. Dieser Fall liegt bei den Isonitrosoketonen vor. Dieselbe Wrkg. dürften oben genannte Gruppen im Kern der aromat. Aldoxime ausüben. Die Bldg. jener Zwischenprodd. konnte übrigens für das Piperonaloxim direkt bewiesen werden, denn bei diesem gelang die Isolierung der Chlornitrosoverb., welche bemerkenswert beständig u. vom isomeren Hydroxamsäurechlorid völlig verschieden ist. — Ein direkter Austauch des beweglichen H gegen Cl ist nicht anzunehmen, da der O-Methyläther des m-Nitrobenzaldoxims ebensowenig mit NOCl reagiert wie der des Benzaldoxims. — Bei der Einw. von Cl auf aromat. Aldoxime tritt unterschiedslos Grünfärbung auf, wie schon Werner (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2846 [1894]) fand u. Vf bestätigt hat.

Versuche. Benzhydroxamsäurechlorid, C. H. CCI: NOH. Aus Benzaldoxim u. überschüssigem NOCl in absol. Ä. (Kältemischung) unter Grünfärbung, nach einiger Zeit im Vakuum über H₂SO₄ schnell verdunsten. Aus Lg., F. 49—50°, ll. in A., Ä., Eg., Bzl., wl. in Lg. — Benzenyl-p-toluididoxim, C₆H₅·C(: N·OH)·NH·C₆H₄·CH₃. Aus vorigem mit 2 Moll. p-Toluidin in Ä. Nädelchen aus Lg. u. verd. A., F. 161—1620 (Zers.). Mit FeCl₃ in A. Grünfärbung. — Diphenylfuroxan, C₁₄H₁₀O₂N₂. Aus vorvorigem (Rohprod.) mit verd. NaOH. Nadeln aus 70% ig. A., F. 115%. — Furfurhydroxamsäurechlorid, C₄H₃O·CCl: N·OH. Aus Furfuraldoxim unter Grünfärbung. Nadeln aus CCl₄ u. Bzn., F. 103—104°. — Furfurenylanilidoxim, C₄H₃O·C(: N·OH)· NH·C₀H₅, gelbliche Nadeln aus Bzn., F. 126—127° (Zers.). Grüne FeCl₃-Rk. — Difurylfuroxan, C₁₀H₆O₄N₂, Blättchen aus Lg., F. 113—114°, sll. in Bzl., Toluol, ll. in A., Ä., zwl. in CCl₄, wl. in Lg., sonst dem Diphenylfuroxan ähnlich. H₂SO₄-Lsg. grünbraun. — p-Methoxybenzhydroxamsäurechlorid, C₈H₈O₂NCl. Aus Anisaldoxim unter Tiefgrünfärbung. Nadeln aus CCl₄, F. 120°, Il. in Ä., Eg., wl. in CCl₄. — Dianisylfuroxan, C₁₆H₁₄O₄N₂, Nadeln aus verd. A., F. 111—112°. — o-Chlorbenzhydroxamsäurechlorid, C2H5ONCl2. Tiefgrünfärbung. Aus Lg., F. 56°, ll. in A., Ä., wl. in Lg. o-Chlorbenzenyl-p-toluididoxim, C₁₄H₁₃ON₂Cl, Nädelchen aus A. + W., nach Auskochen mit Lg. aus verd. A., F. 169,5—170,5°. Grüne FeCl₃-Rk. — p-Methylbenzhydroxamsäurechlorid, C₈H₈ONCl. Aus p-Toluylaldoxim unter intensiver Grünfärbung. Nadeln aus Lg., F. 69-70°, sll. in A., ll. in Eg., Chlf., A., Bzl., wl. in Lg. - p-Toluenylp-toluididoxim, C₁₅H₁₆ON₂, Nädelchen aus Lg., F. 134—135° (Zers.), ll. in A., zl. in Bzl., Chlf., CCl₄, wl. in Lg. Grüne FeCl₃-Rk. — Di-p-tolylfuroxan, C₁₆H₁₄O₂N₂, Nadeln aus verd. A., F. 143—144°. — Aus Cuminaldoxim u. NOCl wurde nur ein gelbes Öl mit starker Hydroxamsäurerk. erhalten. Daraus: p-Isopropylbenzenylanilidoxim, C₁₆H₁₈ON₂, Nädelchen aus Lg., F. 145—146° (Zers.), ll. in A., Ä., zwl. in Bzl., Lg. Grüne FeCl₃-Rk. — 3,4-Methylendioxybenzhydroxamsäurechlorid, C₈H₆O₃NCl. Aus Piperonaloxim unter starker Grünfärbung. Hellgelbe Nädelchen aus CCl₄, F. 129°, in A., Ä., zl. in Chlf., Bzl., wl. in CCl₄. — 3,4-Methylendioxybenzenyl-p-toluididoxim, C₁₅H₁₄O₃N₂, nach Extraktion mit Lg. Nädelchen aus A., F. 150—151° (Zers.), ll. in A., Ä., wl. in Bzl., Lg., unl. in W. Grüne FeCl₃-Rk. — Der sofort nach Zugabe der NOCI-Lsg. zur Oximlsg. ausfallende Nd. ist Piperonaloximhydrochlorid, C. H. O. NCI. Ausbeute 1,7 g aus 3 g Oxim. Grünes Filtrat liefert Hydroxamsäurechlorid, desgleichen genanntes Hydrochlorid mit neuem NOCl. — 3,4-Methylendioxychlornitrosotoluol, [CH₂O₂: C₆H₃·CHCl·NO]₂. Aus dem Oxim u. 3 Moll. NOCl in Ä. (1/2 Stde. bei —15°, dann Zimmertemp., bis Gasentw. beendet), weißen Nd. mit Ä. waschen. Kein scharfer F., Auftauen bei ca. 75°, geschm. bei ca. 125° (blaugrün). Zeigt weder Hydroxamsäurerk. noch Nitrosork. Lsgg. in Bzl., Chlf., CCl4, grün, besonders nach kurzem, schwachem Erwärmen. In Eg., Lg., CS2 unter 00 wl., in Ä. u. fl. HCN unl. Die grünen

IX. 1.

Lsgg. entfärben sich bei kurzem Erhitzen oder längerem Stehen u. zeigen nun starke Hydroxamsäurerk. Die Lsg. in absol. A. ist farblos. Auch trocken erfolgt langsame Umlagerung. Offenbar ist die feste Verb. dimolekular u. löst sich monomolekular. — Terephthaldihydroxamsäurechlorid, C₆H₄(CCl: N·OH)₂, Aus dem Dialdoxim unter starker Grünfärbung. Blättchen aus Chlf., F. 1880 (Zers.), ll. in A., Ä., wl. in Bzl., Lg., swl. in Chlf. — o-, m- u. p-Nitrobenzhydroxamsäurechlorid, C,H5O3N2Cl. Keine Grünfärbung. Nadeln bzw. Blättchen. aus Chlf.-Lg. bzw. CCl4, FF. 99-100, 99,5-100, 123,5—124°. — 3,4-Methylendioxy-6-nitrobenzhydroxamsäurechlorid, C₈H₅O₅N₂Cl. Aus o-Nitropiperonaloxim ohne Färbung. Nädelchen aus Chlf., F. 116-117º (Zers.), ll. in A., A., wl. in Chlf., CCl₄. — 3,4-Methylendioxy-6-nitrobenzenylpiperidoxim, C₁₃H₁₅O₅N₃. Aus vorigem u. Piperidin in Ä. Hellgelbe Nadeln aus A.-Lg., F. 181-1820 (Zers.), ll. in A., Ä., Bzl., unl. in Lg. Keine FeCl₃-Rk. — p-Cyanbenzhydroxamsäurechlorid, C₈H₅ON₅Cl. Keine Färbung. Nädelchen aus CCl₄, F. 151-152°, Il. in A., Ä., Bzl., zl. in Chlf., wl. in CCl4. - Benzhydroxamsäurechlorid-p-carbonsäure, C8H6O3NCl. Aus dem Oxim der Terephthalaldehydsäure ohne Färbung. Krystalle, F. 198-1990 (Zers.), nicht umkrystallisierbar, zl. in CH₂OH, A., Aceton, daraus gallertig ausfallend, sonst swl. oder unl. - Zimthydroxamsäurechlorid, C.H. CH: CH: CH: CCl: N.OH. Grünfärbung. Seidige Nadeln aus Lg., F. 98°. (LIEBIGS Ann. 451. 161-78. 1926.) LINDENBAUM.

Heinrich Rheinboldt und Martin Dewald, Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. III. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf aliphatische Aldoxime. (II. vgl. vorst. Ref.) Bei den aliphat. Aldoximen konnten die intermediären Chlornitrosoverbb., R·CHCl·NO, von denen bisher nur die Verb. mit R = CH₃ bekannt war, in mehreren Fällen isoliert werden. Sie sind ziemlich beständig, in festem Zustand farblos, dimolekular, unl. in W. u. k. NaOH. Die Schmelzen u. Lsgg. in organ. Solventien sind blau u. monomolekular. Die Verbb. riechen stechend, tränenreizend u. zeigen die Liebermannsche u. andere Nitrosorkk. Ihre Umlagerung in Hydroxamsäurechloride erfolgt mehr oder weniger schnell. Bei der Verb. mit R = C₂H₅ wurden diese Verhältnisse durch Mol.-Gew.-Bestst. in HCN ermittelt.

Versuche. Chlornitrosomethan, CH2Cl·NO. Aus Formaldoximhydrochlorid u. äth. NOCl-Lsg. (Kühlung), blaugrüne Lsg. schnell abdunsten, Prod. abpressen, über H₂SO₄ trocknen. Krystallin., Erweichen bei 59°, F. 62°, Zers. bei 65-66°. Die Lsgg. werden beim Stehen farblos u. zeigen dann Hydroxamsäurerk. Aus Formaldoxim selbst u. Triformaldoxim konnte die Verb. nicht analysenrein erhalten werden. -1,1-Chlornitrosoäthan, CH3 · CHCl · NO. Zur äth. Lsg. von Acetaldoxim NOCl in geringem Überschuß geben, diesen durch wenig Oxim entfernen, abdunsten. Blättchen, F. 64-65° (Bad von 58°), fest mehrere Tage beständig. Auf anderem Wege von PILOTY u. Steinbock (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3114 [1902]) dargestellt. — 1,1-Chlornitrosopropan, C2H5. CHCl·NO. Aus Propionaldoxim. Krystalle, F. 56-57°, Zers. bei 83°, an der Luft recht haltbar. Lsg. bereits in schmelzendem Bzl. deutlich blau, bei ca. 80° tiefblau, nach Abkühlen wieder schwächer, nach Kochen farblos u. Hydroxamsäurerk. Lsg. in HCN bei -10° farblos, beim Erwärmen blau. Kryoskop. Mol.-Gew.-Best, in HCN ergab zuerst 219, nach 1 Stde, bei 13° 184, nach 33 Stdn. 107, bis hierhin Zunahme der Färbung, nach weiteren 24 Stdn. Entfärbung u. Mol.-Gew. 97. Rückstand zeigt starke Hydroxamsäurerk. — 1,1-Chlornitroso-n-butan, C_8H_7 · CHCl·NO. Aus n-Butyraldoxim. Krystalle, F. 41—42°, Schmelze bei 92° plötzlich farblos (Umlagerung). -- 1,1-Chlornitrosoisobutan, (CH3)2CH·CHCl·NO. Aus Isobutyraldoxim. Krystalle, F. 36-38°, bei 75° farblos, besonders stechend riechend u. tränenreizend. - Isovaleraldoxim gab ein hellgrünes Öl, das beim Erwärmen tiefblau, bei höherer Temp. farblos wird. — 1,1-Chlornitroso-n-heptan, CeH13 CHCl·NO. Aus Oenanthaldoxim. Blättchen, Erweichen bei 40°, F. 43°, Zers. bei 75°, sll. in Ä., Bzl., Chlf., Lg., zl. in A., Eg. Tiefgekühlte Lsgg. fast farblos. Lsg. in HCN von 00 farblos, bei 16° schwach, beim Kp. (26°) stark blau, dann bei -10° starke Aufhellung u. teilweise Abscheidung der dimolekularen Verb., nach längerem Kochen u. Abdest. des HCN unverändert, keine Hydroxamsäurerk. Mol.-Gew. in Bzl. (bei 10° gel.) 269, nach kurzem Erwärmen auf 40° 272. Aus diesen Verss. folgt, daß die Dissoziation der höheren dimolekularen Chlornitrosokohlenwasserstoffe schwerer erfolgt u. reversibel ist. (LIEBIGS Ann. 451. 273—81. Bonn, Univ.)

H. P. Kaufmann, Arzneimittelsynthetische Studien. I. Die Bedeutung der Acylreste in acylierten Heilmitteln. Die Einführung von Acylgruppen in physiolog. wirksame Stoffe kann bei genügender Haftfestigkeit des Acylrestes gegenüber den spaltenden Einflüssen des Organismus unter geeigneten Resorptionsverhältnissen der Stammsubstanz narkot. Wrkgg. oder Nebenwrkgg. verleihen; denn Carboxyl- u. Alkylgruppen sind Hypnophore, d. h. sie entfalten in gewissen Fällen narkot. Effekte. Vf. verwendet unter Mitarbeit von G. Pandit und E. Rossbach antipyret. wirkende Verbb., u. zwar neben Phenetidin u. Phenylhydrazin die Salicylsäure, deren spezielle Eignung zur Best. der Wrkg. eingeführter Acyle besondere Überlegungen ergeben. Danach müssen acylierte Salicylsäuren stärkere mit der Haftfestigkeit des Acyls steigende narkot. Wrkgg. als die Stammsubstanz ausüben. — Als Untersuchungsmaterial werden eine Reihe durch Acylreste von Monocarbonsäuren substituierte Salicylsäuren durch Umsetzung der Salicylsäure mit dem betreffenden Säurechlorid in Ggw. bas. Lösungsmm., wie Pyridin u. Dimethylanilin, dargestellt. Weiterhin werden Acylreste von Dicarbonsäuren eingeführt, wobei α, β-Dicarbonsäuren nicht Acyldisalicylsäuren, sondern unter Ringschluß die Salicylsäureätherester liefern; aus o-Phthalylchlorid entsteht Salicylsäurephthalidenätherester (I), aus Succinylchlorid Salicylsäuresuccinidenätherester (II). Letzterer existiert in 2 Desmotropisomeren u. könnte mit dem früher beschriebenen (D. R. P. 196634) "Diaspirin" ident. sein. — Die bei der Rk. zwischen Phenetidin u. o-Phthalylchlorid entstehende Verb. kann als N-Phthalylydenphenetidin (III) oder wahrscheinlicher als N-[p-Äthoxyphenyl]-phthalimid (IV) bezeichnet werden; seine pharmakolog. Eigenschaften werden nicht näher untersucht. - o-Phthalylchlorid gibt in Ggw. von Dimethylanilin mit Hydrazin eigentümlicherweise die Verb. V aus je einem Mol. der Komponenten, — mit a. Methylphenylhydrazin; Phthalylmethylphenylhydrazin, dem auf Grund seiner Farbe u. Elementarzus. Formel VI zuerteilt wird, - mit Formylphenylhydrazin u. Acetylphenylhydrazin: Phthalyldiformylphenylhydrazin H·CO·NH· $N(C_6H_5)\cdot CO\cdot (CH_9)_9\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot H$ bzw. Phthalyldiacetylphenylhydrazin. Bei Phenylhydrazinen, die durch aromat. Reste substituiert sind, gelingt der Ersatz sämtlicher H-Atome: Aus Phthalylchlorid u. Hydrazobenzol (oder Benzidin) entsteht Dio-phthalylbenzidin (vgl. GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11, 2262 [1878]), mit Succinylchlorid analog Disuccinylbenzidin; dagegen erhält man bei Ggw. von Dimethylanilin o-Phthalylhydrazobenzol (VIII) bzw. Succinylhydrazobenzol (VIII). — Läßt man das Chlorid der Diäthylmalonsäure auf substituierte Hydrazine unter Zusatz von Dimethylanilin einwirken, so bilden sich Derivv. des 3,5-Diketopyrazolidinringes, z. B. mit Allylphenylhydrazin die Verb. IX. — Zur Feststellung der physiolog. Wirksamkeit der acylierten Salicylsäuren wird zunächst die Haftfestigkeit des Acyls gegenüber verd. Alkali untersucht u. gefunden, daß dieselbe mit steigender Mol.-Größe des Acyls an steigt, dagegen die Geschwindigkeit der Ausscheidung dieser Verbb. aus dem Organismus a b n i m m t. Ferner wird das Verhältnis der Lipoid- zur Wasserlöslichkeit für Salicylsäure zu 5,1, für Acetylsalicylsäure zu 1,17 u. für die höheren Glieder von der Caprylsäure ab zu co bestimmt. Die Prüfung auf die narkot. Wirksamkeit wird an Blutegeln als Vers.-Tieren mit Salicylsäure, Acetylsalicylsäure u. caprylsalicylsaurem Na durchgeführt; es zeigt sich, daß bei bestimmten Konzz. Salicylsäure u. ihr Na-Salz keine, Acetylsalicylsäure u. caprylsalicylsaures Na eine deutliche Narkose hervorrufen

Versuche. Darst. der Säurechloride nach Krafft (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1378 [1884]. 23. 2384 [1890]); sie werden unter Kühlung mit überschüssiger Salicyl-

säure in Pyridin versetzt. — Capronylsalicylsäure, $C_{13}H_{16}O_4$, aus Bzl. oder A. Nadeln oder Schuppen, F. 70°. — Caprylsalicylsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, aus A., F. 81°. — Laurinylsalicylsäure, $C_{19}H_{28}O_4$, aus A. weiße Nadeln, F. 77,5°. — Myristylsalicylsäure, $C_{31}H_{32}O_4$, aus A., F. 70°. — Palmitylsalicylsäure, $C_{23}H_{36}O_4$, aus A. mikroskop. Krystalle, F. 73 bis 74°. — Stearylsalicylsäure, $C_{25}H_{40}O_4$, aus CS_2 mikroskop. Krystalle, F. 88°. — o-Phthalylphenetidin N-[p-Åthoxyphenyl]-phthalimid, $C_{16}H_{13}O_3$ N (III oder IV); Zugabe

von Phthalylchlorid zu einer Lsg. von p-Phenetidin in Ä. unter Kühlung; aus Pyridin oder Chlf. Nadeln, F. 1890. — o-Phthalylhydrazin, C8H6O2N2 (V); Eintragen von Phthalylchlorid in Hydrazinhydrat gel. in Dimethylanilin unter starker Kühlung; aus Eg. Nadeln, die beim Kp. der H2SO4 noch nicht schmelzen. — Analog: o-Phthalylmethylphenylhydrazin, C₁₅H₁₂O₂N₂ (VI), aus Lg. gelbe Nadeln, F. 162°. — o-Phthalyldiacetylphenylhydrazin, C24H22O4N4; 3-std. Erwärmen von Acetylphenylhydrazin u. Phthalylchlorid auf 120°, Zusatz von HCl; aus A. Nadeln, F. 247°. — o-Phthalyldiformylphenylhydrazin, C₂₂H₁₈O₄N₄, Nadeln, F. 214°. — Di-o-phthalylbenzidin; 1. Versetzen von Benzidin in Ä. mit dem Säurechlorid in Ä.; 2. Erwärmen von Hydrazobenzol, Säurechlorid u. Bzl.; aus Phenol gelbe Blättchen. — Analog: Disuccinylbenzidin. o-Phthalylhydrazobenzol, C₂₀H₁₄O₂N₂ (VII); Versetzen von Hydrazobenzol in Dimethylanilin mit s. Phthalylchlorid, Ansäuern mit HCl; aus A. Blättchen, F. 1740. — Analog: o-Phthalylhydrazotoluol, C₂₂H₁₄O₂N₂, aus A. Blättchen, F. 174°. — Succinylhydrazobenzol, C₁₆H₁₄O₂N₂ (VIII), aus Eg. oder Phenol Nädelchen, F. 245° (Zers.). — Dibenzylo-phthalylhydrazin, C₂₂H₁₈O₂N₂; 2-std. Erwärmen von Dibenzylhydrazinchlorhydrat, s. Phthalylchlorid in Dimethylanilin auf 120°, Ansäuern mit HCl; aus A. Nadeln, F. 137°. — 1-Phenyl-2-allyl-4-diäthyl-3,5-diketopyrazolidin, C₁₆H₂₀N₂O₂ (IX); Erhitzen der Komponenten in Dimethylanilin auf 130°; gelbes Öl, Kp.19 190—200°. — 1,2-Dibenzyl-4-diathyl-3,5-diketopyrazolidin, C21H24O2N2, gelbes Öl. — 1-Phenyl-2-acetyl-4-diāthyl-3,5-diketopyrazolidin, C₁₅H₁₈O₃N₂, gelbes erstarrendes Öl, aus A. Nadeln, F. 96°. — 1-Phenyl-2-formyl-4-diäthyl-3,5-diketopyrazolidin, C₁₄H₁₆O₃N₂, aus Lg. u. A. Nadeln, F. 110°. (Ztschr. f. angew. Ch. 40. 69-79. Jena, Univ.) W. WOLFF.

K. v. Auwers und E. Frese, Über Synthesen von N-Acylindazolen. Vff. haben untersucht, ob das Verf., welches v. Auwers (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2081; C. 1926. I. 665) zur Darst. der 1-Toluolsulfurylindazole benutzt hat, allgemein für die Synthese von 1-Acylindazolen verwendbar ist. Die Unters. von O,N-Diacylderivv. des o-Aminobenzaldoxims (I.) nach dieser Richtung hat folgendes ergeben: Bei R' = CH₃ gelingt der Ringschluß nicht, sondern es entstehen beim Erhitzen für sich oder mit wasserfreiem Alkalicarbonat unter Abspaltung von CH₃·CO₂H o-Acylaminobenzonitrile (II.), während wss. Laugen verseifend oder zers. wirken. Bei R' = OCH₃ oder OC₂H₅ erhält

man beim Erhitzen für sich zwar auch II., in Ggw. von Carbonat jedoch unter Abspaltung von CO₂ u. R'OH 1-Acylindazole (III.). Die Natur des R spielt dabei keine Rolle. Soweit von den Acylindazolen bereits 2 Formen bekannt waren, erwiesen sich die so erhaltenen Verbb. als ident. mit den stabilen Isomeren. Keine Isomerie wurde bisher beobachtet, wenn das Acyl einer Halogen- oder Cyanfettsäure entstammte oder CO₂R bzw. CO NH₂ war. Daß diese Erscheinung auf die Unbeständigkeit der einen Form zurückzuführen ist, geht daraus hervor, daß die nach dem neuen Verf. erhaltenen Verbb. III. mit $R = OCH_3$, OC_2H_5 u. CH_2Cl mit den früher (v. Auwers u. SCHAICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1765; C. 1921. III. 1240, v. AUWERS u. ALLARDT, LIEBIGS Ann. 438. 20; C. 1924. II. 970) aus Indazol dargestellten u. als 2-Acylindazole aufgefaßten Verbb. ident, sind. Letztere sind demnach 1-Derivv. Das gleiche gilt für das Indazol-N-carbonsäurechlorid u. -N-carbonamid (v. Auwers u. ALLARDT), da ersteres mit CH3OH einen Methylester liefert, der mit dem nach dem neuen Verf. dargestellten ident. ist. Genanntes 1-Carbonamid konnte übrigens nach dem neuen Verf. bisher nicht erhalten werden. Das noch fehlende 2-Carbonamid haben Vff. aus Indazol u. Cyansäure dargestellt; es ist labil u. geht leicht in das Isomere über. — Das neue Verf. dürfte auch auf die I. entsprechenden Derivv. von o-Aminoketoximen anwendbar sein. Ein derartiges Beispiel wird beschrieben.

Das N-Carboxymethyl-o-aminobenzaldoxim liefert mit NaOH unter Abspaltung von CH_OH das 4.5-Benzo-7-oxy-[hept-1,2,6-oxdiazin] (IV. oder V.), welches gegen Alkali ziemlich beständig ist. Es steht in dieser Hinsicht zwischen dem OH-freien 7-Methylheptoxdiazin von BISCHLER, welches schon von k. Alkali aufgespalten wird, u. dessen sehr alkalibeständigem 3-Oxyderiv. (vgl. Meisenheimer u. Diedrich, Ber. Dtsch-Chem. Ges. 57, 1717; C. 1924. II. 2472). IV. (V.) konnte weder reduziert noch methyliert, wohl aber in einen Carbonsäureäthylester übergeführt werden, der sich leicht in ein Isomeres umwandeln läßt; das primäre Prod. ist vielleicht das O., das andere das N-Deriv. — Von sd. Acetanhydrid wird IV. (V.) glatt zu I. (R u. R' = CH₃) aufgespalten. Erwärmt man nur auf dem Wasserbad, so entsteht wahrscheinlich VI. (nicht isoliert). Kocht man das Rohprod. zur Entfernung des Anhydrids mit CH₂OH oder A., so wird 1 Mol. der letzteren addiert, vielleicht unter Bldg. von VII. Läßt man schließlich nach Erwärmen mit Acetanhydrid im Vakuum über CaO eindunsten, löst in Aceton, verdampft u. verreibt den Rückstand mit W., so erhält man die VII. entsprechende Säure. Diese Verbb., deren Formeln noch nicht endgültig sind, werden von Lauge sofort in IV. (V.) zurückverwandelt. — Auch von NH2OH wird IV. (V.) aufgespalten, vielleicht zu VIII. Dieses geht erst bei längerem Kochen mit NaOH in IV (V.) zurück. — Behandelt man I. (R u. R' = CH₂Cl) mit Lauge, so erhält man das Oct-1,2,6-oxdiazinderiv. IX. (X.). Es liefert ein n. Acetylderiv. u. wird von Laugen tiefgreifend verändert. — Schließlich wird noch über bisher ergebnislos verlaufene Verss. zur Synthese von 2-Acylindazolen berichtet.

$$\begin{array}{c} \text{Cers. zur synthese von 2-Acynndazoren beriehtet.} \\ \text{Ce}_{6}\text{H}_{4} < & \text{CH: N.O.CO.R}' \\ \text{NH.CO.R} & \text{Ce}_{8}\text{H}_{4} < & \text{CN} \\ \text{NH.CO.R} & \text{II.} & \text{III.} & \text{N.CO.R} \\ \text{V. Ce}_{6}\text{H}_{4} < & \text{NH.CO.R} \\ \text{NH.CO.CH}_{9} > 0 & \text{VII. Ce}_{6}\text{H}_{4} < & \text{CH: N.OH} \\ \text{NH.CO.CH}_{9} > 0 & \text{VII. Ce}_{6}\text{H}_{4} < & \text{CH: N.OH} \\ \text{VIII. Ce}_{6}\text{H}_{4} < & \text{CH: N.OH} \\ \text{NH.CO.NH.OH} & \text{IX. Ce}_{6}\text{H}_{4} < & \text{CH: N.O} \\ \text{NH.CO.CH}_{2} > 0 & \text{NH.CO.CH}_{2} \\ \end{array} \\ \text{X. Ce}_{6}\text{H}_{4} < & \text{CH: N.OH} \\ \text{NH.CO.NH.OH} & \text{IX. Ce}_{6}\text{H}_{4} < & \text{CH: N.O} \\ \text{NH.CO.CH}_{2} > 0 & \text{NH.CO.CH}_{2} \\ \end{array}$$

Versuche. O,N-Diacetyl-o-aminobenzaldoxim (nach I.), aus Bzl. + PAe., dann W., F. 131-132°, zwl. in Ä. - o-Acetaminobenzonitril (nach II.), aus Bzl., dann W., F. 131°, Il. in A., Eg., Aceton, wl. in Ä., Bzl., W., l. in verd. NaOH u. konz. HCl. o-Acetaminobenzaldoxim. Aus vorvorigem u. Soda. F. 194°. - N-Carboxymethylo-aminobenzaldehyd, C₀H₀O₂N. Aus dem Aldehyd u. ClCO₂CH₃ in Pyridin (Kältemischung). Silberglänzende Prismen aus A., F. 89—90°, II. in Eg., Aceton, Bzl., zl. in A., swl. in A., Lg., unl. in verd. Laugen u. Säuren. Liefert mit k. alkoh. NaOH 2 Substanzen, die durch Bzl. getrennt werden können. Der unl. Teil ist Verb. C₁₄H₁₂ON₂ weißes Pulver aus A. + W., F. 234—235°, ll. in Aceton, wl. in CH₃OH, A., unl. in Ä., Bzl., verd. Laugen u. Säuren, l. in konz. HCl. Der l. Teil ist eine Säure, krystallin., F. 132—1340 (Zers.), ll. in A., Bzl., wl. in Bzn., l. in verd. Säuren, mit konz. HCl CO₂-Entw. — N-Carboxymethyl-o-aminobenzaldoxim, C₉H₁₀O₃N₂. 1. Aus vorigem wie üblich. 2. Schneller aus o-Aminobenzaldoxim u. der 2-3-fachen Menge ClCO₂CH₃, mit PAe. fällen, mit verd. HCl waschen. Nadeln aus Bzl., F. 129°, ll. in A., Ä., Eg., wl. in Bzl. Geht mit HCl-Gas in Eg.-Acetanhydrid (4: 1) in ein sehr labiles Isomeres über, F. 121—123°, unl. in A., Bzl., nicht umkrystallisierbar. — O,N-Dicarboxymethyl-o-aminobenzaldoxim, C11H12O5N2 (nach I.). Aus o-Aminobenzaldoxim u. stark 2 Moll. ClCO2CH3 in Pyridin. Seidige Nadeln aus A., F. ca. 135-136° (Gasentw.), Il. in Aceton, Eg., Bzl., wl. in A., Ä., Lg. — N-Carboxymethyl-o-aminobenzonitril, C₉H₈O₂N₂. Aus vorigem bei 140—150°. Nadeln aus W. oder Lg., F. 94,5-95,5°, ll. außer in W., Bzn., in verd. NaOH allmählich u. unverändert 1. — Indazol-1-carbonsäuremethylester (nach III.). Ebenso mit einer Spur Na₂CO₃. Kp₋₁₃ 151—152°, aus PAe., F. 59—60°. — N-Carboxäthyl-o-aminobenzaldoxim, C₁₀H₁₂O₃N₂. Mit 1 Mol. ClCO₂C₂H₅ in Pyridin, Trennung vom Diester mit Bzl. oder A. Nadeln aus Lg. oder Bzl. + PAe., F. 115—116°, ll. in A., Ä., Eg., zl. in Bzl., wl. in W., Bzn. — O,N-Dicarboxäthylderiv., C13H16O5N2, Prismen aus A., F. 88,5—89°, Il. in Ä., Eg., Bzl., wl. in W., CH₃OH, A., Lg. — N-Carboxäthyl-o-aminobenzonitril, C10H10O2N2, Nadeln aus Lg., F. 103-1040, weniger sauer als obiges. -Indazol-1-carbonsäureäthylester, Öl, in Eis teilweise erstarrend. — N-Carboxymethyl-O-carboxathyl-o-aminobenzaldoxim, C12H14O5N2. Aus dem N-Deriv, u. CICO2C2H5 in Pyridin. Prismen aus CH₃OH, F. 78,5—79,5°, II. außer in Bzn. — N-Carboxymethyl-O-acetyl-o-aminobenzaldoxim, C11H12O4N2. Aus dem N-Deriv. mit sd. Acetanhydrid. Spieße aus A., F. 104,5—105,5°, ll. in Eg., Bzl., zl. in CH₃OH, A., wl. in Bzn. Wird von Soda in Aceton nicht verändert, von alkoh. Lauge in IV. (V.) übergeführt. — N-Acetyl-O-carboxymethyl-o-aminobenzaldoxim, $C_{11}H_{12}O_4N_2$, Nädelchen aus Bzl. + Bzn., F. 122—123^o (Gasentw.), Il. in A., Eg., zl. in A., Bzl., wl. in Bzn. — I-Acetylindazol. Aus vorigem mit Na₂CO₃ in sd. Bzl. (1 Tag). Prod. mit PAe. auskochen, wobei o-Acetaminobenzonitril (Hauptprod.) zurückbleibt, Lsg. einengen, auf —15° abkühlen. Aus PAe., F. 37—39° (vgl. v. Auwers, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1336; C. 1919. III. 712). — O,N-Bischloracetyl-o-aminobenzaldoxim, C₁₁H₁₀O₃N₂Cl₂. Mit Chloracetylchlorid in Aceton (Kühlung). Nadeln aus Bzl. oder A., F. 156,5—157,5°, zl. in Aceton, wl. in A., Eg., Bzl., unl. in Ä. — o-Chloracetaminobenzaldoxim, C9H9O2N2Cl. Aus vorigem mit wenig konz. HCl in sd. A., mit W. fällen. Nadeln aus Bzn. oder Bzl., F. 182—1830 (vorerhitztes Bad), meist ll., zl. in A., wl. in Bzl. — O-Carboxäthylderiv., C₁₂H₁₃O₄N₂Cl, seidige Nadeln aus CH₃OH, F. 120—120,5°, ll. in Eg., Aceton, zl. in A., Bzl., wl. in Ä. o-Chloracetaminobenzonitril, C₉H₇ON₂Cl. Aus vorigem bei 130—140°. Nadeln aus W., F. 115-116°, ll. in A., Eg., zl. in Ä., Bzl., wl. in W., Bzn. — 1-Chloracetylindazol. Mit K₂CO₈ in sd. Bzn. (Kp. 130°). Aus PAe., F. 78—79°. — N-Benzoyl- u. N,O-Dibenzoyl-o-aminobenzaldoxim, C21H16O3N2. Mit 1 Mol. C6H5COCI in Pyridin. Trennung mit w. NaOH. Erstere Verb. zeigte F. 163—1640 (vgl. v. Auwers, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1729; C. 1924. II. 2473). Letztere bildet Kryställchen aus A., F. 141—143°, ll. in Aceton, Eg., Bzl., wl.in CH₃OH, A., unl. in Ä., Bzn. — N-Benzoyl-O-carboxäthylo-aminobenzaldoxim, C₁₇H₁₆O₄N₂, seidige Nadeln aus A., F. 129—130°, ll. in Bzl., Aceton, zl. in CH₃OH, A., wl. in A. — 1-Benzoylindazol. Mit Na₂CO₃ bei 150—160°. Seidige Nadeln aus PAe., F. 92—93° (vgl. v. Auwers u. Düesberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1205; C. 1920. III. 345). — o-Benzaminobenzonitril, seidige N\u00e4delchen, F. 155—156° unverändert 1. in w. wss. Laugen. — o-Ureidobenzaldoxim, NH₂·CO·NH·C₆H₄·CH: N.OH. Aus o-Aminobenzaldoxim in wenig Eg. mit wss. K-Cyanatlsg., aus W. fraktioniert krystallisieren. Nadeln, F. 161°, ll. in CH₃OH, A., zl. in Eg., wl. in W., unl.

in Bzl., I. in verd, Laugen u. Säuren. Erwärmt man kurz mit verd. HCl, so fällt NH₄OH Verb. C₁₆H₁₅O₄N₅, F. 216—217° (Zers.), fast unl. Gibt mit CuSO₄ u. NaOH grünen Nd., mit sd. NaOH unter NH3-Abspaltung ein schwach bas. Prod. von F. ca. 250°, mit sd. Acetanhydrid ein unl. Prod. von F. 275—280°. — O-Carbonsäureäthylester, C₁₁H₁₃O₄N₃, Nadelbüschel aus CH₃OH, F. 166^o, meist wl. Gab mit K₂CO₃ in sd. Xylol kein einheitliches Prod. — Oxim des o-Aldehydo-symm. diphenylharnstoffs, C₁₄H₁₃O₂N₃. Aus o-Aminobenzaldehyd u. C₆H₅NCO in A. Nädelchen aus verd. A., F. 174—175°, ll. in CH3OH, A., zl. in Eg., wl. in A., Bzl., l. in verd. NaOH. Acetylderiv., C16H15O3N3, Nädelchen aus Bzl., F. 141—142°, ll. in Aceton, zl. in A., wl. in Bzl., swl. in A., Lg. — Indazol-2-carbonamid, C₈H₇ON₃. Aus Indazol u. K-Cyanat in Eg. + Ä. bei —15°. Nadeln aus Aceton + Ä., F. 132—133° (Bad von 125°), erstarrt wieder u. schm. dann gegen 155° (Isomerisierung), zl. in Eg., Aceton, swl. in A., Bzl., unl. in Ä. Wird schon von sd. CH₃OH verseift, durch kurzes Kochen mit Bzn. (Kp. 120°) zum 1-Isomeren (F. 166—167°) isomerisiert. — o-Benzaminoacetophenonoxim, C₁₅H₁₄O₂N₂. Keton (F. 98°) wie üblich. Würfel aus CH₃OH, F. 182,5—183°, II. in Aceton, sonst wl., schwach sauer. — O-Carboxymethylderiv., C17H16O4N2, Nadeln aus CH3OH, F. 93 bis 94°, II. in Aceton, zl. in A., Eg., Bzl., wl. in A., Bzn. — Kocht man diese Verb. mit etwas K₂CO₃ in Lg. (Kp. 130°) u. engt ein, so scheidet sich erst etwas O,N-Dibenzoylo-aminoacetophenonoxim, C22H18O3N2, aus, Nädelchen, F. 133°. Filtrat liefert dickes Öl, das mit PAe. ausgekocht wird. Die Lsg. hinterläßt 1-Benzoyl-3-methylindazol, C₁₅H₁₂ON₂, Nadeln aus CH₃OH + W., F. 66-67°, ll. in Ä., Eg., Bzl., zl. in CH₃OH, A., PAe. Entsteht auch aus 3-Methylindazol u. C6H5COCI.

4,5-Benzo-7-oxy-[hept-1,2,6-oxdiazin], $C_8H_6O_2N_2 + 2H_2O$ (IV. oder V.). Man erwärmt das Oxim kurz mit 2-n. NaOH, säuert mit Essigsäure an u. wäscht den Nd. mit Aceton. Nadeln aus W., F. 242—243° (Zers.), wl. in W., CH₃OH, A., Eg., unl. in Aceton, Bzl., Bzn., ll. in NH4OH. Gibt mit NaOH oder Soda ein wl. Na-Salz, mit HCl-Gas in A. ein gelbes Hydrochlorid. Wird bei 100—110° wasserfrei. — Carbonsäureäthylester, C11H10O4N2. Mit sd. CICO2C2H5, mit PAe. fällen. Pulver aus Bzl. + PAe., F. 60-70° (Zers.), meist ll., zl. in Ä., wl. in Bzn. Geht mit sd. Bzl. (mehrere Tage) in ein Isomeres über, F. 181—182° bei langsamem Erhitzen, sonst 10—12° höher, II. in Aceton, wl. in A. Beide Ester werden schon von k. NaOH verseift. — N-Acetyl-N-carboxymethyl-o-aminobenzaldoxim (?), C11H12O4N2 (VII.), Prismen aus Bzl. + PAe., dann A., F. 158-1590 (Gasentw.), ll. in CH3OH, Eg., Aceton, zl. in A., Bzl., unl. in Ä. — N-Acetyl-N-carboxäthyl-o-aminobenzaldoxim (?), C12H14O4N2, Rosetten aus A., F. 164-164,5°. - N-Acetyl-N-carboxyl-o-aminobenzaldoxim (?), C₁₀H₁₀O₄N₂, nach Auskochen mit Bzl. F. 153—154° (Bad von 150°), Il. in A., Aceton, unl. in A., Bzl. o-[Oxyureido]-benzaldoxim, C8H9O3N3 (VIII.), Nadeln aus W., F. 2050 (Zers.), unl. außer in verd, Säuren u. Laugen. Wird von sd. 10% ig. HCl nicht angegriffen. — 4,5-Benzo-7-oxy-[oct-1,2,6-oxdiazin], C9H8O2N2 (IX. oder X.). Darst. in wenig k. Aceton + NaOH, mit Essigsäure fällen. Scheibehen aus W., Zers. bei 251-2520 (Bad von 240°), ll. in Eg., wl. in W., A., swl. in CH₃OH, unl. in Ä., Aceton, Bzl., l. in starker HCl. Acetylderiv., C11H10O3N2, Blättchen aus Aceton-Bzl. durch Verdunsten, F. 197—198° (Bad von 187°), ll. in A., Eg., Aceton, wl. in Bzl., unl. in Ä., Bzn.

o-Nitrobenzylamid der o-Toluylsäure, C₁₅H₁₄O₃N₂. Durch Schütteln von o-Toluylsäurechlorid u. o-Nitrobenzylamin (dieses aus o-Nitrobenzylchlorid u. Phthalimid-kalium u. folgende Spaltung durch HCl-Eg.) mit NaOH. Rhomben aus A., F. 131—132°, ll. in Eg., Aceton, wl. in A., Bzl., unl. in Ä. — o-Hydroxylaminobenzylamid der o-Toluylsäure, HO·NH·C₆H₄·CH₂·NH·CO·C₆H₄·CH₃. Voriges in A. bei 0° mit NH₃, dann H₂S sättigen, nach 1 Tag mit W. fällen. Nadeln aus Bzl., F. 114—115°, ll. in A., Ä., Aceton, wl. in Bzl. Wird von Säure in ein Aminophenol umgelagert. — Verb. C₃₀H₃₀O₃N₄. Aus vorigem mit alkoh. Alkali oder durch Erhitzen über den F. oder mit etwas Carbonat in sd. Toluol. Nadeln aus CH₃OH, F. 189—190°, ll. in Eg., Aceton, zl. in

CH₃OH, A., unl. in Ä., wl. in konz. HCl, beständig gegen verd. Säuren u. Laugen. H₂SO₄-Lsg, orangerot. Aus der alkoh.-alkal. Mutterlauge wurde wenig eines Nebenprod. isoliert, Nadeln aus Bzn., F. 110-1120, Il. in A., Ä., Bzl., wl. in Bzn., schwach bas. — o-Hydrazinozimtsäure, C9H10O2N2. Aus o-hydrazinzimtsulfonsaurem Na u. feuchtem HCl-Gas. F. 196-1970. (LIEBIGS Ann. 450, 273-303, 1926, Marburg, Univ.) LINDENBAUM.

D. ORGANISCHE CHEMIE.

Eleanor B. Newton, Stanley R. Benedict und H. D. Dakin, Die chemische Konstitution von Thiasin. Thiasin, von Benedict, Newton u. Behre aus dem Blut isoliert, liefert beim Kochen mit Alkali Trimethylamin u. eine gelbe swl. Säure,

die beim Behandeln mit HNO3 in das Nitrat der Urocansäure übergeht. Vff. schließen aus dieser Rk. u. aus anderen noch nicht mit-C—CH_o—CH—CO geteilten, aus der Elementaranalyse u. der spezif. Rotation, daß das Thiasin ident. ist mit

der Base Ergothionein, von TANRET (Journ. Pharm, et Chim. 30, 145 [1909]) aus dem Ergot isoliert. Das Thiasin hat demnach obenstehende Strukturformel. (Science 64. 602. 1926. New York [N. Y.], Cornell Univ.)

Julius v. Braun, Über das Tetrophan und seine Derivate. Vom Standpunkt des Zusammenhanges zwischen Konst. u. pharmakol. Wrkg. bietet das Tetrophan (II) ein außerordentlich dankbares Objekt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3675. 56. 1724; C. 1923. I. 431. III. 443). Es wird ein Gesamtüberblick über das ganze Material gegeben, an dessen chem. Bearbeitung O. Bayer, L. Brauns, Jungmann, J. Reutter, A. Rohmer, A. Stuckenschmidt u. F. Zobel sich beteiligt haben; die pharmakolog. Beobachtungen stammen von J. Pohl. — Es wird untersucht, welche strukturellen Momente von II (1. die zwei seitlich angeordneten aromat. Ringe, 2. der mittelständige Pyridinring, 3. die COOH-Gruppe in diesem, 4. die 2-C-Brücke, die den Pyridinkern mit einem der 2 aromat. Kerne verbindet) notwendig sind, welche beseitigt oder weiter umgeformt werden können. — Die COOH-Gruppe muß, damit die Tetrophanwrkgg. zustande kommen, unbedingt vorhanden sein. Sie muß ferner am Pyridinring haften; denn wenn man sie nach C13 verlegt, erlischt die Tetrophanwrkg.; sie kann auch nicht durch eine andere funktionelle Gruppe, z. B. CH2OH, CH2NH2 oder NH2 ersetzt werden; V u. VII sind vollkommen wirkungslos, VI ist zwar nicht indifferent, es erzeugt pikrotoxinartigen Tetanus u. führt durch Respirationslähmung den Tod herbei, es fehlt ihm aber die spasmenerzeugende Wrkg. von II. - Die einzige Umformung, der man den Pyridinring unterwerfen kann, ist seine Hydrierung. Beim Tetrahydrotetrophan wird die charakterist. Wrkg. von II lediglich geschwächt. - Was die beiden aromat., in II befindlichen Kerne anbelangt, so geht die Tetrophanwrkg. restlos verloren, wenn man Kern III beseitigt. Die Angliederung eines weiteren aromat. Kerns (X) schwächt sie sehr weitgehend, desgleichen die Angliederung eines hydroaromat. Ringes an Kern III oder Kern I von II (vgl. XII). Ebenso wirkt auch die Einführung von CH3, wobei aber ihre Stellung von Einfluß ist. Die in 12 methylierte Verb. ist von II nicht allzusehr verschieden, das in 10 methylierte Deriv. ist erheblich weniger wirksam, hier ist auch die Additionsfähigkeit des N deutlich verringert, so daß wahrscheinlich zwischen beiden Tatsachen ein ursächlicher Zusammenhang besteht. Es wird also durch Anbau Chaltiger Reste an die aromat. Bestandteile von II sein pharmakolog. Charakter nur quantitativ beeinflußt, nicht qualitativ ausgelöscht; dasselbe gilt auch bzgl. der Einführung andersartiger Substituenten in die beiden Bzl.-Kerne: Br in 12 ergibt Abschwächung, Cl in 12 Verstärkung, Cl in 7 geringe Abschwächung, desgl. Einführung von NH2 u. OH; weiteres Herabsinken der Wrkg. ergibt sich durch Acetylierung der NH2-Gruppe, Ersatz durch N(CH2)2 oder die Methylierung von OH. - Der im Tetrophanmol. durch die Zwei-C-Brücke erzeugte neue C-Ring muß sich eindeutig an der in Formel II zum Ausdruck kommenden Stelle befinden u, kann nicht nach der einen

1313

oder anderen Seite des Mol. hin verschoben werden; Verb. XVI erwies sich in bezug auf die Tetrophanwrkg. als völlig indifferenter Körper, desgl. andere früher (l. c.) dargestellte Verbb., die einen neuen, aber nicht zwischen Ring II u. III (in II) gelagerten, hydrierten C-Ring hatten. — Tritt an Stelle der —CH₂-CH₂-Brücke in II —CH₂—(vgl. NÖLTING u. HERZBAUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2585; C. 1911. II. 1455), so ist keine an Tetrophan erinnernde Wrkg. mehr zu erkennen, doch beeinflußt Ersatz

der Äthylenkette durch die Trimethylenkette oder die Wegnahme von 2H aus der Äthylenkette kaum die Wrkg. Fügt man in 3 oder 4 eine CH₃-Gruppe ein, so wird die pharmakolog. Wrkg. nicht unerheblich gesteigert, desgl. durch Einführung von C2H5 in 3; gleichzeitiges Einführen von CH3 in 3 u. 4 hat eine weitere Änderung zur Folge: zunächst starker Temp.-Abfall, worauf die eigentliche Tetrophanwrkg, folgt. In den Verbb. XXVII u. XXVIII äußert sich die Wrkg. in ein klein wenig abgeschwächter Form, — Alkylierung der —CH2-Brücke (XXIX) erwies sich noch nicht als ausreichend, um tetrophanähnliche Wrkg, zu erzeugen; Kombinierung mit der Chlorierung (XXX) ergab aber das, zwar etwas schwächere pharmakolog. Bild von II. — Im Prinzip läßt also jede C-Verknüpfung des Pyridin- u. seitlichen aromat, Kerns des Atophans die Tetrophanwrkg, hervortreten; sie ist besonders kräftig, wenn sie durch 2 oder 3, weniger, wenn sie durch 1 C-Atom herbeigeführt wird; sie wächst durch Verzweigung der verknüpfenden Brücke u. nimmt ab durch Umformungen der beiden aromat. Kerne, abgesehen von der Chlorierung des Kernes I. — Das Tetrophanglucosid XXXI wirkt nicht anders als II. - Die mit 2 Tetrophanresten beladene Verb. XXXII hatte keine irgendwie erhebliche Steigerung der pharmakolog, Wrkg. - Verss., die Brücke -CH2-CH2- durch -CH2-O- zu ersetzen, führten nicht zum Ziel.

Versuche. 13-Carboxydihydronaphthacridin, C18H13O2N (Isotetrophan) (II, in dem CO₂H anstatt in 14 in 13 steht), Bldg. aus dem Decarboxylierungsprod. von II durch Nitrierung (in 13) u. Ersatz von NO2 succesive durch NH2, CN u. CO2H; fahlgelbes Krystallpulver, aus Bzl.-Lsg., F. 237°; in A. u. Bzl. bedeutend mehr l. als II; spaltet bis 300° kein CO2 ab. — Das Decarboxylierungsprod. von II gibt in w. Eg. mit konz. HNO₃ u. W. das HNO₃-Salz C₁₇H₁₃N·HNO₃; hellgelbe Nadeln, F. 158°. — Das Nitrat gibt mit konz. H₂SO₄ bei 0° neben einer der 13- anscheinend isomeren Mononitroverb. u. dem 11,13-Dinitrodihydronaphthacridin, C17H11N3O4, fast farblos, aus Eg., F. 237°; kaum l. in A. das 13-Nitrodihydronaphthacridin, C₁₇H₁₂O₂N₂, fahlgelbe Nadeln, aus Pyridin + W., F. 142°; Il. in organ. Lösungsmm., wl. in Lg., Ä. - Chlorhydrat, tiefgelbe Säulen, F. 220°. — Nitrat, F. 163° (Zers.). — Pikrat, F. 226°. — Die Nitrobase gibt mit Chromsäure in sd. Eg. das Chinon C₁₇H₈O₄N₇, gelbe Nädelchen, aus Eg., zers. sich zwischen 250 u. 270°; swl. in organ. Lösungsmm. u. wss. Säuren; l. in konz. H₂SO₄ mit rotgelber Farbe. Verbindet sich mit o-Diaminen u. ihren Derivv. zu Azinverbb. — 13-Aminodihydronaphthacridin, C₁₇H₁₄N₂, aus der NO₂-Verb. in 30% ig. Tetralin mit Ni bei etwas über 100°; Kp. 15 295—300°; gelbe Nadeln, aus Lg., F. 94—95°; ll. in organ. Lösungsmm. — Chlorhydrat, hell orange, sintert bei 275°; F. 280° (enthält 2 Mol. HCl u. 1H2O), das bei 1150 u. 15 mm abgegeben wird. — Pikrat, mit 2 Moll. Pikrinsäure, orangefarbig, F. 2020. — Mit CH₃J u. wss. NaOH entsteht C₂₀H₂₁N₂J, farblos, aus h. W., F. 176°; der Pyridin-N addiert hier anscheinend kein CH3J. — Acetylaminodihydronaphthacridin, C19H16ON2, farblos, aus Bzl., F. 197°. — Chlorhydrat C₁₉H₁₇ON₂Cl·3H₂O, hellgelbe Krystalle, F. 281°. — Wolle wird von Aminodihydronaphthacridin strohgelb angefärbt, nicht seifenecht, dunkelt im Tageslicht nach. — Durch Red. mit Sn u. HCl u. Zers. mit NaOH entsteht die Py-Tetrahydrobase C₁₇H₁₈N₂, aus Bzl.-Lg., F. 103° ; ll. in organ. Lösungsmm. außer in Lg. — Diacetylverb. $C_{21}H_{22}O_2N_2$, farblose Nadeln, aus A., F. 208°. — 13-Cyanverb. C18H12N2, aus der NH2-Verb. durch Diazotieren u. Behandlung mit K-Cu-Cyanür; schwach gelbstichige Nadeln, aus A., F. 167°; ll. in organ. Lösungsmm.; l. in konz. HCl u. 50°/0ig. H2SO4 mit rotgelber Farbe. — Gibt mit sd. wss. alkoh, Alkali das Isotetrophan. — Das Na-Salz der Naphthacridincarbonsäure gibt mit PCl₅ in w. Chlf. mit konz. wss. NH₃ das Amid der Naphthacridincarbonsäure, C18H12ON2, fast farblos, aus A. + PAe., F. 220-2220. - Der HoF-MANNsche Abbau mit Br u. NaOH in CH3OH gibt das Methylurethan des Aminonaphthacridins, C₁₉H₁₄O₂N₂, aus A. + W. oder Äthylacetat + PAe., F. 232—234°. Gibt mit konz. HCl bei 140-150° im Rohr das Chlorhydrat des 14-Aminonaphthacridins, C₁₇H₁₃N₂Cl, gelbe Nadeln; die freie Base hat F. 94—98°. — Tetrophansilber gibt in

Toluol mit Bromacetoglucose acetyliertes Tetrophanglucosid, C36H31O11N; farblose Blättchen, aus A., F. 156°; wl. in A., Bzl., l. in A.; Fehlingsche Lsg. wird erst in sd. wss. Lsg. reduziert; $\lceil \alpha \rceil_0^{22} = +21,5^{\circ}$ (in Pyridin). — Gibt mit 5-n. methylalkoh. NH₃ bei 0° das Tetrophanglucosid, C₂₄H₂₃O₇N (XXXI); F. 78—90°; l. in A., Ä., wl. in W., fast unl. in Bzl.; $[\alpha]_D^{22} = +7,97^\circ$ (in Pyridin); reduziert Fehlingsche Lsg. beim kurzen Erwärmen in wss. Suspension; wird mit sd. W., schneller mit verd. HCl hydrolysiert. w-Phthalimido-o-amidoacetophenon gibt mit α-Tetralon in alkoh.-wss. alkal. Lsg. Phthalylamidomethyltetrophan, C26H18O2N2, aus verd. A., schm. nicht bis 300°, fast unl. in W., Ä., Bzl. - Gibt bei der Verseifung mit sd. konz. HCl das 14-Amidomethyldihydronaphthacridin, C₁₈H₁₆N₂ (VI); farblos, wl. in A., Ä., ll. in W., F. 113°. — Dichlorhydrat C₁₈H₁₈N₂Cl₂, gelbe Nadeln, aus A., F. 188—190° (Zers.); ll. in W. — Acetylverb., aus A., F. 183°. — 14-Oxymethyldihydronaphthacridinchlorhydrat, C18H16ONCI (VII), aus VI in verd. HCl bei 60° + NaNO₂; gelbe Krystalle, F. 190°. — Die freie Verb. C₁₈H₁₅ON ist farblos; Il. in Ä., A., verd. Säuren, unl. in Soda; F. 140°. — β-Amidotetralin gibt in sd. wss.-alkoh. Lsg. mit NH2 · OH u. Chloralhydrat die Isonitrosoverb. $C_{19}H_{14}N_9O_9$ (XXXIII), hellgelbe Blättchen, F. 166°. — Gibt mit $90^{\circ}/_{0}$ ig, H_2SO_4 bei 70° ein Gemisch von XXXIV u. XXXV; anguläres Tetrahydronaphthisatin, C12H11O2N (XXXV), F. 189-1900, etwas schwerer l. in Bzl. u. A. als XXXIV; Phenylhydrazon, C18H17ON8, gelbe Nadeln, aus A., F. 221°; Chinoxalinderiv., hellgelb, aus Eg., schm. nicht bis 300°. — Das Isatin gibt in w. NaOH mit H₂O₂ α-Carboxy-β-amidotetralin, aus verd. A., F. 138°, aus dem durch Diazotierung in H2SO4-Lsg. u. mit h. A. u. Cu-Pulver α-Tetrahydronaphthalincarbonsäure, C₁₁H₁₂O₂, entsteht. — Lineares Tetrahydronaphthisatin, C₁₂H₁₁O₂N (XXXIV), aus A., F. 192—193°, aus Eg., F. 195°; Farbe mehr gelbrot. — Phenylhydrazon, C18H17ON8, etwas dunkler, F. 2550. — Chinoxalinderiv., gelb, schm. nicht bis 300°. — Das Isatin gibt in w. NaOH mit H₂O₂ β-Carboxy-β-amidotetralin, C₁₁H₁₃O₂N, fast farblose Prismen, aus A., F. 183°. — Gibt wie oben β-Tetrahydronaphthalincarbonsäure, C₁₁H₁₂O₂, aus A., F. 153⁶. — Im Gegensatz zur angulären Verb. kondensiert sich die lineare XXXIV glatt mit Ketonen: gibt mit Cyclohexanon in sd. wss.-alkoh. Lsg. Octohydrobenzacridincarbonsäure, C18H19O2N (XXXVI), gelbes, krystallin. Pulver, schm. nicht bis 300°. — Spaltet bei 350° CO₂ ab unter Bldg. von Octohydrobenzacridin, C17H19N, KP-15 380°; farblose Krystalle, aus Toluol, F. 146°; kaum I. in Ä. — Pikrat, kaum I. in h. A., F. 208°. — Jodmethylat, goldgelbe Nadeln, aus A., F. 231°. — Die Base gibt bei der Dest. bei dunkler Rotglut über PbO im CO2-Strom lineares Benzoacridin, C₁₇H₁₁N, goldbraune Blättchen, aus Bzl., F. 223°; l. in Bzl. mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz. — Pt-Salz, gelbes Pulver, F. 242º (Zers.), wl. in W. — Die beiden Tetrahydronaphthisatine konnten durch Dehydrierung nicht in die zugehörigen Naphthisatine verwandelt werden. — Die anguläre Verb. gibt mit Br Verb. C₁₂H₁₀O₂NBr, aus Eg., F. 223°, hat das Br vermutlich benachbart zur NH-Gruppe im aromat. Kern. — Die lineare Verb. gibt mit der ber. Menge Br Verb. $C_{12}H_{10}O_2$. NBr, aus A., F. 2360, dürfte das Br auch in Nachbarschaft zum NH-Komplex enthalten. - XXXIV gibt mit Tetralon das 11,12-Tetramethylentetrophan, C22H19O2N (XII), fast farblos, aus Soda + verd. Säure, F. 308°; swl. in A. — Gibt beim Erhitzen über den F. das der Verb. XII entsprechende Decarboxyprod., das pentacycl. Hexahydrodibenzacridin, citronengelb, F. 140—141°. — Das anguläre Isatin XXXV erwies sich Ketonen gegenüber als resistent. — α -Amidotetrahydronaphthalin gibt wie die β -Verb. mittels der Sandmeyerschen Methode das zugehörige Isatin XXXVII. — Isonitrosoverb. (entspr. XXXIII), C₁₂H₁₄O₂N₂, hellgelbe Krystalle, aus A., F. 179°. — Der Isatinringschluß wird mit H₂SO₄ bei 75° durchgeführt. — Das anguläre Tetrahydronaphthisatin, C₁₂O₂H₁₁N (XXXVII), bildet orangerote Krystalle, aus A., F. 228°. — Anil, orangerot, F. 245°. — Oxim, hellgelbe Krystalle, schm. nicht bis 300°. — Das Isatin gibt mit Na-Amalgam das farblose, bei 190° nicht schm., sich an der Luft wieder zum Isatin oxydierende Dioxindol, das durch weitere Red. mit Na-Amalgam im CO2-Strom

das Tetrahydronaphthoxindol, C₁₂H₁₃ON (XXXVIII), gibt, F. 161°. — Gibt mit Acetophenon in wss.-alkoh. alkal. Lsg. Verb. C₂₁H₁₉O₂N (XVII), deren Methylester C₂₁H₁₉O₂N F. 66° hat. — Zur Darst. von XXXII wurde p,p'-Diisatylmethan benötigt, das von BORSCHE U. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54, 2841; C. 1922. I. 273) erhalten wurde; diese Arbeit wird in einigen Punkten ergänzt. — p,p'-Dioximinoacetylaminodiphenylmethan, F. 224°. — Vff. beobachteten eine verhältnismäßig langsame Umwandlung der dem Diisatin entsprechenden Isatinsäure in das Diisatin. Beim Ansäuern der alkal. Lsg. des Diisatins mit HCl erhält man einen gelben Nd. (offenbar die freie Säure), der mit überschüssiger Säure sich löst, erst allmählich das Diisatin abscheidet u. sich langsam unter Tiefrotfärbung verändert. Die salzsaure Lsg. der Diisatinsäure gibt mit 2 Moll. NaNO2 das Di-o-oxybenzoylameisensäuremethan, C17H12O8 (XXXIX), schm. oberhalb 360°. — Das Diisatylmethan wird durch CrO₃ in sd. Monochloressigsäure zum Diisatylbenzophenon, C₁₇H₈O₅N₂, oxydiert; rotbraun; unl. in organ. Lösungsmm., schm. nicht bis 360°. — Diisatylmethan gibt mit α-Tetralon das Ditetrophenylmethan (Ditetrophan), C₃₇H₂₈O₄N₂ (XXXII); schwach gefärbt, F. 305—308° (CO₂-Abspaltung). α-Anthrol, Kp_{.13} 220—230°, fast farblos, F. etwas über 150°, aus Bzl. 158°, gibt in Dekalinlsg. mit H₂ u. Ni unterhalb von 200° neben meso-Dihydro-α-anthrol (F. 100°) u. einem höher molekularen Stoff das α-Tetrahydroanthracenketon, C₁₄H₁₂O; Kp.₁₆ 218 bis 220°; ll. in Bzl., l. in k. Ä. u. CH₃OH, fast unl. in PAe.; weiße Nadeln, aus Ä., F. 95 bis 96°. — Oxim, C₁₄H₁₃NO, farblose Krystalle, aus Bzl., F. 170°. — Semicarbazon, C₁₅H₁₅ON₃, F. 250° (Zers.), swl. in organ. Lösungsmm. — Phenylhydrazon, C₂₀H₁₈N₂, gelbe Krystalle, F., aus A., 116°. — Das Keton verbindet sich mit Pikrinsäure im molekularen Verhältnis; C₂₀H₁₅O₇N₃, citronengelbe Nadeln, F. 118°. — Das Keton gibt, wenn man es für sich einige Min. bei gewöhnlichem Druck im Sieden erhält, Anthracen, wobei einfach W. abgespalten wird. — Die Kondensation des Ketons mit Isatin gibt das 6,7-Benzotetrophan, C22H15NO2 (X), fast unl. in allen Lösungsmm.; Na-Salz, farblose Nadeln, aus Soda; X schm. bei 300° unter CO,-Abspaltung u. Bldg. von Dihydrobenzonaphthacridin, C21H15N; schwach gelbe Krystalle, aus Bzl.-PAe., F. 160°; ll. in Bzl., l. in k. A., Ä. Gibt mit konz. HCl ein wl., tiefrotes Chlorhydrat. — m-Nitrotetralon, $C_{10}H_9O_3N$ (XXXX), aus γ -Phenylbuttersäure in konz. H_2SO_4 bei -10^9 mit konz. HNO_3 + konz. H₂SO₄; aus Tetralon bei —10° in rauch. HNO₃ neben Isomeren, die mit Wasserdampf flüchtig u. in organ. Lösungsmm. leichter l. sind; aus Ä. + PAe., F. 105°; farblose Krystalle, II. in A., I. in Ä., etwas I. in W.; läßt sich nicht ganz ohne Zers. dest. — Gibt bei der Red. mit SnCl₂ u. HCl die Ketonbase C₁₀H₁₁ON, aus h. W., F. 136°, wl. in A., A., l. in h. W., — Chlorhydrat, F. 181°. — Pikrat, F. 165°. — Acetylverb., farblose Nadeln, aus A., F. 166°. — o-Oxybenzalverb. C₁₇H₁₅O₂N, gelbe Nadeln, F. 139°. — Die Base gibt bei der Red. in absol. A. mit Na ar-Tetrahydro-β-naphthylamin, F. 38°. — Gibt mit 2 Moll. CH₃J u. 2 Moll. NaOH in wss.-alkoh. Lsg. die Dimethylbase u. das quartare Jodid. Letzteres, C₁₃H₁₈ONJ, bildet farblose Krystalle, F. 202—203°. — Das Filtrat vom quartären Jodid, das erst grün, dann rot ist, gibt + Alkali die Dimethylbase; Pikrat C₁₈H₁₈O₈N₄, gelbe Nadeln, F. 153°. — Ebensowenig destillierbar wie das N-Dimethylaminotetralon ist die N-Oxyäthylverb., die aus dem Aminoketon mit Athylenchlorhydrin entsteht; Pikrat C₁₈H₁₈O₉N₄, F. 126°. — Das Amidotetralon gibt bei Diazotierung in H₂SO₄-Lsg. u. Verkochung das m-Oxytetralon, C₁₀H₁₀O₂, Krystalle, aus W., F. 159°, l. in W., A., kaum in Ä. — Acetylverb., C₁₂H₁₂O₃, aus A., F. 82°. — Das Oxyketon gibt mit Alkali u. Dimethylsulfat die Methoxyverb. C11H12O2; F. 60°; kaum in W.; infolge einer kleinen Beimengung (?) tief rot gefärbt. — Diazotierung des Amidotetralons u. Behandlung mit Kupferchlorür gibt m-Chlortetralon, C₁₀H₉OCl, Krystalle, F. 94°. — Semicarbazon, C11H12ON3Cl, farblose Nadeln, aus W.-A., F. 226°. — Die sich von vorstehend beschriebenen Tetralonderivv. ableitenden, in Stellung 7 substituierten Tetrophanderivv. bilden sich mit Isatin u. Alkali in w. wss.-alkoh. Lsg. — 7-Chlortetrophan, C₁₈H₁₆O₂NCl, fast unl. in allen Lösungsmm.; elfenbeinfarbiges Pulver,

1317

F. 207—208° unter CO₂-Abspaltung u. Bldg. von 7-Chlordihydronaphthacridin, C₁₇H₁₂· NCI, farblos, aus A., F. 124°. — 7-Amidotetrophan, C18H14O2N2, aus h. W., F. 297°; kaum l. in organ. Lösungsmm. — Dichlorhydrat, gelbstichige Nadeln, wl. in konz. HCl. — 7-Acetamidotetrophan, C₂₀H₁₆O₃N₂, l. in Alkali, gelb, F. 315°. — 7-Dimethylamidotetrophan, C₂₀H₁₈O₂N₂, fast farblos, kaum l. in W., etwas l. in h. A., F. 278°. — 7-Oxyäthylamidotetrophan, C20H18O2N2, kaum gefärbt, F. 295°. — 7-Oxytetrophan, C₁₈H₁₃O₃N, F. oberhalb 300°; fast unl. in W., zl. in h. A. — Acetylverb., F. 102°, farblos. — 7-Methoxytetrophan, C₁₉H₁₅O₂N, F. 123°, hellgelb, aus A. — Acetophenon, α-Brompropionsäureester u. Zn geben in Bzl. mit etwas J Dimethylzimtsäureester, $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot (CH_3)C : C(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, $Kp._{13}$ 133°. Gibt beim Verseifen mit Alkali Acetophenon u. Propionsäure u. nur wenig Dimethylzimtsäure, C11H12O2, Kp.13 1650, -F. 101°. — Gibt bei der Red. mit Pt + H₂ den α,β-Dimethylhydrozimtsäureester, C₁₃H₁₈O₂, Kp.₁₃ 133°. — Gibt bei der Red. mit Na u. A. β-Methyl-γ-phenyl-n-butylalkohol, C11H16O, Kp.13 132-133°; riecht nach Rosen. - Gibt mit h. rauch. HBr β-Methyl-γ-phenyl-n-butylbromid, C₁₁H₁₅Br, Kp. wie der Alkohol. — Das Bromid gibt mit KCN das Nitril der β-Methyl-γ-phenyl-n-valeriansäure, C₁₂H₁₅N, Kp.₁₅ 148—149°. — Gibt mit konz. HCl im Rohr bei 120° die Säure C₂₂H₁₆O₂, Kp.₁₃ 175°. — Das Chlorid der Säure, Kp.13 134°, gibt in CS2 mit AlCl3 Dimethyltetralon, C12H14O; mit Wasserdampf flüchtig; Kp_{13} 142—143°; $n_{\alpha}^{15} = 1,5524$; D_{H}^{15} 1,0513; Mol.-Ref., ber. für $C_{12}H_{14}O$: 52,14; gef. 52,95. — Semicarbazon, C₁₃H₁₇ON₃, aus CH₃OH, F. 1770. — Die Kondensation des Dimethyltetralons mit Isatin führt nur sehr langsam zum 3,4-Dimethyltetrophan, C₂₀H₁₂O₂N, schwach rötliches Pulver; sll. in A.; F. 175—177°. — α-Åthyl-β-phenylpropionsäure, C11H14O2, aus Benzylmalonsäureester u. Benzyläthylmalonsäureester durch Verseifen mit Alkali, Ausfällen mit HCl etc.; Kp.14 1680. — Äthylester, C13H18O2, Kp.₁₃ 131—132°. — Gibt bei der Na-A.-Red. β-Äthylphenyl-n-propylalkohol, C₁₁H₁₆O, Kp.₁₃ 134—135°; riecht rosenähnlich. — Bromid, C₁₁H₁₅Br, Kp.₁₃ 125—126°. — Nitril der β-Äthyl-γ-phenyl-n-buttersäure, C₁₂H₁₅N, Kp.₁₃ 142—143°. — Gibt mit HCl im Rohr Äthylphenylbuttersäure, C₁₂H₁₆O₂, Kp.₁₃ 174—175°. — Das Chlorid, Kp.₁₃ 146°, gibt wie oben behandelt, Athyltetralon, C₁₂H₁₄O, Kp.₁₃ 145°; D._H^{17,5} 1,0588; n_D^{17,5} = 1,5529; Mol.-Ref., ber. für C₁₂H₁₄O: | 52,14; gef. 52,60. — Semicarbazon, C₁₃H₁₇ON₃, aus CH₃OH, F. 165°. — Oxim, C₁₂H₁₅ON, ll. in A., F. 188°. — Umsetzung des Äthyltetralons mit Isatin verläuft außerordentlich langsam unter Bldg. von 3-Äthyltetrophan, C₂₀H₁₇O₂N, F. 204—205°. — 4,5-Äthylentetrophan, C₂₀H₁₅O₂N (XXVII), aus 6-Ketotetrahydroacenaphthen + Isatin; schwach gelb, zers. sich bei 300° unter CO₂-Abspaltung. — 4,5-Trimethylentetrophan, C21H17O2N (XXVIII), ebenso aus Hexahydrobenznaphthenketon + Isatin; Zers. bei 262-264°. - α-Methylhydrindon gibt mit w. Isatin Isotetrophan, C18H13O2N (XXIX), fast unl. in organ. Lösungsmm.; rein weiß, F. 310° (Zers.). — Mit p-Chlorisatin entsteht das Cl-Deriv. C₁₈H₁₂O₂NCl (XXX), hellgelbes Pulver, F. 292° (Zers.). — α-Phenyl-β-phenylpropylcinchoninsäure, C₂₅H₂₁O₂N (XVI), aus Phenylbutylphenylketon u. Isatin in w. alkoh.-wss.-alkal. Lsg.; farbloses Pulver, F. 244-246° (Zers.). - γ-Chromanon u. Isatin konnten miteinander auch nicht spurenweise zu dem O-haltigen Analogon des Tetrophans umgesetzt werden, da es eine Selbstkondensation erleidet, die schon durch Erwärmen von Chromanon allein mit wss.-alkoh. Alkali eintritt u. zu einem Prod. führt, das bei 50° zusammensintert, sll. in Alkali ist, daraus mit CO2 fällbar; unl. in k., l. in sd. A., Bzl. Mol.-Gew. ca. 500-600; Analyse weist auf W.-Austritt aus mehreren Chromanonmoll. hin. (LIEBIGS Ann. 451. 1-54. 1926. Frankfurt a. M., Univ.)

Otto Diels und Kurt Alder, Über die Ursachen der "Azoesterreaktion". (Vgl. DIELS u. Mitarbeiter, LIEBIGS Ann. 429. 1. 437. 309. 443. 242; C. 1923. I. 230. 1924. II, 311. 1925. II. 823.) Um über die Ursachen u. den Verlauf der "Azoesterreaktion" weiteren Aufschluß zu erhalten, wurde die Einw. von Azoester auf verschiedenartige ungesätt. KW-stoffe untersucht, weil deren Reaktionsfähigkeit nicht

durch "fremde" Gruppen getrübt erscheint. — Isopren u. Myrcen liefern die Verbb. I. u. II., reagieren also wie Cyclopentadien unter 1,4-Addition an die Konjugation. -Styrol, in welchem die eine Doppelbindung der Konjugation durch Zugehörigkeit zum Kern "gelähmt" ist, addiert 2 Moll. Azoester unter Bldg. der gesätt. Verb. IV. Als primäres Rk.-Prod. ist III. anzunehmen (1,4-Addition). Durch KOH wird IV. in das K-Salz V. übergeführt, dessen freie Säure sich sofort zu VI. dehydratisiert. — Stilben reagiert nicht mit Azoester. Durch den zweiten Kern wird die Restaffinität des endständigen C-Atoms des Styrols u. damit die Möglichkeit der 1,4-Addition aufgehoben. — Dagegen addiert asymm. Diphenyläthylen 2 Moll. Azoester zur ungesätt. Verb. VII. — Auch symm. Methylphenyläthylen nimmt 2 Moll. Azoester auf. Der ungesätt. Charakter der Verb. zeigt, daß sie nicht das Homologe von IV. ist. Wahrscheinlich besitzt sie Formel VIII. - Dagegen verbindet sich asymm. Methylphenyläthylen nur mit 1 Mol. Azoester. Die Eigg. der Verb. sind mit Formel IX. im Einklang. — Auch Inden addiert, u. zwar äußerst träge, 1 Mol. Azoester. Vff. nehmen für die Verb. Formel X. an. - Ferner wurden einige sogen. "Styrolene" (Klages, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2301 [1904]) untersucht, nämlich α-Phenylbutadien, α-Phenyl-δ-methylbutadien u. trans, trans-α,δ-Diphenylbutadien. Sie addieren 1 Mol. Azoester. Die Eigg. der Rk.-Prodd. sprechen dafür, daß sie ebenfalls unter 1,4-Addition entstanden sind, z. B. XI. Die nach Eliminierung der CO₂R-Gruppen erhaltene cycl. Base konnte zum bekannten 1,4-Diphenyl-1,4-diaminobuten, NH2 · CH(CaH5)· CH: CH·CH(C₆H₅)·NH₂, reduziert werden. — Phenylacetylen u. Diphenyldiacetylen reagieren nicht mit Azoester. — Anschließend wurde das Verh, einiger heterocycl. Verbb. untersucht. Pyrrol liefert ein amorphes Prod., welches unübersichtliche Spaltungen erleidet, so daß dessen Konst. nicht zu ermitteln war. Sicher ist nur, daß mindestens 3 Moll. Azoester mit 1 Mol. Pyrrol zusammentreten. reagiert nicht, Furan dagegen glatt, entsprechend den von Steinkopf u. Otto (Liebigs Ann. 424. 66; C. 1921. III. 1234) aufgestellten Formeln. — Das verschiedene Verh. der KW-stoffe zeigt von neuem, daß der Azoester über feine energet. Unterschiede Aufschluß zu geben vermag.

$$\begin{array}{c} I. \quad HC \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO_2R \\ II. \quad CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO_2R \\ III. \quad CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO_2R \\ III. \quad CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO_2R \\ III. \quad CH_4 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO_2R \\ III. \quad CH_5 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO_2R \\ III. \quad CH_6 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO_2R \\ III. \quad CH_7 \cdot CO_2R \\ III. \quad CH_8 \cdot CH_8 \cdot N \cdot CO_2R \\ III. \quad CH_8 \cdot CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad CH_8 \cdot CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad CO_2R \cdot N \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_2R \\ III. \quad N \cdot CO_2R \cdot NH \cdot CO_$$

Versuche. 1,2-Dicarboxäthyl-4-methyltetrahydropyridazin, $C_{11}H_{18}O_4N_2$ (I.). Aus den Komponenten ohne Lösungsm., nach 2 Tagen im Hochvakuum dest. Dickes Öl, Kp._{0,15} 115°. Addiert stürm. Br, dagegen träge H (+ Pd). — Verb. $C_{15}H_{24}O_6N_4$. Aus Isopren u. Azodicarbondiglycinester, (: N·CO·NH·CH₂·CO₂C₂H₅)₂, in wenig absol. A. (Rohr, 100°, 5 Stdn.). Nadeln aus A., F. 158°. Dibromid, $C_{15}H_{24}O_6N_4Br_2$, Nadeln aus CH₃OH, F. 175°. — 1,2-Dicarboxymethyl-4-isohexenyltetrahydropyridazin, $C_{14}H_{22}O_4N_2$ (II.). Analog I. (einige Stdn.). Dickes Öl, Kp._{0,2} 145°. Addiert lebhaft Br, entfärbt KMnO₄. — Verb. $C_{16}H_{20}O_6N_4$ (IV., R = CH₃). Darst. in sehr wenig Ä.

(12 Stdn.), Prod. unter starker Kühlung mit Ä. verreiben. Aus CH₃OH, F. 178, ll. in Chlf., sonst zwl., beständig gegen konz. HCl, wss. NH₄OH, Br, Ozon, H. — Kaliumsalz $C_{11}H_{13}O_4N_4K$ (V.). Aus IV. mit $33^{\circ}/_{0}$ ig. wss. KOH (Wasserbad). Krystalle aus wenig W., F. 146—1470 unter Aufblähen. — Verb. $C_{11}H_{12}O_3N_4$ (VI.). Aus V. mit 50% ig. Essigsäure. Aus CH3OH, F. 1830 (Zers.). — Verb. $C_{22}H_{24}O_8N_4$ (VII., R = CH₃). Darst. bei 90-100°, glasartige M. mit Ä. verreiben. Prismen aus CH₃OH, F. 188°, unl. in W., sonst zwl. Entfärbt Br. — Verb. C₁₇H₂₂O₈N₄ (VIII., R = CH₃). Ohne Lösungsm. bei Zimmertemp. (1-2 Tage), KW-stoff im Vakuum entfernen, mit PAe. verreiben. Prismen aus CH₃OH, F. 142°. Entfärbt Br. — o-[Dicarboxymethylhydrazino]-methovinylbenzol, C₁₃H₁₆O₄N₂ (IX.). In sehr wenig Ä. (12 Stdn.), nach Zusatz von Ä. stark kühlen. Krystalle, F. 82°, Il., unl. in W., PAe. Addiert stürm. Br, entfärbt KMnO₄. Dibromid, C₁₃H₁₆O₄N₂Br₂, Krystalle aus Essigester, F. 1640. — o-[Dicarboxymethylhydrazino]-isopropylbenzol, C13H18O4N2. Durch Hydrierung von IX. in A. (+ kolloidalem Pd), Rohprod. in absol. Ä. stark kühlen. Krystalle aus CH₃OH, F. 62°, sll., beständig gegen Br u. KMnO₄. — o-[Dicarboxymethylhydrazino]-acetophenon, C12H14O5N2. Durch Ozonisierung von IX. in Chlf., öliges Ozonid mit h. W. zerlegen, wobei HCHO auftritt. Prismen aus CH₃OH, F. 104°, meist zl. Phenylhydrazon, C18H20O4N4, aus CH3OH, F. 1560. — Verb. C15H18O4N2 (X., R = C₂H₅). Ohne Lösungsm., nach 1 Monat Inden im Vakuum entfernen, Rückstand mit Ä. verreiben. Nadeln aus CH₃OH, F. 107°. — 1,2-Dicarboxymethyl-3,6-diphenyltetrahydropyridazin, $C_{20}H_{20}O_4N_2$ (XI.). Aus Diphenylbutadien u. Azoester ohne Lösungsm. bei ca. 100° (einige Min.). Nadeln aus Acetonitril, F. 182°. Dibromid, ConHonO4N2Bro, Nadeln aus Acetonitril, F. 183—184°. — 3,6-Diphenyltetrahydropyridazin, C16H16N2. Aus XI. mit sd. methylalkoh. KOH, mit HCl ansäuern, mit NH4OH fällen. Nadeln aus Essigester, F. 157°, schwach bas. Hydrochlorid, Krystalle, F. 185°, zwl. in W. — 1,4-Diphenyl-1,4-diaminobuten. Aus vorigem mit Zinkstaub u. h. verd. HCl. Pikrat, Nadeln aus W., verkohlt bei 230°. — Verb. $C_{22}H_{35}O_{12}N_7$. Aus Pyrrol u. 3 Moll. Azoester in Ä. bei -10° (12 Stdn.). Hellgelb, amorph, erweicht bei 50-60°, meist l., unl. in W., Lg. Wird von Laugen, Säuren, Anilin, Hydrazinen unter Abspaltung von Hydrazoester zers. Mit Hydrazin entsteht ein wl., hochschm. Prod. (LIEBIGS Ann. 450. 237-54. 1926. Kiel, Univ.) LB.

P. A. Levene und Lawrence W. Bass, Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Uridin. Die Verss. von Fosse, Hieulle u. Bass (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 811; C. 1924. I. 1932) über die Einw. von Hydrazinhydrat auf Uracil u. Thymin werden auf Uridin übertragen. Die Verss. bestätigen die Annahme, daß der Riboserest am N sitzt (vgl. I). Als Prodd. der Einw. von Hydrazin entsteht ein ribosefreies $C_5H_9O_4 \cdot N \cdot CO \cdot NH$ Pyrazolonderiv., aber keine merklichen Mengen Harnstoff. Isolierung der Spaltprodd. erfolgt mittels Xanthydrol.

Die Möglichkeit der Isolierung des zu erwartenden Harnstoffribosids wurde am Harnstoffglucosid ausprobiert. Dieses gibt mit Xanthydrol ein wl. Monoxanthylderiv., nach Einw. von Hydrazinhydrat kann weder Harnstoff noch Harnstoffglucosid isoliert werden; während es möglich ist, Harnstoff aus seinem Gemisch mit Hydrazin u. Glucose mittels Xanthydrol abzuscheiden. — Durch Einw. von 1 ccm Hydrazinhydrat auf 0,4 g Uridin bei 65° (1 Stde.) entsteht eine trübe, hellbraune Lsg.; man l. in 13 ccm W. u. 14 ccm Eg. u. setzt 1,4 g Xanthydrol in 14 ccm Eg. zu. Der Nd. wird aus Aceton krystallisiert; Dixanthylpyrazolon, C₂₉H₃₀O₃N₂; 100 ccm sd. Aceton l. ca. 0,2 g. Dixanthylharnstoff ist nicht anwesend, was aus der glatten Löslichkeit der Ndd. in Aceton hervorgeht. 100 ccm sd. Aceton l. < 0,008 g Dixanthylharnstoff. — Dixanthylharnstoff, C₂₇H₂₀O₃N₂, wird leicht erhalten durch Einw. von Xanthydrol auf erhitzte Gemische von Hydrazin u. Harnstoff oder von Hydrazin, Harnstoff u. Glucose bzw. Ribose. F. 263° (aus Pyridin). — Xanthylharnstoffglucosid, C₂₀H₂₂O₇N₂. Aus Harnstoffglucosid u. Xanthydrol in essigsaurer Lsg. Die

Mischung erstarrt zu einem schwer filtrierbaren Gel, das sich nicht umkrystallisieren läßt u. durch Waschen mit A. gereinigt wird. F. 216—219° (Zers.); ist in essigsaurer Lsg. linksdrehend. — Einw. von Hydrazin auf Harnstoffglucosid. 0,4 g Glucosid, 0,5 ccm Hydrazinhydrat, 1 ccm W. 1 Stde., bei 65°; die Mischung erstarrt beim Abkühlen; mit Xanthydrol läßt sich weder Harnstoff noch Harnstoffglucosid nachweisen. (Journ. Biol. Chem. 71. 167—72. 1926. New York, Rockefeller Inst.) OST.

Ernst Späth und Nikolaus Polgar, Über Opiumalkaloide. V. Pseudopapaverin und Methylenpapaverin. (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1272; C. 1925. II. 1168; als Mitt. I—III. werden nachträglich angegeben Monatshefte f. Chemie 41. 297; 42. 273; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 200; C. 1921. III. 343. 1922. I. 502. 1925. I. 1086.) Zur Nachprüfung der Annahme von O. HESSE, daß im Opium an Stelle des

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_3O} \cdot \\ \operatorname{CH_3O} \cdot \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \operatorname{C:CH_2} \\ \\ \operatorname{OCH_3} \end{array}$$

Papaverins, C₂₀H₂₁O₄N, ein ähnlich gebautes Alkaloid der Formel C₂₁H₂₁O₄N, *Pseudopapaverin*, vorkommen könne, haben Vff. Proben von Pseudopapaverin aus der Sammlung O. HESSE mit Papaverin verglichen u. festgestellt, daß sie miteinander ident. sind. Der Ausdruck Pseudopapaverin ist also zu streichen. — Für das von Königs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3612) aus Papaverin u. CH₂O erhaltene *Methylen-papaverin*, C₂₁H₂₁O₄N, wurde nebenst. Konst. ermittelt. Die in α-Stellung zum N befindliche

Methylengruppe am Isochinolinkern des Papaverins besitzt demnach gegen Aldehyde dieselbe Rk.-Fähigkeit wie Methylengruppen, die in α - oder γ -Stellung am Chinolinkern haften.

Versuche. Papaverin, Chlorhydrat, F. 225—226°; freie Base, F. 147—148°; Bromhydrat, $C_{20}H_{21}O_4N$, HBr, F. 213—214°; Pikrat, F. 186—186,5°; saures Oxalat, F. 201,5—202° (Zers.); Pt-Salz, $(C_{20}\dot{H}_{21}O_4N)_2H_2PtCl_6$, F. 212—213°. — Methylen-papaverin, $C_{21}H_{21}O_4N$, aus A.-Ä. + W., F. 155,5°. — $(C_{21}H_{21}O_4N)_2H_2PtCl_6$. — Jodmethylat, $C_{22}H_{24}O_4NJ$, Krystalle, aus h. W. — Gibt in verd. H_2SO_4 + Lauge mit KMnO₄ Papaveraldin. — Bei der katalyt. Hydrierung in $10^{\circ}/_{\circ}$ ig. Essigsäure in Ggw. von Pd-Tierkohle werden 2 Atome H aufgenommen unter Bldg. von Dihydromethylen-papaverin, $C_{21}H_{23}O_4N$, aus Ä., F. 154°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2787—90. 1926.)

Ernst Späth und Hans Epstein, Über Opiumalkaloide. VI. Konstitution des Kodamins und des Pseudolaudanins. (V. vgl. vorst. Ref.) Vff. beweisen für Kodamin die Konst.-Formel VIII, für das ψ-Laudanin Formel IX. Letzteres stellt also nicht die Racemform des natürlichen Kodamins dar. Das Phenolbetain, das man aus quaternären Papaverinsalzen durch h. Barytlaugen erhält, besitzt demnach die verseifte CH₃O-Gruppe an Stelle 6 des Isochinolinkerns u. hat Konst. X.

Versuch e. Kodamin, C₂₀H₂₅O₄N (VIII) (von A. Weller aus der Sammlung von O. Hesse), F. 126—127°; enthält 3 OCH₃-Gruppen. Gibt bei der Methylierung in absol. CH₃OH mit Diazomethan d-Laudanosin, F. 84—86°. Gleiche Teile des methylierten Kodamins u. des 1-Laudanosins ergaben rac. Laudanosin. — Kodamin gibt bei der Äthylierung in A. mit C₂H₅J u. Ätzkali u. Oxydation mit KMnO₄ Veratrumsäure. — Zur Feststellung, ob bei der Oxydation von laudanosinartigen Verbb. corydaldinähnliche Stoffe entstehen, wurden zunächst Verss. mit rac. Laudanosin vorgenommen. — Dieses gibt in verd. H₂SO₄ mit Ätzkali u. KMnO₄ neben Veratrumaldehyd das N-Methylcorydaldin, C₁₂H₁₅O₃N (I); F., aus Ä.-PAe., 125—126°. Entsteht auch aus 1-β-Aminoäthyl-3,4-dimethoxybenzol (Homoveratrylamin) über V u. VI. — 6,7-Dimethoxy-3,4-dihydroisochinolin (VI), aus Homoveratrylamin mit wasserfreier Ameisensäure bei 160° u. Behandlung mit P₂O₅ in sd. Toluol; Pikrat, C₁₇H₁₆O₉N₄, gelbe Krystalle, aus A., F. 204—206°. — Die aus dem Pikrat erhaltene Base gibt

mit CH_3J in Bzl. das entsprechende Jodid, $C_{12}H_{16}O_2NJ$; gelbe Krystalle, aus h. Aceton, F. 2020. — Das Jodid gibt nach Verwandlung in das Chlorid mit KMnO₄ das 1-Keto-2-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (I). — 6-Åthoxy-7-methoxy-3,4-dihydroisochinolin gibt mit CH₃J das Jodid C₁₃H₁₈O₂NJ, gelbe Krystalle, aus h. Aceton, F. 187-1890 (sintert knapp vorher). Das aus dem Jodid erhaltene Chlorid gibt mit KMnO₄ 1-Keto-2-methyl-6-\(\alpha\)thoxy-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, C₁₃H₁₇O₃N, F., aus Ä.-PAe., 97—97,5°. — 6-Methoxy-7-äthoxy-3,4-dihydroisochinolin gibt das Jodid C₁₃H₁₈O₂NJ, gelbe Krystalle, F. 170—172°. — Das entsprechende Chlorid gibt mit KMnO, 1-Keto-2-methyl-6-methoxy-7-\(\alpha\)thoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, C₁₃H₁₇O₃N, F. 120-1210. - Kodamin gibt in absol. A. + äther. Diazoäthan O-Äthylkodamin dieses bei der Oxydation mit KMnO4 das 1-Keto-2-methyl-6-methoxy-7-äthoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin. — Das *\psi-Laudanosin* von Decker u. Eichler (Liebigs Ann. 395. 377) stellt noch keine reine Verb. dar; das reine Prod., aus wenig A., hat F. 120-1210. - Gibt bei der Methylierung mit Diazomethan rac. Laudanosin. w-Laudanosin gibt in A. mit äther. Diazoäthan u. energ. Oxydation des äthylierten Prod. mit KMnO4 Veratrumsäure u. Methyläthyläther-nor-m-hemipinsäure. — Bei der mit einer geringen Menge KMnO₄ durchgeführten Oxydation des äthylierten ψ-Laudanins konnte Bldg. des 1-Keto-2-methyl-6-äthoxy-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolins beobachtet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2791—2800. 1926. Wien, Univ.) BUSCH.

Julius v. Braun und Robert Sidney Cahn, Untersuchungen über Morphiumalkaloide. VII. (VI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1999; C. 1920. I. 78.) Die Verss, bezwecken eine weitere Klärung der zwei schwachen Punkte in der Knorr-HÖRLEINschen Kodeinformel (I), die Stelle der Verknüpfung von C15 im N-haltigen Ring mit dem Phenanthrenskelett u. die Art u. Stellung der Lückenbindung im Ring III. Sie wurden z. T. in der Festschrift des Physikal. Vereins Frankfurt a. M. 1924 veröffentlicht. — Die von v. Braun an Stelle der Doppelbindung 8,14 in I in Vorschlag gebrachte Brückenbindung 6,8 erweist sich als unhaltbar. — Vff. kommen zu der Ansicht, daß für die Doppelbindung die 7,8-Stellung (vgl. WIELAND, LIEBIGS Ann. 444. 82; C. 1925. II. 1441; GULLAND u. ROBINSON, Mem. and Proc. Manchester Soc. 1924/25. Nr. 10) in Frage kommt. Dann ergibt sich für das α-Methylmorphimethin Formel X, für die β -Verb. VII, u. das Verh. der 2 Stoffe gegen die Zufuhr von 2 H, wobei aus α das Dihydroprod. XII u. aus β die II-Dihydroverb. XIII entsteht, ist leicht zu deuten. Aus dem Verh. des Geraniols ist bekannt, daß die zum OH β, γ -ständige Doppelbindung leichter H als die entferntere aufnimmt. Wenn im β-Körper diese Aktivierung durch ein benachbartes OH fehlt, so ist verständlich, daß die Styroldoppelbindung 9,10 sich dem H gegenüber als die aufnahmefähigere erweisen wird. - Für die aus Pseudo- u. Allopseudokodein entstehenden 2 stereo-

IX. 1. 86

isomeren Methine, das ε- u. ξ-Methylmorphimethin ergibt sich dann Formel XIV, bei denen die Dihydrierung zu den raumisomeren III-Dihydroverbb. XV führen wird. — Vff. schließen sich also der Ansicht von WIELAND u. ROBINSON an, daß im Ring III eine Doppelbindung 7,8 vorhanden ist; doch die Tatsache, daß im Kodeinon benachbart zum CO eine CH₂-Gruppe steht, spricht gegen diese Annahme. — Weiter erörtern Vff. die Momente, die für eine Haftstelle von C₁₅ an C₁₃ oder an C₅ sprechen; ihre Verss. sprechen bestimmt nicht für eine Stellung der N-haltigen Seitenkette in Stellung 5. Wie in der Frage der Doppelbindung, sind auch hier die Verhältnisse noch nicht restlos geklärt.

Versuche. III-Dihydro-α-methylmorphimethin (XII), aus α-Methylmorphimethin mit H₂ u. Ni in 90% ig. alkoh. Lsg. bis zur Aufnahme von 2 Atomen H; ist mit dem Des-N-methyldihydrokodein (vgl. FREUND u. a., Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 14; C. 1921. I. 247; WIELAND u. KORALEK, LIEBIGS Ann. 433. 270; C. 1924. I. 1040) ident.; Perchlorat, F. 201°; Jodmethylat, C₂₀H₂₈O₃NJ + H₂O, Blättchen, aus W., F. 160°; gibt bei 130° das H₂O ab, schm. dann bei 223—225° u. zieht an der Luft wieder 1 Mol. W. an. XII ist l. in konz. H₂SO₄ mit kirschroter Farbe, wird beim Erwärmen blau, beim Abkühlen + W. Farbumschlag in braun; die Lsg. zeigt starke blaue Fluorescenz. — II-Dihydro-β-methylmorphimethin (XIII), Bldg. analog aus der β-Verb.; ident. mit der von Vongerichten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1047 [1899]) aus α-Methylmorphimethin mit Na u. A. erhaltenen, mit XII isomeren Verb.; quart. Jodid, F. 263°; Jodmethylat der Acetylverb., F. 265°; $[\alpha]_D^{22} = +76°$. XIII entsteht auch aus β -Methylmorphimethin mit Na u. A.; die Bldg. aus der α -Verb. nach Vongerichten beruht darauf, daß es unter dem Einfluß von A. primär zur β -Verb. umgelagert wird. — O-Acetyl- α -cyannormethylmorphimethin, $[\alpha]_{\rm p}^{16} = -106^{\circ}$ (in A.), gibt mit Pd + H2 unter Aufnahme von 4 H nur träge das Acetyltetrahydrocyannormethylmorphimethin u. daraus mit Na-Methylat u. Fällen mit W. Tetrahydrocyannormethylmorphimethin (unrein). — α-Cyannormethylmorphimethin, F. 109° (früher irrtümlich 119° angegeben); [α]p¹⁹ = -196°; gibt bei der Hydrierung auch nur träge die tetrahydrierte Cyanverb. — Sehr bequem gelangt man zum Ziel vom Tetrahydromethylmorphimethin aus; dessen Acetylverb. gibt mit BrCN in 30% ig. Chlf.-Lsg. bei 40-50° das Brommethylat des Acetyltetrahydromethylmorphimethins, C22H32O4NBr, farblose Nadeln, aus A., F. 225-226°, hygroskop. u. das Acetyltetrahydrocyannormethylmorphimethin, C₂₁H₂₆O₄N₂; Nadeln, aus CH₃OH, F. 100—101°; swl. in Ä., kaum in PAe.; $[\alpha]_{D^{20}} = -58^{\circ}$ (in Chlf.). Wurde teils aus α -, teils aus β -Methylmorphimethin gewonnen. — Die Acetylverb. gibt mit Na (1 Atom) in 50 Tln. CH3OH Tetrahydrocyannormethylmorphimethin, C₁₉H₂₄O₃N₂, Platten, aus CH₃OH, F. 140°; [α]_D²⁰= -51,40 (in Chlf.). Ist gegen Alkali viel widerstandsfähiger als die früher von v. Braun beschriebene, nicht hydrierte Verb.; auch gegen Säuren ziemlich widerstandsfähig.

Gibt mit 6%, ig. HCl auf dem Wasserbade Tetrahydronormorphimethin; gibt bei erschöpfender Methylierung das Jodmethylat des Tetrahydromethylmorphimethins, C₂₀H₃₀O₃NJ, F. 222°. — Acetyl-β-methylmorphimethin gibt mit BrCN das Brommethylat der Ausgangsbase u. das am N cyanierte Deriv. β-C₁₇H₁₆O₂(OCOCH₃)N· (CH3)CN. Dieses gibt mit methylalkoh. Na-Methylat u. W. unter Abspaltung der Acetylgruppe u. Aufnahme von W. den Harnstoff $C_{19}H_{22}O_4N_2 = \beta - C_{17}H_{16}O_2(OH)$. $N(CH_3)CONH_2$; aus Essigester, F. 130—131°; l. in verd. Mineralsäuren; $[\alpha]_D^{18} =$ +364° (in Chlf.). In der α-Reihe konnte der Harnstoff nicht dargestellt werden. Er gibt mit Pd + H₂ den Tetrahydroharnstoff, aus dem mit 6% ig. HCl die Tetrahydrobase selber erhalten wurde. — Die Tetrahydrobase gibt in Chlf. mit 1 Mol. PCl₅ das Chlorhydrat des gechlorten Tetrahydro-α- (bzw. β-) -normethylmorphimethins, C₁₈H₂₅O₂NCl₂, F. 267° (Zers.); wl. in k. W. u. A. — Pt-Salz, C₃₆H₅₆O₄N₂Cl₈Pt, kryst. aus W., F. 223º (Zers.). — Die mit NaOH in Freiheit gesetzte Cl-Base ist unl. in NaOH zum Zeichen des Vorhandenseins des Brücken-O u. in Ä. leichter l. als das Tetrahydronormethylmorphimethin; wird durch w. W. nicht verändert; ionisiertes Cl ließ sich nicht nachweisen. — Acetyltetrahydro-γ-methylmorphimethin, C₂₁H₂₉O₄N, Nadeln, aus wss. A., F. 90—91°. — Gibt mit BrCN in Chlf. auf dem Wasserbade das Brommethylat des Acetyltetrahydro-γ-methylmorphimethins, C₂₂H₃₂O₄NBr + 3 H₂O, Nadeln, aus W., F. 100—102°, ll. in w., wl. in k. W.; verliert im Vakuum über H₂SO₄ das Krystall-Daneben entsteht das Acetyltetrahydro-y-cyannormethylmorphimethin, $C_{21}H_{26}O_4N_2$; aus A. (darin schwerer l. als die α -Verb.), F. 102°; $[\alpha]_D = -104,5°$ (in Chlf.); gegen Alkali noch empfindlicher als die α-Reihe. Gibt mit konz. HCl bei 80° das Tetrahydro-y-cyannormethylmorphimethin, C19H24O3N2, aus wenig CH3OH (11.), F. 117° ; $[\alpha]_{\rm p}^{17} = -90.7^{\circ}$ (in Chlf.). — Die Hauptmenge der Acetylcyanverb. wird durch HCl nicht nur an der O-Acetylgruppe, sondern auch am N-Cyankomplex verändert unter Bldg. des Harnstoffs der Tetrahydro-γ-Verb. — Durch längere Behandlung mit 6% ig. HCl (18 Stdn.) auf dem Wasserbade entsteht Tetrahydro-γ-normethylmorphimethin, farblose glasartige M., sll. in Chlf., A., wl. in Ä. Gibt mit NaOH u. CH3J in methylalkoh.-wss. Lsg. das Jodnethylat des Tetrahydro-y-methylmorphimethins, F. 300° (Zers.). — Tetrahydro-γ-normethylmorphimethin gibt mit PCl₅ ein öliges Chlorhydrat, das anscheinend ein Gemisch des Chlorhydrats der gechlorten Base u. einer Cl-freien ist; die in A. gel. u. mit Ä. gefällte Base (unl. in Säuren, F. 100-150° unscharf) wird in wss. Suspension beim Erwärmen nicht geändert; eine intramolekulare Aufeinanderwrkg. des Cl u. der NHCH₃-Gruppe dürfte kaum stattgefunden haben. (LIEBIGS Ann. 451. 55-74. 1926. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

Ernst Späth und Heinz Holter, Über Corydalisalkaloide. VII. Mitt. Synthesen des Corybulbins und des Isocorybulbins. (VI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1496; C. 1926. II. 1153.) Die beiden Alkaloide, deren Konst. von Späth u. Dobrowsky (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1274; C. 1925. II. 1165) festgestellt wurde, konnten aus dem von v. Bruchhausen (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 261. 28; C. 1923. III. 231) aus Palmatin dargestellten Corydalin durch partielle Verseifung dargestellt werden. Um die Synthese des Corydalins zu einer vollständigen zu machen, wird es notwendig sein, das aus Palmatin inakt. gewonnene Corydalin in die opt.-akt. Komponenten zu zerlegen.

Versuche. Das verwendete Corydalin stammte aus Knollen von Corydalis cava (gesammelt in der Nähe von Wels in Oberösterreich). Die daraus erhaltenen Nichtphenolbasen bestanden in der Hauptsache aus Corydalin, während aus Knollen, die in der Umgebung von Wien gesammelt worden waren, vorwiegend d-Tetrahydropalmatin u. wenig Corydalin erhalten wurden (vgl. Späth u. a., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 875; C. 1923. I. 1457). — 6,3 g Corydalin geben mit 60 ccm konz. HCl (D. 1,19) im Rohr bei 100° (25 Min.) 2,8 g Phenolbasen u. 2,2 g Corydalin; da ein Teil des Corydalins so unverändert bleibt, ist anzunehmen, daß die gebildeten Phenolbasen in

der Hauptsache noch 3 CH₃O-Gruppen enthalten. — Aus dem Phenolbasengemisch wurde Corybulbin, $C_{21}H_{25}O_4N$, F. 242—243° (im Vakuum), aus CH₃OH; $[\alpha]_D^{16}=+304,9°$ (0,1220 g in 10 cem Chlf.) u. Isocorybulbin, $C_{21}H_{25}O_4N$, F. 187,5—188,5° (im Vakuum), aus CH₃OH + W.; $[\alpha]_D^{15}=+301°$ (0,0565 g in 10 cem Chlf.) erhalten. — Die Trennung beider wurde durch fraktionierte Ausschüttlung der in äth. Lsg. befindlichen Basen durch HCl-Mengen, die ca. $^1/_{10}$ der zur Neutralisierung der Basen erforderlichen Menge HCl enthielten, erzielt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2800—05. 1926. Wien, Univ.)

A. W. van der Haar, Untersuchungen über die Saponine und verwandte Körper. XVI. Über das Hederagenin. (XV. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 271; C. 1926. II. 2707.) Vf. bespricht einige Übereinstimmungen u. Abweichungen seiner Arbeiten mit denen von JACOBS (z. B. Journ. Biol. Chem. 69. 641; C. 1926. II. 2436) über das Hederagenin. — Neue Verss. ergeben die Richtigkeit der Befunde JACOBS betreffend die Einw. von Thionylchlorid. — Die vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3150; C. 1922. I. 466) beschriebene Verb. vom F. 156—157° ist nicht die Mono-, sondern die Diacetylverb.; [α]_D²⁰ des krystallwasserhaltigen Diacetylhederagenin = +63,66°. — Die früher dargelegten Anschauungen über den Charakter der Hydroxylgruppen u. ihre Stellung zueinander u. zum Carboxyl werden aufrechterhalten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 46. 28—32. Utrecht.)

Vilma Zilzer, Spektrophotometrische Studien an Blutfarbstoff und Derivaten. Nach spektrophotometr. Bestst. folgen Oxyhämoglobin, Hämin u. Hämatoporphyrin im Gegensatz zu KMnO₄- u. CuSO₄-Lsgg. nicht dem Beerschen Gesetz. Da die spezif. Extinktionskoeffizienten bei den 3 Farbstoffen jedoch bei abnehmender Konz. u. in demselben Verhältnis zunehmender Schichtdicke angenähert denselben Wert behielten, nimmt Vf. an, daß neben der Absorption auch eine Zerstreuung des Lichts durch die dispergierten Teilchen stattfindet, die entweder nach anderen Gesetzen oder zum mindesten nach anderen Proportionen erfolgt. Bei dem in Alkali gel. Oxyhämoglobin u. Hämin betrugen die Abweichungen bis zu 10%, bei der alkoh. Lsg. von Hämatoporphyrin bis zu 25%. Danach kann die Konz. solcher Farbstofflsgg. spektrophotometr. nicht einwandfrei bestimmt werden, solange dieser Einfluß der Lichtzerstreuung nicht quantitativ formuliert wird. (Biochem. Ztschr. 179. 348—63. 1926. Budapest, Physiol.-Chem. Inst., Univ.)

The Svedberg und J. B. Nichols, Das Molekulargewicht von Eialbumin. I. In elektrolytfreiem Zustande. Die Zentrifugiermethode zur Best. des Mol.-Gew. wird beschrieben (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 121. 65; C. 1926. II. 614 u. früher). Ihre Anwendung auf das nach Sørensen hergestellte Eialbumin ergab erst, wenn dieses 1-2 Tage elektrodialysiert war ($-\rightarrow p_H=4,8-4,9$), konstante Werte: Mol.-Gew. $34\,500\pm100$, während im ungereinigten Zustande noch ca. $5^0/_0$ Moll. von Mol.-Gew. $170\,000$ vorzuliegen scheinen, entweder Rückstände von Globulinen, die erst bei extrem niedriger Elektrolytkonz. ausfallen, oder andere durch die vorhandenen Salze zusammengehaltene Molekülaggregate. Die Leitfähigkeit der elektrodialysiert en Lsgg. war etwa $1/_4$ von der der ungereinigten. Die Fehlermöglichkeiten werden d'skutiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 3081-92. 1926. Upsala.) R. K. MÜLLER.

Hugh and Ida S. Maclean, Lecithin and allied substances. The Lipins. New ed. London: Longmans 1927. (228 S.) 8°. (Monographs on biochemistry.) 10 s. 6 d.

E. Biochemie.

Wolfgang Pauli, Kolloidchemie und Medizin. Gegen eine ideale, auch für alle Krystalloide der Gewebsfll. undurchgängige, für W. durchlässige Membran muß der osmot. Druck der Kolloide neben dem der Krystalloide ganz zurücktreten. Er kann aber prakt. merklich werden, sobald die trennende Membran nur für die Kolloide

undurchgängig wird, die Krystalloide also keinen Druck ausüben. Es bleibt die Frage offen, ob der osmot. Druck der Kolloide ihre einzig mögliche Beziehung zum wss. Medium darstellt. (Wien. klin. Wchschr. 40. 54—55. Wien, Univ.) Frank.

Alb. Frey, Der heutige Stand der Micellartheorie. Zusammenfassender Vortrag. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 44. 564—70. 1926.)

TRÉNEL.

Runar Collander und Hugo Bärlund, Über die Protoplasmapermeabilität von Rhoeo discolor. Vorläuf. Mitt. Vf. untersuchten die Permeabilität der Epidermiszellen der Blattunterseite von Rhoeo discolor für eine größere Zahl Nichtelektrolyte. Die Verss, wurden ausgeführt mit W., Triäthylcitrat, Methylalkohol, A., Äthylurethan, Methylurethan, Antipyrin, Trimethylcitrat, Isovaleramid, n-Butyramid, Pinakonhydrat, Äthylenglykol, Propionamid, Formamid, Monochlorhydrin (a), Glycerinmonoathylather (a), Acetamid, Succinimid, asymm. Diathylharnstoff, Monoacetin, Glycerin, Methylharnstoff, Thioharnstoff, Lactamid, Harnstoff, Malonamid, Glucose, Salicin, Saccharose. Die Werte $\omega = C/C_1$, wo C die plasmolyt. Grenzkonz. für Rohrzucker = 1, C, die plasmolyt. Grenzkonz. u. ω den derzeitigen osmot. Koeffizienten des betr. Stoffes bedeuten, werden als Ordinaten in ein Koordinatensystem eingetragen mit der Zeit als Abszisse; man erhält so Plasmolysekurven mit Maximas. Die verschiedenen Substanzen zeigen abnehmendes Permeiervermögen in der oben angegebenen Reihenfolge. Vff. zeigen gesetzmäßige Beziehungen zwischen Permeiervermögen einerseits u. chem. Konst., Ätherlöslichkeit der geprüften Substanzen, Oberflächenaktivität u. Molekularvolumen andererseits. Die zahlenmäßig belegten Verss. bestätigen im allgemeinen die Lipoidtheorie von OVERTON, der die Permeiergeschwindigkeit verschiedener Verbb. ihrer Lipoidlöslichkeit symbat fand. (Commentationes biologicae. II. No. 9. 13 Seiten Sep. 1926. Helsingfors, Botan. Inst. d. Univ.)

Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere. Hrsg. von Carl Oppenheimer. 2. Aufl. Lfg. 44. Jena: G. Fischer 1927. 4°. 44. Bd. 7. Bogen 19—28. (S. 289—448.) M. 8.

E1. Enzymchemie.

Carl Oppenheimer, Zur enzymatischen Stellung der biologischen Oxydationen. Allgemeine Betrachtungen über die Möglichkeit, ein System der oxydierenden Enzyme aufzustellen. (Chem.-Ztg. 50. 991—92. 1926. Berlin.)

HESSE.

J. Smorodinzew, Über die Nomenklatur der Fermente. Vf. teilt die Fermente in 4 Gruppen ein: 1. Hydrolasen, die ihrerseits in Carbohydrasen oder Glucidasen, Esterasen oder Lipidasen u. Amidasen oder Protidasen zerfallen; 2. Oxydoreduktasen, 3. Koagulasen u. 4. Gärungsfermente im engeren Sinne des Wortes. Statt "-lytisch" sollte man nach Armstrong (Journ. Chem. Soc. London 57. 528 [1890]) "-klastisch" sagen, z. B. proteoklastisch statt proteolytisch. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 897 bis 902. [russ.] 1926.)

James M. Neill und Emidio L. Gaspari, Studien über Bakterienenzyme. I. Meningococcus Maltase. Die Best. der bei Spaltung der Maltose entstehenden Glucose wurde so vorgenommen, daß die Glucose durch Bakterien, welche wenig oder gar keine Wrkg. auf Maltose ausüben (z. B. Shiga Dysenterie Bac.), in Säure übergeführt wird u. die entstandene Änderung des ph colorimetr. gemessen wurde. Es ergab sich Anwesenheit einer endocellular wirkenden Maltase. Saccharose u. Raffinose werden nicht gespalten. (Journ. Exp. Med. 45. 151—62.)

James M. Neill und William L. Fleming, Studien über Bakterienenzyme. II. Meningococcus-Peptonase. (I. vgl. vorst. Ref.) Meningococcus spaltet käufliches Pepton. Bakterienfreie Lsgg. sind ohne Wrkg. Das Enzym ist verhältnismäßig sehr hitzebeständig. (Journ. Exp. Med. 45. 163—68.)

William L. Fleming und James M. Neill, Studien über Bakterienenzyme. III. Pneumococcus-Maltase und -Lactase. (II. vgl. vorst. Ref.) Mit der Methode der

ersten Arbeit konnten *Lactase* u. *Maltase* in den Pneumococcen nachgewiesen werden. (Journ. Exp. Med. **45**. 169—74. Nashville, Vanderbilt Univ.) HESSE.

Alexander Bernstein, Über den Einfluß des Nahrungsregimes auf den Katalasegehalt im Blute. Der gegenüber anderen Tieren geringe Katalasegehalt im Blute verschiedener Tauben schwankt innerhalb 1000%, bei der einzelnen Taube bis zu 50% u. nimmt bei Hunger u. B-Avitaminose nicht ab. Die Bedeutung der Katalase bleibt ungeklärt. (Biochem. Ztschr. 179. 313—25. 1926. Odessa, Med. Inst.) GESENIUS.

Alexander Bernstein, Untersuchungen über den Katalasegehalt im Blute bei experimenteller Anämie. Phenylhydrazinanämie führt zu Abnahme der Katalasezahl u. Zunahme des Katalaseindex. Zwischen den Veränderungen des Katalaseu. Farbindex besteht ein gewisser Parallelismus. Bei einfacher Anämie (durch Aderlässe) sind die Schwankungen der Katalaseindex gering. (Biochem. Ztschr. 179. 304 bis 312. 1926. Odessa, Med. Inst.)

Marcel Prenant, Ist das Reagens für die oxybenzidinophilen Granulationen peroxydfrei? Die mikrochem. Rk. für oxybenzidinophile Granulationen beruht auf Peroxydase-Ggw., die sich in alten alkoh. Benzidin-Lsgg. bildet. (Vgl. auch C. r. soc. de biologie 92. 1499; C. 1925. II. 1173.) (C. r. soc. de biologie 95. 1235—37. 1926.)

Hans v. Euler, Chemie d. Enzyme. Tl. 2. Spezielle Chemie d. Enzyme. Abschn. 2. München: J. F. Bergmann 1927. 4°. 2,2. Die hydrolysierenden Enzyme d. Nucleinsäuren, Amide, Peptide u. Proteine. Bearb. v. Hans v. Euler u. Karl Myrbäck. Autoren-Verz. zum 1. u. 2. Abschn. 2. u. 3., nach schwed. Vorlesgn. vollst. umgearb. Aufl. (IX S, S. 313—624.) M. 24.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Désiré Tits, Wirkung der Aminosäuren auf die Keimung von Phycomyces nitens Kunze und Schmidt. In einer 2º/oig. Peptonlsg. ist das Keimen der Sporen von Phycomyces nitens am raschesten, wenn die Lsg. 0,1º/o Weinsäure oder 0,5º/o Citronensäure enthält. Auf einem künstlichen Gemisch von Aminosäuren, Weinsäure u. Saccharose keimen die Sporen nicht, die Ggw. von Aminosäuren erniedrigt aber die minimale mit dem Keimen erträgliche Peptonkonz. Am stärksten wird die Keimung durch Leucin, Glutaminsäure, Histidin, Cystin u. Glucosamin begünstigt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 12. 545—55. 1926. Brüssel, Univ.) BIKERMAN.

Carl Neuberg und Maria Kobel, Über die Vorgünge im frischen und getrockneten Tabakblatt vor und während der Fermentation. Ausführliche Mitt. zu S. 1030. (Biochem. Ztschr. 179. 459—90. 1926.)

LOHMANN.

Karl Gerhard Schulz, Vergleichende Untersuchungen über die Atmungsvorgänge bei verschiedenen Kartoffelsorten. Aus den mit Früh- u. Spätkartoffeln angestellten Verss. folgt, daß Unterschiede in der Atmungsintensität bei den verschiedenen Sorten vorhanden sind. Die Knollen von Spätsorten lieferten höhere Atmungswerte als die von frühreifen Sorten. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Laubblattatmung. Auffallend war, daß innerhalb ein u. derselben Sorte die Atmung keinen gleichmäßigen Verlauf nimmt, sondern daß nicht unerhebliche Schwankungen vorkommen. Eine Beziehung zwischen Atmungsintensität der Laubblätter u. Zahl u. Größe der Spaltöffnungen war nicht feststellbar. (Landw. Vers.-Stat. 105. 23—73. 1926.) GRIMME.

René Wurmser, Das Reduktionspotential der Zellen in seinen Beziehungen zur Chlorophyllassimilation. Thermodynam. Überlegungen zu den intracellulären Vorgängen, die auf frühere Unterss. (C. 1926. I. 1823. 2109. H. 2068) zurückgreifen. Die lineare Funktion der Beziehungen von p_H (Abszisse) u. der verfügbaren calor. Energien, die der Oxydation eines Mol. Glucose entsprechen (Ordinate), wird gezeigt u. die Folgerungen für verschiedene energet. Prozesse im biolog. Milieu werden besprochen. (C. r. soc. de biologie 95. 1237—39. 1926.)

M. v. Wrangell, Das Jod als Pflanzennährstoff. Aus den an verschiedenen Feldfrüchten u. Gemüsearten gemachten Verss. hat sich ergeben, daß durch eine Joddüngung weder Ertragssteigerung, noch Erhöhung des Jodgehaltes der Pflanzen hervorgerufen wird, selbst wenn das Jod in Gaben zugeführt wird, die den natürlichen Jodgehalt des Chilesalpeters weit übersteigen. Der Jodgehalt einer bestimmten Kulturart bewegt sich in gewissen Grenzen, jedoch sind die Unterschiede im Jodgehalt verschiedener Kulturarten sehr groß, so enthalten z. B. Spinat u. Salat das Hundertfache an Jod als die Cerealien. Es ist also eine Joddüngung zu Heilzwecken bei Kropfkrankheit vollkommen unrationell. (Naturwissenschaften 15. 70—73. Hohenheim, Landwirtsch. Hochsch.)

Ludwig Jost, Über Potentialdifferenzen am Apfel. Nach FUJITA (Biochem. Ztschr. 158. 11; C. 1925. II. 471) gibt die homogene lipoidartige, zellfreie Außenschicht des Apfels die Bedingungen für die Entstehung der Potentialdifferenzen. Da nach einseitiger Entfernung der Kutikula die elektromotor. Kraft schon nach 15 Min. fast in derselben Höhe wie vor der Verletzung auftritt, muß diese zum mindesten nicht von der Kutikula allein, sondern auch von dem über ihr liegenden Apfelgewebe abhängen. Ein Konz.-Effekt, der dem am intakten Apfel völlig entspricht, wird auch nach zweiseitiger Entfernung der ganzen Schale erhalten. Durch völliges Abtöten des Gewebes. das nur mit Ä. bzw. mit Wasserdampf, nicht mit HgCl,, Formol usw., zu erreichen war, bleibt der Konz.-Effekt erhalten oder wird nur verringert, während der Verwundungseffekt auf den lebenden Apfel beschränkt ist. Danach ist am lebenden Apfel die wirksame Membran für den Konz.-Effekt das Protoplasma, am toten Apfel auch die Parenchymzellen u. die Kutikula. - Aus diesen Gründen lehnt Vf. die Theorie von BEUT-NER ab, nach der der Verletzungsstrom durch den Unterschied zwischen der säurereichen Kutikula u. der säurearmen Zellwand zustande kommt, da der Verletzungsstrom auch möglich ist, wenn diese Asymmetrie fehlt. (Biochem. Ztschr. 179. 400-409. 1926. Heidelberg, Botan. Inst., Univ.)

Werner Kollath, Die Beziehungen der Phosphatide und der Eisensalze zum "Vitaminbedarf" der Bakterien. Verss. mit dem Bac. influencae Pfeiffer, der, als anspruchvollster Keim außer den üblichen, für andere Bakterien ausreichenden Nährstoffen noch 2 wachstumsfördernde Substanzen erfordert, die von Thjötta u. Avery als X- u. V-Faktoren bezeichnet wurden. Der V-Faktor läßt sich durch physikal. u. chem, Einflüsse in ähnlicher Weise zerstören wie die wasserl. Vitamine B u. C. Der X-Faktor ist Fe-haltig u. kommt immer gemeinsam mit dem V-Faktor in Blut- u. Pflanzenteilen vor. Er kann aber auch aus komplexen Fe-Verbb. durch die Einw. bestimmter Bakterien entstehen u. bildet einen lebensnotwendigen Bestandteil des Influenzabazillenleibes. Vf. prüfte den Einfluß ultravioletter Strahlen auf das Wachstum von Influenzabazillenkulturen, auf Fe-Salze, Lecithin u. Cholesterin bzgl. ihrer Wrkgg. auf das Bakterienwachstum. Die Bestrahlung erfolgte mit der Hanauer Höhensonne. Er konnte feststellen: Belichtetes K4Fe(CN)6 wirkt für sich allein, ohne eine ergänzende organ. vitaminähnliche Substanz, u. zwar ein Phosphatid, nicht wachstumsfördernd. Erst die Kombination von beiden ergibt die Vitaminwrkg. für den Influenzabacillus. Es wurden dann bestrahltes u. unbestrahltes K4Fe(CN)e u. in gleicher Weise behandeltes Lecithin gegenseitig in ihrer Wrkg. auf das Ammenwachstum der Bakterien geprüft. Dabei zeigte sich, daß das Ammenwachstum durch Lecithin verstärkt wird u. daß das bestrahlte Lecithin in genau gleicher Weise auf das K.Fe(CN), zu wirken in der Lage ist, wie die Höhensonne selbst. Es scheint, daß hier eine direkte Parallele zu der Wrkg. des bestrahlten Cholesterins auf die Rachitis vorliegt. Das bestrahlte Lecithin muß wahrscheinlich sauerstoffaktivierend auf das Fe-Salz wirken. Der X-Faktor ist als O2-aktives Mineral zu definieren. Dies ist einerseits als solches im Hämoglobin vorhanden, andererseits kann es auch aus inaktiven Oxydulverbb. durch die Einw. von ultravioletten Strahlen oder von bestrahltem Lecithin oder dessen Spaltungsprod. Acrolein gebildet werden. Durch die gleichen Strahlen, durch die die aktive Form des Fe gebildet wird, wird das Phosphatid gespalten. Bei allen diesen Einflüssen entsteht noch nicht der X-Faktor selbst, sondern nur eine Vorstufe, die erst durch Bakterientätigkeit zum vollendeten X-Faktor wird. Hierzu dient der V-Faktor, der mit den wasserl. Phosphatiden Cranners ident. ist. Erst die Verb. des aktiven, durch Bakterien weiter veränderten Fe u. des Phosphatids ergibt dann die Vitaminwrkg. auf den Influenzabaeillus, die sich anscheinend als eine Form der Zellatmung, der O₂-Übertragung, auffassen läßt. Bei Wegfall auch nur eines Gliedes dieser Kette fällt das Wachstum der Influenzabazillen aus, es wird avitaminot. Seine Avitaminose ist demnach die Folge einer gestörten Kombination zwischen Phosphatiden u. O₂-aktiven Mineralien. Diese Definition gilt zunächst nur für das bakterienwachstumsfördernde Vitamin, das von den anderen "anerkannten" Vitaminen verschieden, am nächsten noch mit C u. B verwandt ist; es hat sich hier in seiner Wrkg. eine ungeahnte Ähnlichkeit mit dem antirachit. Vitamin ergeben. (Klin. Wehschr. 6. 13—16. Breslau, Univ.) Frank.

Rudolf Meyer, Die Abhängigkeit der Wachstumsgröße von der Quantität der Ernährungsfaktoren bei Pilzen. Vf. schließt aus dem Ergebnis seiner Verss. mit Pilzen, daß die Wrkg. von Abstufungen in der Konz. der Gesamtnährstoffe sich dem MITSCHERLICHschen Gesetze nicht einfügen lassen u. daß das Produktgesetz sich nicht bewährt. Das gleiche gilt bei den N-Abstufungen, bei denen die Ertragskurven solche Unregelmäßigkeiten aufweisen, welche der Gültigkeit des MITSCHERLICHschen Gesetzes widersprechen. P_2O_5 -Abstufungen schließen sich dem Gesetze besser an, während $N + P_2O_5$ wieder unregelmäßige Ergebnisse zeitigten. Vf. fordert bei zukünftigen Verss. die Ausführung zahlreicher Parallelreihen u. schlägt vor, trotz der anhaftenden Mängel die MITSCHERLICHsche Formel vorläufig noch beizubehalten. (Ztschr. f. Pflanzenernähr, u. Düngung Abt. A. 8. 121—63. 1926. Nienbüttel [Kreis Ülzen].) GRI.

Heinrich Zikes, Beitrag zur Kenntnis Fett und Wachs zerstörender Pilze. Die Verss. mit rohen u. gereinigten Fetten u. Wachsen ergaben, daß die Rohsubstanzen wahrscheinlich gewisse Verunreinigungen, wie Eiweißverbb., Zuckerarten, Huminsubstanzen usw. enthalten, welche weniger als Nahrungsstoffe als vielmehr als Reizstoffe aufzufassen sind u. ein üppiges Pilzwachstum gewährleisten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 69. 161—63. 1926. Wien.)

W. Grimmer und E. Steinlechner, Beiträge zur Biochemie der Mikroorganismen. III. Mitt. Zur Biochemie des Oidium lactis. Best. von N, Fett, Rohfaser u. N-freien Extraktivstoffen im genannten Pilz. Der Pilz enthält auch Purine, sein Eiweiß enthielt als Bausteine Alanin, Leucin, Phenylalanin, Prolin, Histidin, Arginin u. Lysin. Tyrosin fehlte. Die Zellmembran enthält Chitin. (Milchwirtsch. Forsch. 3, 122—31; Ber. ges. Physiol. 37, 205, 1926. Königsberg i. Pr., Milchwirtsch. Inst. Ref. TRAUTWEIN.)

Constantino Gorini, Über die Stimulierung der bakteriellen Aktivität und das Verhalten des B. typhi in der Milch. Durch geeignete Kulturbedingungen u. stimulierende Stoffe gelingt der Nachweis, daß der virulente Bac. typhi fähig ist, Milch nach einem bisher ganz unbekannten Mechanismus zum Gerinnen zu bringen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 101. 196—99. Mailand, Bakt. Labor. d. landwirtsch. Hochschule.)

G. Rimini, Über die Brenztraubensäure als Zwischenprodukt bei der alkoholischen Gärung. Vf. vergleicht seine Verss. zur Isolierung der Brenztraubensäure, die nach der Hypothese von Neuberg als Zwischenprod. bei der alkoh. Gärung entsteht, mit denen von Traetta-Mosca (vgl. Annali Chim. Appl. 16. 167; C. 1926. II. 1056), kann aber trotz Änderung der Versuchsbedingungen auch nicht die Alkoholbldg. zugunsten dieses Zwischenprod. herabsetzen. — Zu der 10% Glucose u. die Laurentschen Nährsalze enthaltenden Lsg. wird zuerst (vgl. Traetta-Mosca) ein Über-

schuß von Brucin (zur Isolierung des brenztraubensauren Brucins) u. dann bei einer Temp. von 24—26° die Hefe (Rasse XII) zugesetzt. Die Alkoholbest. im Rk.-Prod. ergibt 5,93 Vol.-°/0, was einer 10°/0 ig. Glucoselsg. entspricht, ein Beweis, daß durch die Spaltungstätigkeit der Saccharomyceten die gesamte Zuckerlsg. in A. umgewandelt worden ist. (Annali Chim. Appl. 16. 488—90. 1926.)

BENCKISER.

Carl Neuberg und Ernst Simon, Beiträge zur Biochemie des Asymmetrieproblems. (Asymmetrische Dismutation). Synthet. d,l-primär-Valeraldehyd (d,l-Methyläthylacetaldehyd) wird von frischen Kulturen B. pasteurianum, sowie Acetonpräparaten asymm. zu d,l-prim. i-Amylalkohol u. zur entsprechenden Valeriansäure (d,l-Methyläthylessigsäure) dismutiert. Von dem sich bildenden Amylalkohol konnten 85% der theoret. Menge isoliert werden, dessen Mehrgehalt an rechtsdrehender Komponente bis zu 18% betrug. Bei der Dismutation ist nicht unveränderter l-Valeraldehyd übriggeblieben, sondern in noch unbekannter Weise verbraucht. Die einzelnen Essigbakterien verhalten sich also hinsichtlich ihrer stereochem. Spezifität verschieden, da früher (Biochem. Ztschr. 174. 454; C. 1926. II. 2926) mit B. ascendens linksdrehender, mit B. xylinum inakt. Amylalkohol erhalten war. — Bei den substituierten Glyoxalen kann die ausschließliche oder überwiegende Entstehung einer akt. Form (vgl. P. MAYER, Biochem. Ztschr. 174. 420; C. 1926. II. 2925) durch eine intermediäre Vereinigung zwischen strukturell inakt. Substrat u. dem wohl als opt. akt. vorauszusetzendem Ferment zu einer nicht mehr symm. gebauten Kombination erklärt werden; ebenso bei Substraten mit asymm. C, wo entsprechend das Ferment selbst nicht als opt. akt. angenommen zu werden braucht. (Biochem. Ztschr. 179. 443-50. 1926.) LOHMANN.

Carl Neuberg und Maria Kobel, Fortgesetzte vergleichende Versuche über die Vergärbarkeit freier und phosphorylierter Hexosen und über eine polarimetrisch feststellbare Bindung dieser Substanzen an Inhaltsstoffe der Hefenzelle. Lebende Oberhefe u. frische Unterhefe vergären die durch Säurehydrolyse aus Hexosediphosphorsäure u. die durch Säurehydrolyse oder enzymat. Spaltung aus Rohrzuckerphosphorsäure erhaltenen Hexosemonophosphorsäuren erst nach etwa 1-std. Induktion, die aus gärendem Hefemazerationssaft isolierte Robisonsche Hexosemonophosphorsäure erst nach 11/2-std. Induktion. Die Vergärung ist auch nach 72 Stdn. noch unvollständig. Schneller erfolgt die zellfreie Vergärung, aber immer noch bedeutend langsamer als die von nicht phosphorylierter Glucose u. Fructose. Da nun die Monophosphate mit Mazerationssaft eine starke Drehungsänderung nach rechts ergeben, u. zwar etwa in demselben Maße wie die Zucker u. die Hexosediphosphorsäure, wird erwogen, daß der Grund für die schlechtere Vergärbarkeit der Monophosphate in deren festerer Bindung an die Inhaltsstoffe der Hefenzellen liegt, die in entfernterer Analogie zu den Rkk. von Phosphorsäure mit Proteinen bzw. deren Abbauprodd., gegenüber den entsprechenden leicht vergärbaren Verbb. mit Zucker nur langsam oder unvollständig reversibel gemacht wird. (Biochem. Ztschr. 179. 451-58. 1926. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. LOHMANN. Biochemie.)

O. Meyerhof und K. Lohmann, Über die Charakterisierung der Hexosemonophosphorsäuren und ihr Verhalten bei der zellfreien Gärung. Auf Grund der Zuckerbest. nach Willstätter u. Schudel ist das Verhältnis von Aldehyd- zu Ketozucker in der Robisonschen Hexosemonophosphorsäure, die aus gärendem Hefemazerationssaft gewonnen war, wie 2:1, in der durch partielle Säurehydrolyse von der Harden-Youngschen Hexosediphosphorsäure erhaltenen Neubergschen Hexosemonophosphorsäure wie 1:4,5, für die Harden-Youngsche Säure wie 1:25. Das Verhältnis der Oxydation in Luft- O_2 in neutraler konz. Phosphatlsg. war für die Neubergsche Säure z. B. 81, für Fructose 37, für die Robisonsche Säure 17; die Harden-Youngsche Säure u. Glucose wurden nicht oxydiert. Die negativen Logarithmen der scheinbaren Dissoziationskonstanten (vgl. Meyerhof u. Suranyi, S. 1037) waren für die Robisonsche Säure $p K'_1 = 0,94, p K'_2 = 6,11$, für die Neubergsche Säure

0,97 bzw. 6,11. — Diese beiden Monophosphorsäureester zeigen wie die freien Zucker. im Gegensatz zur Hexosediphosphorsäure, bei Zugabe zum Hefeextrakt einen allmählichen "Gäranstieg" mit anschließender rascher Zerfallsperiode u. danach eine Phase herabgesetzter, aber konstanter Gärgeschwindigkeit, wobei in der ersten Phase übereinstimmend mit den freien Zuckern unter teilweiser Vergärung ein Übergang in Hexosediphosphorsäure stattfindet, die dann in der zweiten Periode zerfällt. Die Veresterung erfolgt direkt u. nicht erst nach Abspaltung freien Zuckers. Die weitgehende Übereinstimmung zwischen der Milchsäurespaltung im Muskelextrakt u. der alkoh. Gärung im Hefesaft beruht auf der gleichen Rolle, die die Veresterung des Phosphats für den Zuckerzerfall in beiden Fällen spielt; er beschränkt sich auch daher auf diejenigen Momente, bei denen die Veresterung das Eintreten u. die Geschwindigkeit der Vorgänge bestimmt; hieraus erklärt sich die Wrkg. von Acetaldehyd u. arsensaurem Salz. Im allgemeinen vergärt u. verestert sich die NEUBERGsche Säure etwas schneller als die Robisonsche. Hierauf ist das Überwiegen der Aldehydkonfiguration in der Robisonschen Säure zurückzuführen, da beide Monophosphorsäureester die primären Veresterungsprodd, der Zucker zu sein scheinen. Die HARDEN-Youngschen Gärungsgleichungen müssen also dahin gedeutet werden, daß der ganze reagierende Zucker zunächst zu Hexosemonophosphorsäure verestert wird u. dann, während das eine Mol. in A. u. CO. zerfällt, ein zweites die freiwerdende Phosphorsäure aufnimmt. Die genau hälftige Teilung der Zuckermoll, in zerfallende u. veresternde besteht jedoch nur bei der Vergärung bzw. Glykolyse der freien Hexosen, während z. B. beim Glykogen die Veresterung zuerst stark überwiegt. (Naturwissenschaften 14. 1277-79. 1926. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biol.)

Martin Kristensen, Gärungsversuche mit Milzbrandbazillen. Für Gärungsverss. mit Milzbrandbazillen ist ein halbfl., näher beschriebenes Substrat besonders geeignet. — Vergoren werden durch Milzbrandbazillen ohne Gasentw. Glucose, Trehalose, Saccharose, Maltose, Lävulose, Dextrin, Stärke, Glycerin u. Salicin; nicht vergoren werden Erythrit, Adonit, Arabit, Dulcit, Sorbit, 1-Arabinose, Xylose, Rhamnose, Galaktose, Mannose, Laktose, Raffinose, Inulin, Inosit, Melibiose u. Amygdalin; zweifelhaft ist die Vergärung von Mannit. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 101. 220—24. Kopenhagen, Staatl. Seruminstitut.)

Otto Warburg, Über reversible Hemmung von Gärungsvorgängen durch Stickoxyd. Auf Grund der Tatsache, daß sich Schwermetallverbb. bei niedriger Temp. mit NO zu reversiblen Verbb. vereinigen, prüfte Vf. das Verh. der Gärungsfermente zu NO u. fand, daß alkoh. u. milchsaure Gärung durch NO reversibel gehemmt werden kann. Durch Verss. über alkoh. Gärung wurde festgestellt, daß etwa 10⁻⁴-mol. NO die Hefegärung um rund 80°/0 hemmte, u. daß diese Hemmung verschwand, wenn das NO mit H₂ ausgetrieben wurde. Auch die Gärung in Hefesaft, der nach Lebedew dargestellt ist, wird durch NO gehemmt. Zu den Verss. über Milchsäuregärung dienten Schnitte Jensenscher Rattensarkome. Es hemmte etwa 10⁻³-mol. NO die Gärung des Tumors um rund 75°/0, u. diese Hemmung war 30 Min. nach Austreiben des NO fast völlig verschwunden. (Naturwissenschaften 15. 51. Berlin-Dahlem.) JOSEPHY.

Fred W. Tanner und Luella B. Strauch, Der Einfluß von Natriumbenzoat auf gewisse Hefen. Die auf festen u. fl. Nährboden wachsenden Hefen zeigen eine auffallende Differenz der Widerstandsfähigkeit gegenüber Na-Benzoat. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 23. 449—50; Ber. ges. Physiol. 37. 203. 1926. Urbana, univ. of Illinois, Dep. of bacteriol. Ref. HIRSCH.)

E. Tierchemie.

Ernest Anderson und Lila Sands, Die Zusammensetzung von Mesquitegummi; die Isolierung von d-Galaktose und l-Arabinose. Die Zus. von Mesquitegummi ist nach den Analysenergebnissen der Vff.: 11°/₀ Feuchtigkeit; 2,13°/₀ Asche; 0,7°/₀ N ent-

sprechend 4,37% Protein (ob Protein vorliegt, wurde nicht geprüft); 18,7% d-Galaktose; 50,7% l-Arabinose; 3,25% CO₂ nach der Lefèvremethode, entsprechend 13% eines Aldehydlactons der Glykuronsäuregruppe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 3172—77. 1926. Tucson, Arizona, Univ.)

KINDSCHER.

Rob. Roy Mc Gregor und Georg D. Beal, Die hoch ungesättigten Fettsäuren der Fischöle. II. Die Grenze der Ungesättigtheit in Menhadenöl. (Vgl. Beal u. Katti, Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 1086; C. 1926. II. 596.) Ca. 12 l Menhadenöl wurden nach Brown u. Beal (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1289; C. 1923. III. 632) in die Methylester verwandelt u. mehrfach bei 5 bzw. 3 mm Druck fraktioniert. In diesen Esterfraktionen wurden die Art der Fettsäuren nach dem Verf. von Twitchell (Journ. Ind. and Engin. Chem. 6. 564 [1914]. 9. 581 [1917]) durch katalyt. Hydrierung u. Misch-F.-Depression ermittelt. Weiterhin wurden die ätherunl. Bromide der hochungesätt. Säuren hergestellt u. analysiert. Es ergab sich, daß im Menhadenöl der höchste Grad der Ungesättigtheit in der C₁₄-Reihe mit 2, in der C₁₆-Reihe mit 3, in der C₁₈-Reihe mit 4, in der C₂₀-Reihe mit 5 u. in der C₂₂-Reihe mit 6 Doppelbindungen erreicht ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 3150—61. 1926. Urbana, Illinois, Univ.)

Yoshiyuki Toyama, Untersuchung über die Fettsäuren der Waltrane. 2. Mitt. Über die Fettsäuren des Spitzkopf-Finnfischöls. (1. vgl. Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 31. 221; C. 1925. I. 789.) Das aus dem Speck zweier weiblicher Finnfische gewonnene Öl war eine kreßfarbige, stearinhaltige Fl., D. 304 0.9106, SZ. 0.98, VZ. 168.3, Jodzahl (Wijs) 121.3, $n_{D30} = 1.4699$, Unverseifbares 2,29%. Die Fettsäuren, kreßfarbig, bei Zimmertemp. fest, hatten D.99, 0,84, Neutralisationszahl 192, VZ. 194,1, Jodzahl 125,9, n_{D30} = 1,4609, in Ä. unl. Bromide 25,59%. Nach verschiedenen Methoden vorgenommene Bestst. der festen u. fl. Säuren ergaben keine Übereinstimmung. Menge der gesätt. Säuren sicherlich ca. 20%. Durch Fraktionierung der Methylester u. entsprechende Weiterbehandlung wurden isoliert u. nachgewiesen: Palmitinsäure (Hauptmenge), in geringer Menge Myristin-, Stearinu. Arachinsäure, sehr wenig Behensäure. Die Säuren der Ölsäurereihe wurden aus den ungesätt. Säuren folgendermaßen isoliert: 10 g der Gesamtfettsäuren in 60 ccm 95% ig. A. gel. mit konz. NH3 neutralisieren u. mit ber. Menge Li-Acetat, in 40 ccm W., fällen, so daß A. schließlich ca. 50% ig. wird. Ausgeschiedene Oleate u. Homologe abfiltrieren u. mit HCl zerlegen, notfalls aus A. umlösen. Sind viel ungesätt. Fettsäuren vorhanden, so nach Li-Salz-Acetonmethode trennen u. die in Aceton unl. Salze aus 50% ig. A. umkrystallisieren, wonach mit HCl zersetzt u. das Gemisch der Ölsäurehomologen gewonnen wird. Es konnte so eine Hexadecensäure isoliert werden, die ident. ist mit den in verschiedenen Tranen bereits entdeckten Hexadecensäuren. Vf. nimmt dafür den von Bull vorgeschlagenen Namen Zoomarinsäure an u. empfiehlt, die anderen Namen (Physetölsäure, Palmitölsäure) fallen zu lassen. Ferner wurden isoliert Ölsäure, die der Erukasäure isomere, bereits im Buckelwaltran gefundene Säure $C_{22}H_{42}O_2$, die Vf. Cetoleinsäure nennt. (Identifizierung durch Misch-F. 32,5—33°; langsam kalt zur Krystallisation gebracht, bildet die Säure Nadeln, bei höherer Temp. getrocknet dagegen die früher beschriebenen undeutlichen Blättchen.) Ungesätt. Säuren mit mehr als 22 C können nur in geringen Mengen vorhanden sein. Von den mehrfach ungesätt. Säuren kommen vorwiegend C₂₀H₃₂O₂ u. C₂₂H₃₄O₂ (wohl Clupanodonsäure) neben geringen Mengen anderer, nicht isolierter Säuren vor. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 33. 293—99. 1926.)

N. Tolkatschewskaja, Über die Extraktivstoffe der Kuhmilch. In der Kuhmilch wurde neben weiter nicht untersuchten Purinstoffen u. Aminosäuren Cholin gefunden, aber kein Karnosin, das offenbar für das Muskelgewebe charakterist. ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58. 888—91. [russ.] 1926. Moskau, 1. Univ.) BIKERMAN.

Vernon James Clancey, Die Zusammensetzung der Schwämme. I. Der gemeine Badeschwamm, Hippospongia equina. Das Spongin wurde nach Waschen mit W., verd. Säure u. Alkali u. Trocknen über P₂O₅ mit 1,25% Asche u. 0,8% W. erhalten. Es spaltet bei der Hydrolyse mit 20% in HCl (30 Stdn.) Jodogorgonsäure ab, die mit AgNO₃ in salpetersaurer Lsg. Tyrosin u. AgJ gibt, deren Menge 4,7% Jodogorgonsäure im Spongin entspricht. Bei der Hydrolyse mit verd. Alkalien spaltet sie das gesamte N als NH₃ ab, verhält sich also wie ein Amid. Das Säurehydrolysat wurde nach VAN SLYKE sowie nach HAUSMANN auf den Gehalt an Aminosäuren untersucht. Es wurden gefunden: Glycin 14,0% Alanin 0,2%, Leucin 7,9%, Tyrosin 2,8% Cystin in Spuren, Prolin 5,7% Oxyprolin 0,0%, Asparaginsäure 4,5%, Glutaminsäure 18,4%, Tryptophan 0,0% Arginin 5,9%, Lysin 3,6%, Histidin 0,0%, NH₃ 0,8%. Danach ähnelt Spongin dem Kollagen, besonders, da beim längeren Kochen mit W. eine mit A. fällbare Substanz in Lsg. geht, u. nicht dem Chitin oder Fibroin. (Biochemical Journ. 20. 1186—89. 1926.)

E5. Tierphysiologie.

S. Loewe, Emmenagoger Erfolg als hormontherapeutisches Ziel. Menstruation ist eine "Entziehungserscheinung". Sie fällt in die Phase des Hormonrückganges nach vorausgegangener Durchtränkung des Organismus mit Thelykinin, dem weiblichen Prägungshormon aus dem Follikel. Beim Fehlen dieses Hormons führt der hormontherapeut. Weg zum emmenagogenen Erfolg über dessen Darreichung in Gestalt wirksamer Präparate u. unter der Voraussetzung wirksamer Dosierung. Die einen emmenagogenen Erfolg verbürgende Darreichungsweise von Follikelkormonpräparaten ist eine cycl. unterbrochene Dauerkur. Blutungen, die beim Kastraten unter dauernder Weiterzufuhr von Follikelhormonpräparaten auftreten, sprechen für die Unwirksamkeit des Präparates bzw. für ungenügende Dosierung. Die erforderliche Tagesdosis an Spritzpräparaten des Thelikinins liegt zwischen 100 u. 2000 Mäuseeinheiten. (Klin. Wehschr. 6. 59—61. Dorpat-Tartu, Univ.)

Ernst Laqueur, Über die Chemie der drei jüngsten Hormone aus Schilddrüse, Pankreas und Ovarien. Zusammenfassende Darst. der Eigg. u. Herstellungsmethoden von Thyroxin, Insulin u. Menformon. Nach unveröffentlichten Verss. hat Frl. Dingemanse ein Insulinpräparat hergestellt, welches eine Einheit in 0,007 mg enthält. (Chem.-Ztg. 50. 996—98. 1926. Amsterdam, Univ.)

- A. Grevenstuk und Ernst Laqueur, Über den Glykogengehalt der Leber von Kaninchen unter Insulinwirkung, insbesondere nach Erfahrungen mit dem abschraubbaren Bauchfenster. II. Mitt. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 163. 390; C. 1926. II. 1868.) Kleine Insulindosen lassen bei der angewandten Technik das Leberglykogen unbeeinflußt. (Biochem. Ztschr. 173. 283—88. 1926. Amsterdam, Univ.) PFLÜCKE.
- E. Frank, M. Nothmann und E. Hartmann, Bemerkungen zu der Arbeit von A. Grevenstuk und E. Laqueur: Glykogengehalt der Leber unter Insulinwirkung. II. Gegenüber Grevenstuk u. Laqueur (vgl. vorst. Ref.), die eine Glykogenanreicherung am hungernden Kaninchen nach Insulininjektion nicht finden, werden von den Vff. frühere Ergebnisse, die dieses fanden, bestätigt. (Biochem. Ztschr. 177. 132—33. 1926. Breslau, Med. Universitätsklinik.)

Fritz Mainzer, Über Ketonurie nach Insulinüberdosierung. Vorl. Mitt. Unter gewissen Bedingungen kann Insulin einen Anstieg des CO₂-Bindungsvermögens hervorrufen, der als Alkalose anzusprechen ist, weil er sich aus der sicheren diabet. Acidose über die Stufe eines n. CO₂-Bindungsvermögens kontinuierlich entwickelt. Im Gegensatz zu den Feststellungen Collips kann eine Ketonurie als Folge der Insulinüberdosierung auch beim diabet. Menschen auftreten. Die Tatsache, daß auch sonst nachweislich alkalot. Zustände, wie die Laugenvergiftung u. die Überventilationsalkalose mit Ketonurie einhergehen, legt die Vermutung nahe, daß auch

hier zwischen beiden Erscheinungen ein Zusammenhang bestehen kann. (Klin. Wehschr. 6. 107—08. Altona a. Elbe, Städt. Krankenh.) FRANK.

P. Hecht und P. Bonem, Glykosurie durch Insulin. Bei einem an Ikterus erkrankten Manne waren kein Diabetes u. keine verminderte Kohlenhydrattoleranz festzustellen. Nach Insulinzufuhr u. kohlenhydratreicher Ernährung trat Glykosurie bis zu 22,5 g am Tage auf. Auch nach Steigerung der Insulingaben bestand die Glykosurie noch weiter. Nach Abklingen des Ikterus riefen erneute Insulingaben keine Glykosurie mehr hervor. (Klin. Wehschr. 6. 72—73. Stuttgart, Städt. Katharinenhospital.)

D. Adlersberg und A. Perutz, Beeinflussung der Regenerationsfähigkeit der Haut durch lokale Applikation von Insulin. Experimentelle Unterss. am Tier u. klin. Beobachtungen am Menschen ergaben, daß durch lokal appliziertes Insulin die Zelltätigkeit der Haut bzgl. ihres Respirationsvermögens eine Steigerung erfährt. Die Wrkg. des Insulins erfolgt dabei peripher u. nicht vom Blute aus. (Klin. Wehschr. 6. 108 bis 110. Wien, Univ.)

Paul Hirsch-Mamroth und Georg Perlmann, Das synthetische Guanidinderivat Synthalin in der ambulanten Praxis. Bei leichten u. mittelschweren Diabetesfällen wurden mit Synthalin recht gute Erfolge erzielt, es war eine Herabsetzung des Harnzuckers um 30—50 g pro die zu verzeichnen. Bei einigen schweren, insulinvorbehandelten Diabetikern versagte die reine Synthalinkur, hier erscheint eine kombinierte Insulin-Synthalinkur aussichtsreich. (Dtsch. med. Wehschr. 53. 110. Berlin.) Frank.

Stephan Ederer, Beeinflussung des Blutzuckers durch einen peroral wirkenden Pflanzenextrakt. Vf. fand auf der Suche nach einem peroral verabreichbaren Pflanzenstoff die grünen Blätter des Kohles als ein glucokininreiches u. billiges Quellenmaterial. Der wss. getrocknete Extrakt ist sehr lange haltbar, ohne an Wrkg. zu verlieren. Wurden 3 g des Extraktes einem 2 kg schweren Kaninchen durch Sonde verabreicht, so trat zunächst eine Blutzuckererhöhung ein, der nach 2—4 Stdn. eine Blutzuckersenkung folgte. Durch Gefrierenlassen des Preßsaftes blieb nur die hyperglykäm. Wrkg. erhalten, die Hypoglykämie erzeugende Substanz wurde inaktiviert. Es gelang, durch Adsorption an Kaolin die letztere Substanz zu trennen. Das Filtrat oder Zentrifugat zeigte eine verstärkte Blutzuckersenkung mit der tiefsten Welle (0,05 mg⁰/₀) 2 Stdn. nach der oralen Darreichung. Durch NaHCO₃ kann die hypoglykäm. Phase gehemmt werden. (Klin. Wehschr. 6, 72. Pecs.) Frank.
Ludwig Kofler und Zoltán Lázár, Über die Resistenz des Blutes verschiedener

Ludwig Kofler und Zoltán Lázár, Über die Resistenz des Blutes verschiedener Tiere gegen Saponinhämolyse. Man kann bei Saponinhämolyse nicht von resistenten u. weniger resistenten Blutarten sprechen, sondern kann diese Angabe immer nur auf ein bestimmtes Saponin beziehen. Die unter der Annahme der allgemeinen Gültigkeit der Rywoschreihe bisher gegebenen Erklärungsverss. werden durch die Ergebnisse der Vff. in Frage gestellt. (Wien. klin. Wchschr. 40. 16—18. Innsbruck, Pharmakognost. Univ.-Inst.)

Carlos Bonorino Udaondo und Onofre Catalano, Kreatinämie und Kreatininämie in der Prognose der Nephritis. Jede Niereninsuffizienz hat eine Erhöhung des Kreatin- u. Kreatiningehalts des Blutes zur Folge. Die Retention ist aber im Gegensatz zu der des Harnstoffs nicht prognost. verwertbar. (Rev. de la soc. de med. interna 6. 307—11. 1925; Ber. ges. Physiol. 37. 157. 1926. Ref. PFLAUMER.) OPPENHEIMER.

F. Widal und M. Laudat, Die Stickstoffzusammensetzung im Blutserum; ihre Konstanz bei Gesunden. Der Harnstoff-N macht ungefähr die Hälfte des Gesamt-Reststickstoffs im Blutserum (eiweißfreiem) aus. In die übrigbleibende Hälfte teilen sich Harnsäure, Kreatinin (Aminosäuren) u. NH₃, die zusammen die Resthälfte ausmachen, während der weitere Restbetrag — der keineswegs zu vernachlässigen ist — von noch nicht näher definierten Substanzen in Anspruch genommen wird. (C. r. soc. de biologie 95. 1233—34. 1926.)

OPPENHEIMER.

Rudolf Mond und Hans Netter, Zur Frage der Alkalibindung an die Serumeiweißkörper. Bemerkungen zu der Arbeit von Kl. Gollwitzer-Meier: Die Puffereigenschaft der Serumeiweißkörper. Vff. wenden sich gegen die Ansicht von Gollwitzer-Meier (Biochem. Ztschr. 163. 470; C. 1926. I. 972), daß deren Verss. bewiesen, daß die Serumeiweißkörper an Alkali gebunden seien, u. berichtigen einen Irrtum in den Darlegungen von Gollwitzer-Meier betr. die Serumpufferung durch eine von Mond experimentell ermittelte Säure. (Pflügers Arch. d. Physiol. 211. 333—34. 1926. Kiel, Univ.)

Georg Scheff, Skatoxylschwefelsäure im Harn. Verss. an Hunden zeigen, daß die Menge der gepaarten Schwefelsäuren durch Einfuhr von Skatol erhöht werden kann. (Biochem. Ztschr. 179. 364—75. 1926. Budapest, Univ. Physiol. chem. Inst.) Ges.

J. Petermayr, Über "Uvalysat Bürger" als Harnantisepticum. Mit "Uvalysat Bürger" (Herst. Chem. Fabrik BÜRGER, Wernigerode), einem Dialysat von Folia uvae ursi, erzielte Vf. gute Erfolge bei Bekämpfung von Blasen- u. Harnleiden. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 2197. 1926. München.)

Hermann Vollmer, Beziehungen zwischen photographischer und antirachitischer Wirkung. Photograph. stark wirksame Substanzen besitzen auf Distanz keine antirachit. Wrkg., die es zuließe, die von ihnen ausgelösten Photoeffekte als Strahlungserscheinungen aufzufassen. Verbb., die schon in unbestrahltem Zustande photograph. wirksam sind, sind es offenbar ihres H2O2-Gehaltes wegen. Solche, die erst durch Bestrahlung wirksam werden, werden es durch sekundäre H,O,-Bldg. beim Zerfall der durch Bestrahlung entstandenen Oxydationsprodd. Der Photoeffekt ist eine Wrkg. aktiven H2. Vf. untersuchte eine große Reihe antirachit. wirksamer Substanzen, die alle photoakt. Bestandteile enthielten, wie Lebertran, bestrahltes Olivenöl, bestrahltes Cholesterin, bestrahlte Milch u. andere; daraufhin aber Stoffe, die photograph. stark wirksam waren, aber nicht zu den bekannten antirachit. wirksamen Körpern gehören. Albinoratten wurden auf eine rachitiserzeugende Kost gesetzt u. erhielten zu dieser Nahrung Zusätze von Lavendelöl, Cedernöl, Eucalyptusöl, bestrahltes Cedernöl, 3% jeg. H2O2, bestrahlte Ölsäure, bestrahlte Leinölsäure, bestrahlte Ricinusölsäure u. bestrahltes Natriumoleat. Keine der angeführten Substanzen gewährte einen Rachitisschutz. Die photograph. Wirksamkeit einer per os aufgenommenen Substanz gewährleistet demnach noch keine antirachit. Fähigkeit, photograph. u. antirachit. Aktivität stehen in keinem Kausalzusammenhang. (Klin. Wchschr. 6. 17-19. Berlin, Kaiserin-Auguste-Viktoria-Haus.)

H. Necheles, J. Ling und F. Fernando, Studien über Selbstverdauung. I. Das Schicksal von dem Duodenum implantierten Organen. (Amer. Journ. Physiol. 79. 1—8. 1926.)

H. Necheles und F. Fernando, Studien über Selbstverdauung. II. Die Rolle von Trypsin und Antitrypsin. (I. vgl. vorst. Ref.) Der Gehalt an "Antitrypsin" wird nicht beeinflußt durch folgende Operationen: Implantation eines Stückes des Omentum; Thyreo-Parathyreoidektomie; Injektion von Methylguanidin; Darreichung von Crotonöl; subcutane oder interperitoneale Injektion von Trypsinlsgg. oder Pankreassaft; Inoculation von Pankreasgewebe. — Die Sera von Küken, Ente, Gans u. Taube enthalten etwa so viel "Antitrypsin" wie Hundeserum. Regenwurmextrakte haben deutliche Antitrypsineigg. Trypsin wirkt nicht als Antigen; der das Trypsin hemmende Körper des Serums ist kein Antikörper, so daß man besser von einer das Trypsin hemmenden Kraft oder Substanz als von "Antitrypsin" spricht. (Amer. Journ. Physiol. 79. 9—27. 1926. Peking (China), Peking Union medic. College.)

B. A. Lawrow und S. N. Matzko, Über den Gaswechsel im Anfangsstadium der B-Avitaminose bei Vögeln. Avitaminoseerscheinungen u. Gaswechsel stehen in keinem Verhältnis zueinander, der Gaswechsel sinkt erst bei andauerndem Hungern. (Biochem. Ztschr. 179. 332—47. 1926. Moskau, Inst. f. Ernährungsphysiologie.) GES.

John Gilbert Davis und William Kershaw Slater, Der aerobe und anaerobe Stoffwechsel der gemeinen Küchenschabe (Periplaneta orientalis). I. Die Küchenschabe verfällt bei O₂-Mangel (z. B. in N₂ oder in ausgekochtem W.) in einen der Anästhesie ähnlichen Zustand, aus dem sie sich in Luft wieder völlig zu erholen vermag, falls die O2-Entziehung nicht zu lange gedauert hatte. Der O2-Verbrauch wurde bei 250 für 0,15-0,4 g schwere (wachsende) Tiere im Mittel zu etwa 10,5 cbmm O2 pro Stde. u. g Körpergewicht gefunden, für 0,4-1,0 g schwere (erwachsene) nur zu 6,6. Der respirator. Quotient genährter Tiere schwankte zwischen 0,72—1,0, hungernder zwischen 0,75—0,85. Für die Verss. in N_2 wurde zunächst an demselben Tiere der n. Stoffwechsel in Luft gemessen, dann für 1/2-1 Stde. in N2 u. hierauf wieder in Luft. In der Anaerobiose tritt ein O.-Mangel auf, der nach dem Zurückbringen in Luft durch eine vermehrte O₀-Aufnahme wieder ausgeglichen wird. Dieser O₂-Mangel ähnelt dem bei heftiger Arbeit im Menschen auftretenden, so daß Vff. zunächst als anaerobe Energiequelle bei der Schabe die glykolyt. Bldg. von Milchsäure annehmen. (Biochemical Journ. 20. 1167-72. 1926. London, Dep. of Physiol a. Biochem. Univ. Coll.)

Eric Gordon Holmes und Barbara Elizabeth Holmes, Beiträge zum Studium des Gehirnstoffwechsels. III. Kohlenhydratstoffwechsel in bezug auf Glykogen und Milchsäure. (II. vgl. Biochemical Journ. 19. 836; C. 1926. I. 2377.) Der Glykogengehalt von Kaninchengehirn schwankt in der Ruhe zwischen 16—43, der Milchsäuregehalt zwischen 73—124 mg-%. Diese Werte bleiben bei pH = 7,8 in der Anaerobiose in N2 oder mit ½1000°n. KCN, auch nach 24 Stdn. fast unverändert. Unter aeroben Bedingungen bringt das zerkleinerte Hirn jedoch Milchsäure schnell zum Verschwinden, während auch hier der Glykogengehalt nur unbedeutend abnimmt. Da das Hirn wohl aus Glucose, jedoch nicht aus Glykogen Milchsäure zu bilden vermag u. ferner der Milchsäuregehalt des Hirns dem Zuckergehalt des Blutes ungefähr parallel verläuft, wird angenommen, daß das Glykogen im Kohlenhydratstoffwechsel des Säugetiergehirns nur eine verhältnismäßig unbedeutende bzw. bisher unbekannte Rolle spielt, u. daß als Milchsäurevorstufe für das Gehirn nur die Glucose des Blutes in Betracht kommt. (Biochemical Journ. 20. 1196—1203. 1926. Cambridge, Biochem. Lab.) Loh.

Hans Edwin Büttner, Über die Wirkung des Sympathicus auf den Kohlehydratstoffwechsel des Muskels. Nach Durchschneidung der sympath. Nerven (Rami communicantes) erhöht sich in den Muskeln beim Frosch die Milchsäure um etwa 40%, das Glykogen um 34%, während sich das Lactacidogen um 18%, vermindert. Der Milchsäuregehalt wird auf der operierten Seite auch erhöht, wenn die Aorta sofort nach der Durchschneidung der Nerven unterbunden wurde. Nach Kaffeininjektion, welche zur Muskelstarre führt, ist die Bldg. der Milchsäure in den sympathikotomierten Muskeln 50%, höher als in den n. Muskeln. Nach Injektion von großen Dosen Harnstoff betrug der Milchsäuregehalt der Muskeln das 8—10-fache der Norm u. war in den sympathikotomierten Muskeln um 44%, erhöht. Die Frage, ob die vermehrte Milchsäurebldg. auf der operierten Seite auf den Ausfall des Sympathikus zurückzuführen ist, wird unentschieden gelassen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 161. 282—99. 1926.) Guggenheim.

Otto Riesser, Über die Phosphorsäureabspaltung in überlebender Leber und ihre Beeinflussung durch Pharmaka. Zugleich ein Beitrag zur Frage des Leberlactacidogens. Unter Mitarbeit von Anneliese Hansen. Leberbrei von Fröschen u. von Kaninchen in 2%, ig. NaHCO3-Lsg. spaltet bei 43—45% reichlich H3PO4 ab, die Froschleber mit 25,3%/0 Trockensubstanz durchschnittlich 0,174%/0, die Kaninchenleber 0,219%/0, d. h. in einer der Lactacidogen-H3PO4 des Muskels ähnlichen Größenordnung. Gleichzeitig entsteht Milchsäure, bei der Froschleber mehr als H3PO4 oder gleichviel. Bei der Kaninchenleber weniger. Aus zugesetzter Hexosediphosphorsäure wird H3PO4, jedoch keine Milchsäure abgespalten; Muskelbrei bildet daraus neben viel H3PO4 wenig Milchsäure. In physiolog, Lsg. spalten Frosch- u. Kaninchenleber schon innerhalb der ersten

Stunde reichlich H₃PO₄ ab. Das Maximum bei der Froschleber in Ringerlsg. in etwa 3 Stdn., bei Kaninchenleber in Lockelsg. in etwa 2 Stdn. Die gleichzeitige Bldg. von Milchsäure ist nur gering. Isoton. CaCl₂-Lsg. hemmt die Bldg. von H₃PO₄, isoton. NaF-Lsg. verhindert sie vollständig oder führt sogar vorhandene freie H₃PO₄ in gebundene über. Von zahlreichen untersuchten Pharmaka — A., Chlf., Chinin, Adrenalin, Insulin — zeigte nur *Chinin* eine geringe Hemmung, die übrigen Stoffe waren ohne Einw. auf die spontane H₃PO₄-Abspaltung der Leber. Die Best. der H₃PO₄ erfolgte nach EMDEN, die der Milchsäure nach MEYERHOF-HIRSCH-KAUFFMANN. (Ztschr. f. physiol. Ch. 161. 149—77. 1926.)

P. György und H. Röthler, Über Beziehungen zwischen autolytischer Ammoniakbildung und Nucleinstoffwechsel. Vff. konnten feststellen, daß Adenosin sowie das käufliche Natr. nucleinicum im Schweineleberbrei NH₃ abspalten, u. zwar, entsprechend den Gesetzen der spontanen NH₃-Bldg., optimal in saurem Phosphatmilieu. Die Annahme scheint berechtigt, daß auch das spontan gebildete NH₃ hauptsächlich aus Nucleinsubstanzen stammt. (Klin. Wchschr. 6. 24. Heidelberg, Univ.) FRANK.

Hermann Freund, Pharmakologische Probleme der Proteinkörperwirkung. Übersichtsreferat. (Dtsch. med. Wehschr. 52. 2187—89. 1926. Münster, Univ.) Frank.

L. Asher und H. Scheinfinkel, Die Umkehr pharmakologischer Wirkungen. Stoffe von sehr verschiedener chem. Konst., aber hoher Capillaraktivität, wie Caprylalkohol, Chinin, vermögen Atropin in ein vagotropes Mittel umzuwandeln. Unter dem Einfluß des hochcapillaraktiven Caprylalkohols konnte Ergotamin von einem sympathikuslähmenden zu einem sympathikusfördernden Mittel umgewandelt werden. Der Begriff der parasympath. u. sympath. lähmenden pharmakolog. Stoffe ist demnach kein feststehender, wir haben es vielmehr in der Hand, mittels experimenteller Eingriffe den betreffenden Stoffen entweder die eine oder die gerade entgegengesetzte Wrkg. zu verleihen. (Klin. Wehschr. 6. 23—24. Bern, Univ.)

Myer Coplans und Arthur G. Green, Studien in der Chemotherapie. I. Physiologische Wirkung von Leukofarbstoffen der Triphenylmethanreihe. Leukobrillantgrün, $C_6H_5 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$, Leukoxylolblau, $(HO_3S)_2C_6H_3 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$, (entsprechender Farbstoff Xylolblau VS), Leukosulfatogrün, C6H4Cl·CH[C6H4·N(C2H5)· C₂H₄·OSO₃Na], u. Leukosulfatoviolett, (C₂H₅)₂N·C₆H₄·CH[C₆H₄·N(C₂H₅)·C₉H₄OSO₃Na], werden auf ihre physiolog. Wrkgg. untersucht. — Leukobrillantgrün ist im Gegensatz zu Brillantgrün kaum giftig (subcutan, per os, u. im Auge). Bei intraperitonealer Injektion entsteht leicht plast. Peritonitis. — Leukoxylolblau ist auch intraperitoneal ohne Wrkg., ähnlich Leukosulfatogrün u. Leukosulfatoviolett. — Im Gegensatz zu den Farbstoffen wirken die Leukoverbb. auf Bakterien (B. typhosus, B. paratyphosus A u. B) nicht ein mit Ausnahme von Leukobrillantgrün bei einer Verd. von 1:1000. Die Ausscheidung von Leukobrillantgrün erfolgt anscheinend fast völlig durch die Galle, von Leukosulfatogrün u. Leukoxylolblau durch Niere u. Galle. — Aus den Verss. über die Wrkgg. der Leukoverbb. auf Toxine (Diphtherietoxin, Tetanustoxin, Kobragift) in vitro u. in vivo, deren kurze Wiedergabe nicht möglich ist, ergibt sich, daß die Leukoverbb. ein merkliches Neutralisationsvermögen für die Toxine besitzen. In einer Reihe von Fällen war es möglich, die Wrkg. der Toxine aufzuheben. (Journ. Pharm, and Exp. Therapeutics 30. 101-19. 1926.)

W. Wick, Zur Wirkung des Perprotasins. Perprotasin (Herst. Troponwerke Dinklage & Co., Köln-Mühlheim) ist eine durch ein besonderes Verf. gegen Zerfall geschützte kolloidale Proteinkörperlsg., welche die wirksamen Komponenten der Milch enthält u. in Stärke 1 mit Strychnin. glycerophosphor., in Stärke 2 mit Strychnin. kakodylic. kombiniert ist. Vf. verglich das Perprotasin mit 8 anderen bekannten Reizmitteln, wie Aolan, Omnadin u. anderen, ein wesentlicher Unterschied in der Wrkg. der 9 angewandten Reizmittel konnte nicht festgestellt werden, alle erzeugten die gleichen charakter. Veränderungen im Blutbilde. Die Stärke der Rk. hängt in

der Hauptsache von der Konstitution u. dem Intervall ab. In der Steigerung der Körperwärme waren Unterschiede der einzelnen Mittel zu verzeichnen. Bei Eigenblut, Omnadin u. Perprotasin wurde Fieber bei sonst gutem klin. Erfolg selten beobachtet, wenn also kein höheres Fieber erzeugt werden soll, eignen sich diese 3 Präparate besonders gut. Bei Betrachtung der allgemeinen klin. Heilwrkg. steht Perprotasin an erster Stelle. (Dtsch. med. Wehschr. 53. 25—26. Düsseldorf, Mediz. Akademie.)

Arie Querido, Veratrinvergiftung degenerierter Säugetiermuskeln. Vf. überprüft die Verss. von Fontes (Journ. de physiol. et de pathol. gén. 23. 292; C. 1926. I. 2812), benutzte aber statt Frosch-, Säugetiermuskeln (Albinomäuse). Muskeln, die durch Durchschneiden des motor. Nerven zur Entartung gebracht werden, zeigen eine stetig abnehmende Äußerung der Veratrinvergiftung. Muskeln, die gemäß der elektr. Unters. vollständig degeneriert sind, zeigen keine Veratrinkurve. Muskeln, die ihrer sympat. Innervation beraubt sind, zeigen Veratrinkontraktionen, die den Kontraktionen intakter, vergifteter Muskeln gleich sind. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 1053—57. 1926.)

K. Wolf.

Arie Querido, Veratrinkontraktionen des Froschherzens. Froschherzen, deren rhytm. Arbeit unterdrückt wurde, sei es durch Reizung des N. Vagus, sei es durch Anlegen der ersten Ligatur von Stannius, zeigen nach einem der Kammer zugefügten mechan. Reiz, eine Kontraktion, die mit der Zusammenziehung der veratrinisierten Skelettmuskel übereinstimmt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 1058—60. 1926. Amsterdam, Univ.)

K. Wolf.

- A. Herzberg, Ein Fall von Bromuralismus. Bei einem jungen Manne trat nach längerem Gebrauch von Bromural in großen Mengen, zeitweise 6 g pro die, Angewöhnung ein. Die Schädigung bestand in Benommenheit u. Verminderung der Arbeitsfähigkeit. Nach Entziehung des Mittels, die ohne Abstinenzerscheinungen vor sich ging, schwanden die krankhaften Erscheinungen. (Dtsch. med. Wehschr. 53. 26—27. Berlin-Tempelhof.)
- F. Weinberg, Erfahrungen mit Dicodid. Vf. erzielte mit Dicodid vorzügliche Erfolge bei Bekämpfung von Atemnot, Depressions- u. Angstzuständen. Eine Gewöhnung an das Mittel konnte nicht konstatiert werden. Als Anaphrodisiakum leistete Dicodid gute Dienste. (Dtsch. med. Wehschr. 52. 2195. 1926. Frankfurt a. M., Univ.)
- H. v. Seemen, Über Allonal, seine Anwendung als schmerzstillendes Beruhigungsund Schlafmittel in der inneren Medizin. Klin. Bericht über günstige Erfahrungen mit Allonal als Analgetikum u. Hypnotikum. Vf. weist besonders darauf hin, daß das Allonal keine unangenehme Nebenwrkgg. erzeugt u. daß keine Gewöhnung u. Kumulation beobachtet wurde. (Münch. med. Wehschr. 74. 15—17. Zürich, Univ.) FK.

A. Reiche, Kleine therapeutische Mitteilungen. Behandlung der Migräne im Kindesalter mit Luminal. Vf. empfiehlt Luminal in täglichen Dosen von 0,03—0,1 g zur Behandlung der Migräne im Kindesalter. (Dtsch. med. Wchschr. 53. 26. Braunschweig, Viktoria-Luise-Haus.)

Hans Januschke, Pharmakologisches über Coffetylin. (Coffetylin (Herst. Chem. Fabrik Heyden) ist eine Kombination aus 0,45 g Acetylsalicylsäure u. 0,05 g Coffeinum purum. Vf. nimmt, aus vorläufig nur theoret. Gründen, an, daß die antipyret. u. analget., sowie die entzündungshemmende Wrkg. der Acetylsalicylsäure durch die Kombination mit Coffein eine vorteilhafte Steigerung erfahren wird. (Wien. med. Webschr. 77, 67—69.)

Emil Mattauschek und Rudolf Dreikurs, Über Coffetylin. Beitrag zur Anwendung des Coffeins in der Kombinationstherapie. Mit Coffetylin wurden bei Fällen von Muskelrheumatismus u. rheumat. Gelenkschmerzen gute Erfolge erzielt. (Wien. med. Webschr. 77. 67. Wien, Allgem. Krankenh.)

G. Ganter, Über Abführmittel. Übersichtsreferat. (Klin. Wehschr. 6. 123-26. Rostock, Univ.)

F. W. Gutmann, Über Schädigungen durch Blennosan. Klin. Bericht über eine schwere Intoxikation nach Einnehmen von Blennosan (in Kapseln). (Dtsch. med. Wehschr. 52. 2197. 1926. Berlin-Charlottenburg.)

Ludwig Schmidt, Kausale Therapie der Kohlenoxydvergiftung in der "Wechseldruckkammer". Zur kausalen Therapie der CO-Vergiftung, die schon zum Scheintod geführt hat, wird Verbringen des Kranken in eine "Wechseldruckkammer" empfohlen. Diese enthält reinen O2, dessen Druck 16-mal in der Minute (d. h. im Tempo der Atembewegungen) von 2,3 Atmosphären auf 2,65 Atmosphären an- u. wieder abschwillt. In Katzenverss, gelang die Wiederbelebung bei solchen Graden der Vergiftung, die für die Kontrolltiere rasch tödlich waren. (Münch. med. Wchschr. 73. 2200-01. 1926. Würzburg, Univ.)

Wolfgang Laves, Ein Fall von kombiniertem Selbstmord mittels Arsenik und Leuchtgas. Klin. Bericht über den Selbstmord einer 71-jährigen Frau, die zunächst AsoO. zu sich genommen hatte u., als die Wrkg. zu langsam eintrat, sich mit Leuchtgas vergiftete. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 8. 731-34. 1926. Graz, Univ.) FK.

F. Kipper, Mord des Ehegatten durch Vergiftung mit Bleisalz. Bericht über einen Todesfall durch Vergiftung mit Bleiweiß. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 8. 740—56. 1926. Berlin, Univ.) FRANK.

I. Fiehe, Bleiweiβ als Vergiftungsmittel. Bei der chem. Unters, einer nach mehreren Monaten exhumierten Leiche konnte in allen Organteilen Pb nachgewiesen werden. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 8. 735-39. 1926. Landsberg a. Warthe, Hygien. Institut.) FRANK.

A. Aggazzotti e R. Balli, Influenza dei raggi Röntgen sull'equilibrio dello zucchero nel sangue. Modena: Immacolata Concezione 1925. (58 S.) 8°.

Aldo Bertolani, L'azione dell'adrenalina negli epilettici. Reggio-Emilia. coop. fra

lavoranti Tipografi 1926. (10 S.) 8°. H. G. Bungenberg de Jong, De physisch-chemische gesteldheid der kolloide eiwitten en hare beteekenis voor het organisme. 's-Gravenhage: G. Naeff 1927. (29 S.) 80. fl. -,75.

Luigi Ciarrocchi, Contributo alla conoscenza delle cause delle malattie scorbutiche. Bari: Canfora e Orsi 1925. (123 S.) 40.

Camillo Lanzilotta, Lesioni dell'apparato digerente nelle avitaminosi: memoria. Pisa: Vallerini 1925. (21 S.) 8°.

Corrado Nizzoli, Di una nuova immunoterapia a base batterica: nota preventiva. Modena: Immacolata Concezione 1925. (8 S.) 80.

G. Analyse. Laboratorium.

- F. Weidenreich, Ein Färbeglas mit Glasfilterboden für wasserfrei zu haltende Reagentien. Vf. beschreibt ein von der Firma L. HORMUTH in Heidelberg beziehbares Färbeglas, in welches wasserentziehende Reagentien (z. B. CuSO₄ bei absol. A. oder CaCl, bei Xylol) gebracht werden können, ohne daß sie durch die eingestellten Objektträger aufgewirbelt werden u. sich dann auf den Objekten niederschlagen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 43. 511—12. 1926. Heidelberg, Biomechan, Inst.) BÖTTGER.
- S. Hole, Temperaturmeßmethoden. Die folgenden Meßinstrumente für höhere Tempp, werden aufgeführt u. mehr oder weniger eingehend beschrieben, auch ihre geeignete Verwendung erörtert: Hg-Thermometer, die, mit N2 oder CO2 unter Druck gefüllt, bei 2 atü bis 400, bei 20 atü bis 550 u. bei 60 atü bis 750° benutzbar sind, SIEMENS' W.-Calorimeter, thermo-elektr. Pyrometer mit edlen u. unedlen Metallen, Strahlungs- u. opt. Pyrometer, vor allem die neueren Instrumente (WANNER, CAM-BRIDGE, HOLBORN-CURLBAUM, LEEDS & NORTHRUP, SIEMENS) mit ihren voll-

kommenen Anzeige- u. Registriereinrichtungen. (Gas Journ, 177. 142—45. Bath Gas Light and Coke Comp.) WOLFFRAM.

Hermann Schmidt, Über ein Verfahren zur Messung von Gastemperaturen. Ein bekanntes Mittel, den Einfluß des anisotropen Strahlungsfeldes auf den Temperaturausgleich zwischen Gas u. Thermometer zu vermindern, ist der Strahlungsschutz (z. B. W. MEISSNER, Ann. der Physik [4] 39. 1230 [1912]). Da er nicht immer zum Ziele führt, wird ein anderes Mittel beschrieben, u. zwar ein Verf. zur Messung von Gastempp., das von einer sekundären Wärmequelle für das Thermometer u. von einer Steigerung des konvektiven Wärmeüberganges durch Beschleunigung des Gasstroms Gebrauch macht. Das Thermoelement wird aufgeheizt u. durch Beschleunigung des Gasstromes in der Nähe der Lötstelle festgestellt, ob die Gastemp. erreicht ist. Ist durch die Aufheizung die Gastemp, erreicht, so ist die Verlangsamung oder Beschleunigung des Gasstroms ohne Einfluß auf die Temp. des Thermoelements. Vf. kritisiert selbst sein Verf., das auf Tempp. bis 1100° C der verwendeten Materialien wegen beschränkt ist. An die Arbeit schließt sich eine Kritik von GEHLHOFF (Berlin), SCHACK (Düsseldorf), NENHUT (Leverkusen) über Nachteile. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 518-22, 1926.) SITTIG.

A. G. Loomis und J. E. Walters, Die Kalibrierung von Widerstandsthermometern beim Siedepunkt des Sauerstoffs und Sublimationspunkt des Kohlendioxyds. Der mehrfach umdestillierte O_2 (aus KMn O_4) wird in einem kleinen, von fast N-freier fl. Luft umgebenen Gefäß aus Glas oder Cu kondensiert. Es werden kathetometr. die Drucke gerade über u. unter dem Kp. u. gleichzeitig der Widerstand gemessen. Aus der Druck-Widerstandskurve werden die Konstanten a u. b der Gleichung r=a+bP berechnet, woraus sich der Widerstand bei 760 mm Hg ergibt. Bei CO_2 (Entw. aus NaHCO₃ durch Erhitzen oder mit H_2SO_4) ist das Verf. dasselbe, als Bad wird empfohlen $CO_2 - C_2H_5$ Br. Aus je 25 Beobachtungen mit beiden Substanzen ergab sich der wahrscheinliche Fehler der Einzelbeobachtung zu \pm 0,01°, der mittlere wahrscheinliche Fehler zu \pm 0,001°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 3101—07. 1926. Pittsburgh.)

—, Filterplatten aus Glaswolle. Glaswollplatten (-filze, Glasspinnerei Dr. Felix Pollak, Wien III) ermöglichen das Filtrieren mit Glaswolle in Nutschen. (Chem.-Ztg. 51. 43.)

A. Gutbier, B. Ottenstein und W. Jehring, Zur Kenntnis der Reduktionswirkung des bei der Dialyse verwendeten Pergamentpapiers. Die in W. 1. Bestandteile von Pergamentpapier (untersucht wurde Schleicher u. Schüll, Zur Dialyse C 155: 100) enthalten leicht reduzierbare Stoffe (wahrscheinlich Zucker). Zur Vermeidung von Veränderungen in den Eigg. der kolloiden Systeme während der Dialyse, z. B. Red. von organ. Ag-Präparaten, ist eine ausgiebige vorangehende Wässerung des zur Dialyse verwendeten Pergamentpapiers erforderlich. Nach Zsigmondy können diese Stoffe auch eine Schutzwrkg. ausüben. (Biochem. Ztschr. 179. 426—31. 1926. Jena, Chem. Lab. d. Univ.)

P. Fuchs, Zweckmäßigere Bezifferung von Vakuummeter-Skalen. Vf. empfiehlt die Bezifferung nach fallendem absol. Druck, so daß der Nullpunkt am Ende der Skala liegt. (Chem.-Ztg. 51. 65. Leipzig.)
Jung.

H. Hartridge und F. J. W. Roughton, Verbesserungen an der Apparatur zu Geschwindigkeitsmessungen sehr rascher chemischer Reaktionen. II. (I. vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 22. 426; C. 1925. I. 260.) Vff. beschreiben Verbesserungen an ihrem App. zur Messung sehr hoher Reaktionsgeschwindigkeiten in Fll., die sich vor allem auf speziellere Ausgestaltung der Mischungskammer der zur Rk. zu bringenden Fll. bezieht u. möglichst sofortige homogene Vermischung derselben herbeiführt. Die 1. Beobachtung kann ½6000 Sek. nach dem Vermischungsprozeß erfolgen. Weiterhin wird eine Methode zur Beobachtung relativ langsamer Rkk. beschrieben. Für sehr

verdünnte Lsgg. wird eine Anordnung zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs mittels opt. Methoden (spektralphotometr., refraktometr.) angegeben; es ist dabei auf die Wichtigkeit einer zweckentsprechenden Dimensionierung u. Gestaltung der Beobachtungskuvette hingewiesen. Auch für kleine Fl.-Mengen wird eine geeignete Beobachtungsapparatur beschrieben u. die Methode der spektrograph. Unters. näher behandelt. Endlich ist noch angegeben, in welcher Weise die Beobachtung von schnell nacheinander verlaufenden, verschiedenartigen Rkk. zu erfolgen vermag u. wie eine Feststellung darüber möglich ist, ob bei einer, heterogen verlaufenden Rk. Diffusionserscheinungen von maßgebendem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 23. 450—60. 1926.)

R. Whytlaw-Gray und H. Whitaker, Eine neue Methode zur Bestimmung des Dampfdrucks wäßriger Lösungen. Die Gewichtsänderung, die kleine (ca. 1 mm Durchmesser), an einem feinen Quarzstäbchen hängende Flüssigkeitströpfchen infolge Verdampfung erleiden, kann mit Hilfe der Spiralfedermikrowage von Mc BAIN u. BAKR (Journ. Americ. Chem. Soc. 48, 690; C. 1926. I. 2938) sehr genau verfolgt werden. Wird die Oberfläche s gegen die Verdampfungszeit t aufgetragen, so entsteht bei Verdampfung durch Diffusion unter konstanten Bedingungen bei W. u. anderen reinen Fll. eine Gerade, bei wss. Lsgg. nicht flüchtiger Substanzen eine Kurve; aus den Kurventangenten können die zu verschiedenen Konzz, gehörigen Dampfdrucke nach der Langmuirschen Theorie gefunden werden. Um den Dampfdruck direkt zu messen, umgibt man den Tropfen mit einer Hohlkugel, deren Wände mit einer Lsg. von bekanntem Dampfdruck bedeckt sind, läßt die Verdampfung bis zur Erreichung des Gleichgewichts fortschreiten u. berechnet die Zus. des Tropfens aus seinem Gewicht. Bestst. des Dampfdrucks von wss. HoSO4-Lsgg. mit Rohrzuckerbzw. Oxalsäurelsgg. als Standard ergaben Werte, die mit den zuverlässigsten Angaben der Literatur gut übereinstimmen. (Proc. Leeds Philosophical Literary Soc. Scient. Sect. 1. 97-103. 1926. Leeds, Univ.) KRÜGER.

M. Wenzl und E. Schulze, Versuche mit Durchfluβpyrometern. Es werden einige Neuerungen an Durchfluβpyrometern besprochen, u. zwar u. a. der Einbau von Füllkörpern in den Raum zwischen dem Schutzrohr des Thermoelementes u. dem äußeren Durchflußrohr. Eine solche Bauart zeigte bei 1000° Gastemp. höchstens 5° Abweichung von der wahren Gastemp. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 582. 1926.) SITTIG.

Hans Kleinmann, Zur Nephelometerapparatur. Unstimmigkeiten gelieferter Apparate finden in der Optik des Nephelometers ihre Aufklärung. Durch Vergrößerung der Gefäßdurchmesser u. kon. Ausbildung der Tauchzylinder lassen sich die Fehler beheben. (Biochem. Ztschr. 179. 301—03. 1926. Berlin, Charité, Patholog. Inst., Chem. Abtlg.)

GESENIUS.

G. C. van Walsem, Praktische Notizen aus dem mikroskopischen Laboratorium. XVIII—XX. Mitt. XVIII. Gefärbtes Paraffin. Vf. hat das Verf. von Samter (Zschr. f. wiss. Mikroskopie 11. 469 [1894]), kleine Objekte, die beim Einbetten in einen größeren Paraffinblock schwer wiederzufinden sind, in mittels Alkaninrot gefärbtes Paraffin einzubetten, wobei sie von dem Farbstoff durchtränkt u. intensiv rot gefärbte werden, für die Zwecke des patholog. Anatomen brauchbar gemacht, indem er das meist scheibenförmige Objekt mit durch Scharlach R rot gefärbtem Paraffin durchtränkt u. es dann in weißes Paraffin einschließt, nachdem die Scheibe aus dem roten Paraffin zunächst auf Filtrierpapier gelegt u. in geeigneter Höhe über der Flamme erhitzt wurde. Dabei dringt etwa anhaftendes rotes Paraffin in das Papier, u. die Grenze zwischen Objekt u. Paraffinblock wird haarscharf.

XIX. Die Regulierung der lokalen Schneidetemperatur bei dem Zelloidintypus des Paraffinschneidens. Beim Paraffinschneiden empfiehlt es sich, das schräg gestellte Messer mittels einer Stichflamme anzuheizen, über deren Anwendung genauere Angaben gemacht werden. Dabei ist eine Paraffinsorte mit etwas hohem F. (56—60°) zu verwenden. Dem Paraffin darf kein Wachs hinzugesetzt werden.

XX. Über die Verwendung des Kopaivabalsams in der mikroskopischen Technik. Zum Einschließen mikroskop. Präparate ist der Copaivabalsam zu empfehlen, der vor dem Kanadabalsam den Vorzug besitzt, erheblich billiger zu sein. Er ist fast gar nicht klebrig, erhärtet rasch u. hellt die Präparate stärker auf als Kanadabalsam. Er besteht zu 40% aus Harzsäuren, der Rest wird von äth. Ölen gebildet. Er ist in Ä. u. A. l. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 43. 512—13. 513—15. 515—17. Haarlem.) Bö.

- Joh. Brodersen, Anfertigung eines Durchströmungsapparates. Es wird eine einfache, von jedem Mikroskopiker selbst herstellbare Vorr. beschrieben, mittels deren man in physiolog. Kochsalzlsg. liegende lebende Zellen u. Mk. beobachten kann. Die Vorr. kann leicht u. gründlich (durch Anwendung von konz. $\rm H_2SO_4$) gereinigt werden u. gestattet die Anwendung starker Säuren u. Laugen zur Prüfung des Verh. der Zellen zu ihnen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 43. 509—11. Hamburg.) Böttger.
- W. Kraemer, Ein einfacher Mikroprojektionsapparat. Der App., dessen Einrichtung durch eine Anzahl von Abbildungen veranschaulicht wird, ist hauptsächlich für Mikroprojektion in kleineren Hörsälen bestimmt, kann aber bei Verwendung eines dazu passenden Mikroskoptubus auch als Demonstrationsmikroskop gebraucht werden. Seine nähere Einrichtung kann ohne die Abbildungen nicht geschildert werden. Er wird von der Firma W. & H. Seibert in Wetzlar geliefert. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 43. 505. Gießen.)
- R. E. Liesegang, Zur Ultraviolett-Analyse. Wie Vf. beobachtet hat, verlieren gewisse Stoffe (Zellstoff, Kollodiumschicht, Gelatine), die im ultravioletten Licht fluoreszieren, diese Eigenschaft oder ändern die Farbe des Fluorescenzlichtes, wenn sie vorher mehrere Stdn. von der Sonne bestrahlt oder dem Tageslicht ausgesetzt wurden. Auch die Ultraviolettbestrahlung während der Analyse selbst kann diese Veränderung hervorrufen. Vf. spricht die Vermutung aus, daß dies auch bei anderen Stoffen, die der Ultraviolettanalyse zugänglich sind, der Fall sein dürfte. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 43. 517—19. Frankfurt a. M., Institut f. physikal. Grundl. d. Medizin.)
- Karl Becker, Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten bei hohen Temperaturen. Ausführliche Wiedergabe der bereits nach Naturwissenschaften referierten Arbeit (vgl. S. 406) mit Skizze der Röntgenkamera für hohe Tempp. (Ztschr. f. Physik 40. 37—41. 1926. Berlin, Osram-Konzern.)

 JOSEPHY.
- W. T. Astbury, Das Problem komplexer Strukturen vom Standpunkt der Krystallographie und der Röntgenstrahlen. Überblick über die Grundlagen der mathemat. Krystallographie u. der Krystallstrukturanalyse mit Hilfe von Röntgenstrahlen. (Science Progress 21. 448—56. London, DAVY FARADAY Research Labor.) KRÜGER.

Hermann Behnken und Robert Jaeger, Die deutsche Einheit der Röntgenstrahlendosis. Es werden Röntgendosen nach der Einheit R nach verschiedenen Methoden gemessen, u. zwar mit verschiedenen Formen von Ionisationskammern (Druckluft-u. Faßkammern). Der Vergleich der Dosismessungen ergibt eine Übereinstimmung innerhalb von $1-2^{0}/_{0}$. Verss. mit Hilfe einer Luftwändekammer führen bis jetzt nicht zu befriedigenden Ergebnissen, da kein geeignetes Material für die Herst. solcher Kammern zur Verfügung stand. Die Verss. sind noch nicht abgeschlossen. Die prakt. Verwirklichung der idealen Luftwändekammer ist erwünscht für die internationale Einigung auf eine allgemein anerkannte Dosiseinheit, wodurch es auch möglich wäre, den Solomonschen Vorschlag der Dosismessereichung mit γ -Strahlen zur Realisierung der deutschen R-Einheit zu verwerten. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 563—70. 1926.)

I. M. Kolthoff und J. J. Vleeschhouwer, Eine neue Reihe Puffermischungen mit einem $p_{\rm H}$ zwischen 2,2 und 6,0. Vff. beschreiben folgende Puffermischungen: 0,1-molar Mono-K-Citrat mit 0,1-n. HCl ($p_{\rm H}=2,2-3,8$); 0,1-molar Monocitrat mit 0,1-n. NaOH ($p_{\rm H}=3,8-6,2$); 0,1-molar Monocitrat mit 0,0-molar Citronensäure ($p_{\rm H}=2,2$) bis 3,8); 0,1-molar Monocitrat mit 0,0-molar Borax ($p_{\rm H}=3,8-6,2$), die an Stelle der Clarkschen Diphthalatlsgg. zu benutzen sind. Die Messungen sind sowohl mit der H_2 -, wie mit der Chinhydronelektrode durchgeführt. Letztere ist jedoch nicht in den Citrat-Boraxmischungen zu benutzen, da Hydrochinon mit Borsäure unter Bldg. einer stärkeren Säure reagiert. (Chem. Weekblad 23. 510. Biochem. Ztschr. 179. 410 bis 413. 1926. Utrecht, Univ.)

Eugen Schilow, Untersuchungen über eine neue Mikrotitriermethode. Die unter Beteiligung von Z. A. Ossennowa ausgeführten Unterss. des Vf. über die weitere Anwendbarkeit seiner (Ztsehr. f. angew. Ch. 39. 232. 582; C. 1926. I. 2385. II. 270) vermittelst Niveauapp. regulierten hahnlosen Mikrobürette zeigten, daß damit Mikrotitrationen im allgemeinen ebenso genau durchführbar sind wie die gewöhnlichen Makrotitrationen, daß bei den Permanganat-, Neutralisations- u. Fällungstitrationen hierbei ergänzende Abänderungen der üblichen Methodik u. Arbeitsweise nicht erforderlich sind, daß aber bei der Jodometrie die Verflüchtigung des Jods (u. anderer flüchtiger Stoffe) zu berücksichtigen ist, da der relative Verlust infolge der Flüchtigkeit im kleineren Volumen zunimmt. Die mit Hilfe der hahnlosen Mikrobürette gewonnenen Resultate stimmen mit den gewöhnlichen Makrotitrationen gut überein. Diese Mikrotitration ist auch in kohlensäurefreier Atmosphäre in einfacher Weise durchführbar. (Ztschr. f. anal. Ch. 70. 23—34.)

Eugen Schilow, Eine schnelle Methode der Kalibrierung von Mikrobüretten. Die zur Mikrotitration dienenden hahnlosen Mikrobüretten mit Niveaueinstellung (vgl. vorst. Ref.) kalibriert man vorteilhafter mit Hilfe von Quecksilbersäulen, die in einer senkrecht stehenden Bürette W. oder irgendeine Fl. überschichten. Aus dem Vergleich der gut übereinstimmenden Kalibrierungsresultate einer sehr ungleichmäßigen Mikrobürette, welche 193 Teilungen auf einer 29 cm langen Skala hatte u. mit W. in gewöhnlicher Weise, dann mit Hg kalibriert wurde, geht die Genauigkeit der Methode hervor. (Ztschr. f. anal. Ch. 70. 35—38. Iwanowo-Woznessensk, Polytechn. Inst.)

Mykola Wikul, Eine Reguliervorrichtung für Quetschhahnbüretten. Ein zwischen die beiden Schenkel eines gewöhnlichen Federquetschhahnes geschobenes, keilförmig abgeschliffenes Ende eines 6—7 cm langen, 0,5—1 cm dicken rauhgeschliffenen Stäbchens ermöglicht die Regulierung des Ausflusses aus einer Quetschhahnbürette nach dem Prinzip des Gelenkregulators, statt durch Drücken auf die Quetschhahnfeder durch Drehen des Stäbchens, am besten mit zwei Fingern der linken Hand, wobei die Finger nicht wie sonst ermüden. (Ztschr. f. anal. Ch. 70. 61—62. Podêbrady bei Prag, Ukrain. Landwirtschaftl. Akad. in der Tschechoslowakei.)

Josef Lindner, Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse. III. Beobachtungen über Kautschuk, Kork und Hahnfette. (II. vgl. S. 773.) Die durch Verflüchtigung organ. Stoffe aus der Kautschukmasse der Schläuche möglichen Fehler
sind geringfügig. Dagegen kann die Aufnahmefähigkeit des Kautschuks für fremde
organ. Stoffe Störungen verursachen. Eindringen von CO₂ aus der Zimmerluft in
die Schläuche kann nur bei längeren Leitungen Fehler verursachen. — Kork vermag
nicht nur Feuchtigkeit, sondern auch beträchtliche Mengen CO₂ aufzunehmen u.
ist zur Verbindung des Verbrennungsrohrs mit den Absorptionsapp. nicht besser
geeignet als Kautschuk. — Hahnfette absorbieren CO₂, so daß bei unsauberen Schliffen
geringe Mengen CO₂ der Best. entgehen können. — Auch schwer flüchtige Mineralöle
geben an einen Luftstrom merkliche Mengen von KW-stoffen ab. (Ber. Dtsch. Chem.
Ges. 60. 124—29. Innsbruck, Univ.)

G. Sensi, Über die Giftigkeit der Arsenobenzole. I. Die Methoden der Bestimmung des Arsens in der organischen Molekel. Nach Ehrlich (Ber. Disch. Chem. Ges. 45. 756; C. 1912. I. 1619) beruht die Giftigkeit des Salvarsans auf der Bldg. von Hydroxyaminophenylarsinsäure oder -arsenoxyd, Verbb., die immer bei der Darst. von Arsenbenzolen entstehen. Dieses Arsenoxyd kann, wenngleich bedeutend giftiger als Salvarsan, doch noch im Verhältnis $8^{\circ}/_{00}$ zu therapeut. Zwecken verwendet werden. Neuerdings hält man das Arsenoxyd nicht mehr für den die Giftigkeit bestimmenden Faktor; denn man findet unter den Arsenobenzolen ausgesprochene Giftstoffe, die nur sehr wenig Arsenoxyd enthalten, u. umgekehrt sind manche arsenoxydreiche Verbb. fast ungiftig. Nach anderen Autoren soll die Giftigkeit von dem Verhältnis As zu N, von dem Krystallwassergehalt, der Menge HCl, S oder P im As-Molekül abhängen. — Bei der Darst, der Arsenobenzole ist das Endprod, meist ein unreiner, amorpher Körper. Durch diesen geringen Reinheitsgrad u. nicht zu vermeidende Ungenauigkeiten des Arbeitens wird eine Verschiebung in dem Verhältnis As: N hervorgerufen, so daß sich eine bestimmte Menge As, die dann mit H2S gefällt werden kann, u. die MYT-TENAERE mit dem Index DM bezeichnet, vom Mol. loslöst. Die Arsenbest.-Methoden sind direkte oder Methoden, die auf der Zerstörung der arsenhaltigen Substanz in der Molekel beruhen. Die ersteren sind ungenau, die letzteren sehr langwierig u. wegen der Flüchtigkeit des As nicht einfach auszuführen.

Versuche. Vf. gibt eine histor. Aufzählung u. Beschreibung der verschiedenen Methoden zur Best, des As u. hält nach den tabellar, zusammengestellten Vergleichswerten von theoret. u. analyt. gefundenem %-Gehalt an N für die Best. im Salvarsan u. Neosalvarsan die Methoden von Bressanin (Boll. Chim. Farm. 50. 655. 691; C. 1911. II. 1956. 1964), RUPP u. LEHMANN (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 250. 382 [1912]), EWINS (Journ. Chem. Soc. London 109. 1355; C. 1917. I. 912), FARGHER (Journ. Chem. Soc. London 115. 982; C. 1920. I. 825), KIRCHER u. RUP-PORT (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30. 419), MYTTENAERE (Journ. Pharm. de Belgique 5. 357; C. 1923. IV. 516), U. S. Public Health u. ROBERTSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 182; C. 1921. II. 690) für die günstigsten. Die größte Genauigkeit schreibt er der Methode von Bressanin zu. — Zur Best, des Ag in den Silbersalzen der Arsenobenzole neben As schlägt Vf. folgendes Verf. vor: Zerstören der organ. Substanz mit konz. H₂SO₄, Vertreiben der SO₂ durch einen Luftstrom, Fällen des Ag mit HCl in schwefelsaurer Lsg. Nachherige Arsenbest, wie bei den oben angeführten Methoden. — Das Verhältnis As: N kann Schwankungen unterliegen durch die Ggw. von nicht genau bekannten Sekundärprodd, bei den Arsenobenzolen. Hier kann die Methode von Ehrlich zur Best. des Arsenoxyds im Salvarsan (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1263; C. 1911. II. 80) u. die von MYTTENAERE zur Best. des Arsenmethylensulfoxylats (Journ. Pharm. de Belgique 5. 357; C. 1923. IV. 516) angewandt werden. (Annali Chim. Appl. 16. 491—509. 1926. Genua, Univ.) BENCKISER.

H. Löffler, Behelfe zur Gasanalyse. Zur Vermeidung der Schichtung der mit ZnSO₄ angereicherten Säure bei der H₂-Entw. im Kippschen App. führt man durch doppelt durchbohrten Stöpsel eine oben verschlossene, unten zur Spitze ausgezogene Glasröhre ein, die in bestimmter Höhe 3 Ansatzspitzen mit Öffnungen trägt. — Ein App. zur Sättigung eines Gases mit Wasserdampf ist im Original abgebildet. — Bezugsquelle für die App. O. & F. WOYTACEK, Wien IV, Starkenberggasse 29. (Österrr. Chem.-Ztg. 30. 15. Wien.)

Elemente und anorganische Verbindungen.

K. Scharrer, Zur Trennung des Chlorats vom Perchlorat. Während metall. Cu entsprechend seiner Eigenschaft, Chlorat u. Perchlorat im Schmelzfluß quantitativ zu reduzieren (vgl. Chem.-Ztg. 50. 274; Ztschr. f. anal. Ch. 68. 1; C. 1926. I. 3348. 3496), in feinster Verteilung in essigsaurer bzw. salpetersaurer u. schwefelsaurer sd.

Lsg. nicht zur Trennung von Chlorat u. Perchlorat benutzt werden kann, führten Verss. mit Magnesium als Red.-Mittel zum Ziel. Während Perchlorat in salpetersaurer Lsg. durch Mg kaum angegriffen wird, gelingt die Red. des Chlorats so quantitativ. — Die zu untersuchende Probe (ca. 10 g), die nicht mehr als 0,8 g Chlorat enthalten darf, wird in ca. 200 ccm W. + 50 ccm $10^{9}/_{0}$ ig. $\mathrm{HNO_3} + \mathrm{Cl}$ -freiem Mg (5 g) in allerfeinster Pulverform 3 Stdn. gekocht, vom Mg abfiltriert u. im Filtrat das Cl gefällt. — Zur gleichzeitigen Best. des Perchlorats wird zuerst die Summe von Chlorat u. Perchlorat durch Red. mit metall. Cu-Pulver im Schmelzfluß bestimmt (l. c.) u. das dem Chlorat entsprechende AgCl abgezogen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2746—49. 1926. München, Hochsch. f. Landw. u. Brauerei Weihenstephan.)

Luis Rossi, Anwendung der Hydrolyse zum Studium analytischer Unterscheidungsreaktionen. (Anales Asoc. Quim. Argentina 14. 239—42. 1926. — C. 1927. I. 633.)

R. K. MÜLLER.

Friedrich L. Hahn und Georg Weiler, Über die maßanalytische Bestimmung des Calciums durch Oxalatfällung und Titration mit Kaliumpermanganat. Calciumoxalat, gleichgültig ob unter gewöhnlichen Bedingungen oder in "extremer Verdünnung" gefällt, wird beim Auswaschen mit reinem W. ziemlich stark verändert. Saugt man den Nd. auf einer Glasfilternutsche unter Auswaschen mit der gerade noch erforderlichen Wassermenge scharf ab, so findet man regelmäßig zu wenig Oxalsäure in der Fällung. Wäscht man die Calciumoxalatfällung in gewöhnlicher Weise auf einem Papierfilter aus, so erhält man bei der Titration dieses ausgewaschenen Nd. mit KMnO4 zwar einigermaßen befriedigende Resultate, jedoch beruht diese scheinbare Übereinstimmung offenbar auf Fehlerkompensationen u. auf langsamer Veränderung des Nd. unter diesen Umständen. Zur maßanalyt. Best. des Ca eignet sich darum die Titrierung des Calciumoxalatnd, nicht. Zuverlässiger ist als Verf. zur Ca-Best, dagegen die Rücktitrierung des unverbrauchten Oxalatüberschusses, die ohne Auswaschen des Nd. durchführbar ist. Fällt man Ca mit einem nicht zu großen Überschuß von Ammonoxalat in schwach saurer Lsg., so weist der Nd. am Boden der Fl., auf 1 Atom Ca 1 Mol. (COOH)2 auf. Bei der Fällung ist zu beachten, daß merklicher Überschuß von Mineralsäure nach beendeter Fällung zu neutralisieren ist, während freie Essigsäure bei Ggw. von Ammonacetat nicht stört. Fällt man unter gewöhnlichen Bedingungen, so muß die Fällung über Nacht stehen gelassen werden. Erfolgt dagegen die Fällung bei "extremer Verdünnung", so kann man die abgekühlte Fl. unmittelbar darauf filtrieren u. in einem bestimmten Bruchteil des Filtrats den Oxalatüberschuß zurücktitrieren, wodurch das Ca mit recht befriedigender Genauigkeit bestimmt ist. (Ztschr. f. anal. Ch. 70. 1—22. Frankfurt a. M., Univ.) SPETER.

L. Szebellédy, Über die Bestimmung des Calciums, Strontiums und Bariums. Aus Fällungsresultaten von 50,03 cem einer Lsg. die in 1000 cem 17,8788 g reinstes CaCl₂·6 H₂O enthielt, einerseits mit 20 cem 2,5%/oig. Ammonoxalatlsg., anderseits mit 10 cem 10%/oig. Kaliumoxalatlsg. geht hervor, daß man das Ammonoxalat, als Fällungsmittel für Ca, durch das in W. reichlicher l. Kaliumoxalat mit Vorteil ersetzen kann. — Bei dem Verf. zur Best. des Sr als Strontiumoxalat SrC₂O₄·H₂O nach L. W. WINKLER (Ztschr. f. angew. Ch. 31. 80; C. 1918. II. 221) beträgt der individuelle Versuchsfehler nicht mehr als 0,1—0,2 mg. Die bisher angegebenen Verbesserungswerte für Nd.-Mengen von 0,03—0,30 g sind von 0,01—0,55 g erweitert. Die Verss. zeigen, daß Strontiumoxalat bei Siedehitze aus essigsaurer Lsg. als Monohydrat gefällt wird, im Gegensatz also zu der Angabe von F. P. TREADWELL (Kurzes Lehrb. d. analyt. Chemie, II., 10. Aufl., S. 64, 1922), wonach Strontiumoxalat, das mit 2½ Mol. W. krystallisiere erst durch Trocknen bei 100% in Monohydrat übergeführt werde. — Barium ist am besten als Chromat zu bestimmen, da Fremdsalze hierbei nicht stören. Sehr kleine Mengen von Ba sind besser als Sulfat zu wägen. Es sind die von L. W. WINKLER an-

gegebenen Verbesserungswerte (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 301; C. 1918. I. 467) für diese Methoden nachgeprüft u. erweitert. Die Bariumchromatndd, stimmen in den parallelen Verss. des Vfs. auf 0,4-0,5 mg, die Bariumsulfatndd. auf 1,0-1,2 mg untereinander überein. Es ist bei den kleinen Nd.-Mengen aber in Betracht zu ziehen, daß der Verbesserungswert des Bariumsulfats nur halb so groß ist wie der des Bariumchromats. - Zur Trennung von Calcium u. Strontium erhitzt man die nicht mehr als 0,5 betragende eingedampfte Nitrat-Salzmenge zunächst bei 135-140°, dann bei 180° je eine halbe Stde., laugt den in einem Exsiccator erkalteten Trockenrückstand mit 5 ccm absol. A., dann mit 5 ccm wasserfreiem Isobutylalkohol unter Zerreiben der Salzmasse mit einem Glaspistill aus, wobei das Ca-Nitrat in Lsg. geht u. das Sr-Nitrat zurückbleibt. Den ungel, Rückstand spült man vom Filter mit 25 ccm W. in die Digerierschale zurück, verdampft zur Trockne u. wiederholt das ganze Verf., wobei man aber keinen absol. A., sondern nur 10 ccm Isobutylalkohol verwendet. Die Filtrate werden in einem gewogenen Tiegel von 15 ccm aufgefangen, bei 100-110° eingedampft; dieser Abdampfrückstand wird in Ca-Sulfat übergeführt u. so gewogen. Wenn das Gewicht des Ca-Sulfats mehr als 5 mg beträgt, so wird das Auslaugen des Sr-Nitrates zum dritten Male wiederholt. Das Sr-Nitrat wird als solches gewogen, nachdem es in ein Wägeglas hineingelöst u. darin abgedampft wurde. Beträgt die Menge des gefundenen Sr nicht mehr als 1/50 des Ca, so wird vom Gewichte des gefundenen Ca-Sulfats 1 mg abgezogen. Sonst wird das Gewicht des Ca-Sulfats so oftmals um 0,2 mg verringert, als Auslaugungen erfolgten. Zu dem Gewichte des Sr-Nitrates zählt man, außer 0,2 mg (Verlust) soviel mehr zu, als vom Ca-Sulfat an Gewicht in Abzug gebracht wurden. - Die beschriebene Methode zur Trennung des Ca von Sr eignet sich auch zur Trennung des Calcium von Bariums. Ca wird auch hier als Sulfat, Barium als Nitrat gewogen. — Zur Trennung des Barium von Strontium versetzt man die etwa 0,30 g Salz enthaltenden 100 ccmLsg. mit 15 ccm n. Essigsäure u. mit 5 g NH₄Cl, gibt ein Stückehen Ni-Blech zur Behebung des Siedeverzuges der Fl. zu, erhitzt bis zum beginnenden Sieden, läßt 10 ccm 10% ig. Kaliumchromatlsg. zutropfen u. dann noch cinige Min. sieden. Nach Stehenlassen über Nacht wird der abfiltrierte Nd. mit 50 ccm k. W. ausgewaschen u. nach 2-std. Trocknen bei 132° gewogen. In dem mit dem Waschwasser vereinigten mit 10 ccm n. NH3 versetzten, im Wasserbad auf 100 ccm eingedampften Filtrat wird das Sr als Oxalat gefällt. Durch Spuren von Ba-Chromat ist das Sr-Oxalat gelblich gefärbt. Vom Bariumchromat werden 0,5 mg abgezogen, dem Sr-Oxalat werden 4 mg zugezählt. (Ztschr. f. anal. Ch. 70. 39-55. Budapest, Univ.)

F. Krauss, Über die Flüchtigkeit der beim Übergießen von Bariumsalzen mit konzentrierter Schwefelsäure entstehenden Verbindungen. (Vgl. COBENZL, Chem.-Ztg. 50. 168; C. 1926. I. 2943.) Die Unters. hat bis jetzt ergeben, daß beim Übergießen von Ba-Salzen mit konz. H₂SO₄ eigenartige Rkk. auftreten u. daß die Annahme, daß Ba-Verbb. mit konz. H₂SO₄ u. Methylalkohol die Flamme nicht grün färben, nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. (Chem.-Ztg. 51. 38.)

Jung.

Carl Otto, Die Trennung des Magnesiums von den Alkalimetallen. Vf. raucht das Filtrat von der Erdalkaligruppe zweimal mit HNO₃ ab, die zurückbleibenden Nitrate von Mg u. Alkalien werden geglüht, bis kein NH₃ u. NO₂ mehr entweicht. Mit verd. NH₄OH werden die Alkalien aufgenommen, MgO bleibt bis auf ca. 1°/₀ ungel. u. läßt sich als Phosphat wie üblich nachweisen. Bei Ggw. von SO₄" würde die Trennung unvollständig, vielleicht hilft hier Glühen mit Stärke nach PRECHT u. WITTJEN (Ztschr. f. anal. Ch. 22. 81 [1883]), wobei Alkalisulfid u. MgO entstehen sollen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 3016—18. 1926. Orono, Maine.)

R. K. MÜLLER.

J. Navarro, Die Bestimmung des Schwefels in der Hüttenindustrie nach dem Entweichungsverfahren. Es wird eine Vereinfachung der Apparatur nach ROLLET-CAMPREDON zur Best. von S in Stahl u. Roheisen beschrieben, bei der die Probe in

dem einen Kolben von HCl, H₂SO₄ oder durch ein Gemisch beider angegriffen wird, der S als H₂S entweicht u. nach Bldg. von ZnS in einem 2. Kolben durch Rk. mit Zn(CH₃CO₂)₂ durch Titration bestimmt wird. Fehler können bei diesem Verf. entstehen durch die Apparatur selbst, dann durch die Vers.-Ausführung, den Einfluß des zu untersuchenden Stoffes u. durch den Reinheitsgrad der Reagenzien. (Chimie et Industrie 16. Sonder-Nr. 3. II. 452—54. 1926.)

A. Kling und A. Lassieur, Über die Schätzung der chemischen Analysen. In einer Reihe von Fällen, wie z. B. bei Erzen, Metallen u. Legierungen, ist der Anteil eines bestimmten Elementes oft von solcher Bedeutung, daß schon ein kleiner Unterschied in seinem Gehalt den Handelswert des betreffenden Stoffes zu verändern vermag. Genaue Angaben der tatsächlichen Zus. sind daher ein unbedingtes Erfordernis, die aber nur bei sorgfältig geprüften analyt. Methoden erzielt werden können. Daß aber in dieser Hinsicht noch Mängel bestehen, zeigt ein Beispiel, indem ein Hämatiteisen Nr. 7 mit ungefähr 0,088% S einer größeren Anzahl von Chemikern bekannter Hüttenwerke zum Analysieren vorgelegt wurde, die erhaltenen Werte sich aber zwischen 0,060 u. 0,11% S bewegten. Eine Verbesserung könnte dadurch erfolgen, daß man allgemein Normaltypen einführte mit zulässigen u. bestimmten, nicht überschreitbaren Toleranzen nach oben u. unten, wie dies von dem Bureau of Standards, Washington, u. von Ridsale in England vorgeschlagen worden ist. (Chimie et Industrie 16. Sonder-Nr. 3. II. 449—51. 1926.)

Francis C. Krauskopf und Carl E. Swartz, Molybdänrhodanid und der qualitative Nachweis von Molybdän. Die Red. von Mo-Salzen zur Erkennung als Rhodanid erfolgt am besten mit Zn in HCl. Organ. Red.-Mittel erwiesen sich als ungeeignet, überhaupt beeinträchtigen organ. Verbb., HgCl₂ u. H₃PO₄ die Empfindlichkeit der Rk. Zn reduziert zugleich Fe-Verbb. zu Fe¨, während Mo-Salze nicht zu rasch bis zur blauen Stufe reduziert werden wie bei Mg, SnCl₂ usw. Ausführung der Rk.: Die Lsg. wird mit HNO₃ zur Trockne eingedampft (→ MoO₃), der Rückstand mit NH₄OH ausgezogen, filtriert, mit HCl neutralisiert, dann KCN-Lsg. zugesetzt. Tritt hier Rotfärbung durch Spuren Fe ein, so wird die Farbe mit Ä. ausgeschüttelt. Bei Zugabe von Zn u. konz. HCl bis zur Gasentw. tritt in Ggw. von Mo intensive Rotfärbung auf. Empfindlichkeit der Rk. 1: 50 Mill. Die entstehende rote Verb. konnte nicht isoliert werden, doch zeigen Bestst. von Mo u. S, daß in äth. Lsg. Mo(SCN)₃ vorliegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 3021—27. 1926. Madison.) R. K. MÜLLER.

E. Pretet und L. Ecoffet, Analytische Verfahren der industriellen Magnesium-Legierungen. Es werden die analyt. Unters.-Verff. aufgeführt, wie sie in der Unters.-Anstalt der Aciéries électriques zu Ugine gehandhabt werden; diese beziehen sich auf die Best. von Si, Fe, Al, Cu, Ni, Mn, Cl, Zn, Pb, Cd, Ca, Ba, Cu. N in Mg u. Mg-Legierungen. (Chimie et Industrie 16. Sonder-Nr. 3. II. 459—70. 1926.) Kalp.

J. E. Hibsch, Über die mikroskopische Untersuchung von Quarziten und Kalkquarzsteinen (Silicasteinen, Dinassteinen). Vf. beschreibt das mineralog. Mikroskop u. die Anwendung desselben u. der binokularen, stereoskop. Lupe zur Unters. von Quarziten u. Kalkquarzsteinen, für deren Güte das Gefüge entscheidend ist. (Feuerfest 2. 93—95. 113—17. 1926.)

Organische Substanzen.

William H. Cole, Die Pyridinprobe als quantitative Methode für die Bestimmung von kleinen Mengen Chloroform. Genaue oder bequeme Methoden zur Best. kleiner Chloroformmengen sind nicht bekannt. — Die von Ross (Journ. Biol. Chem. 58. 641; C. 1924. I. 2874) angegebene hellrote bis rote Farbrk. mit Pyridin u. NaOH wird zu einer colorimetr. Methode ausgearbeitet u. ist für Chlf.-Mengen von 0,1—0,0001% brauchbar. Zu 2 ccm 20% ig. NaOH fügt man 1 ccm reines Pyridin u. 1 ccm der zu untersuchenden Lsg., erwärmt im Wasserbad unter Schütteln 1 Min. auf 100° u.

kühlt dann mit k. W. auf ca. 20° ab; hierbei trennt sich die Pyridinlsg. vom Alkali; man hebert 1 ccm der rosa oder rot gefärbten Lsg. für die colorimetr. Messung ab. Da die Färbung nicht beständig ist, benutzt man mit bekannten Chlf.-Mengen eingestellte Lsgg. von Fuchsin in 0,01°/₀ HCl enthaltendem 50°/₀ig. A. als Vergleichslsgg. Das Verf. eignet sich auch zur Best. von Chloroform in Organen, die man am besten mit 0,01°/₀ HCl enthaltendem, dest. W. auslaugt. Geringe Mengen Blut stören hierbei nicht. Bei kleinen Chlf.-Konzz. u. bei Unters. von Organextrakten muß der Einfluß der Trübung der Pyridinlsg. kompensiert werden. (Journ. Biol. Chem. 71. 173—80. 1926. Worcester, Clark Univ.)

Arnold Herbert Lewis, Die Trennung der Fettsäuren. Die Rkk. von Hydrazin u. Phenylhydrazin mit den einfachen Estern u. den Triglyceriden erwiesen sich zur Trennung der Fettsäuren als nicht geeignet. Dagegen bietet die Unlöslichkeit der Na-Hydroxamate der gesätt. höheren Fettsäuren in A. die Möglichkeit, diese von Palmitinsäure aufwärts in Form ihrer Triglyceride nach Rk, mit Hydroxylamin + Na-Äthylat von den niedrigen Säuren wie Butter- u. Caprylsäure, von den Oxysäuren u. den ungesätt. Säuren zu trennen, deren Na-Hydroxamsalze in A. z. T. Il. sind. Zur Unters, von Palmöl wurde eine h. Lsg. von 1,8 g NH₂OH·HCl in 25 ccm trocknem CH3OH zu 1,3 g Na in 45 ccm A. u. hierzu 4 ccm Palmöl gegeben, die Fl. unter Umschütteln 1 Stde. stehen gelassen, dann kurz auf dem Wasserbad erwärmt, u. nach 24-std. Stehen der Nd. filtriert, getrocknet, mit verd. Mineralsäure hydrolysiert, u. die Fettsäure gewogen. — Stearohydroxamsäure, C12H35CO·NH·OH, Krystalle aus A., F. 104°. — Palmitohydroxamsäure, C₁₅H₃₁CO·NH·OH, aus A., F. 100°. — Laurohydroxamsäure, C₁₁H₂₃CO·NH·OH, (geringe Ausbeute); aus A. F. 82,5°, l. in w. A., unl. in verd. A., II. in Ä. — Oleohydroxamsäure, C17H23CO·NH·OH (sehr geringe Ausbeute), aus A. F. 61°. Nach Hydrolyse wird Ölsäure zurückerhalten; die Doppelbindung bleibt also unangegriffen. — Alle Hydroxamsäuren gaben Violettfärbung mit FeCl₃ in A. (Biochemical Journ. 20. 1356-63. 1926. Dep. of Agric. Chem., Univ. of Reading.) LOHMANN.

Erik M. P. Widmark, Bestimmung freier und gebundener Benzoesäure mit der Schaukelextraktionsmethode. Mit der Schaukelextraktionsmethode des Vfs. (vgl. Skand. Arch. f. Physiol. 48. 61; C. 1926. II. 1078) werden in je 40 ccm Harn die freie Benzoesäure nach Ansäuern, die Gesamtbenzoesäure nach alkal. Verseifung, durch Extraktion mit Toluol alkalimetr. bestimmt. Der Wert für die gebundene Benzoesäure ist wegen der Löslichkeit der Hippursäure mit einem für jede Apparatur besonders zu ermittelnden Korrektionsfaktor umzurechnen. — Von 2 Ratten wurden 95 bzw. 88% der verabreichten freien Benzoesäure durch die Niere wieder ausgeschieden. (Biochem. Ztschr. 179. 263—71. 1926. Lund, Med.-Chem. Inst.)

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

G. C. van Walsem, Die Hämatoxylinkernfärbung mit besonderer Berücksichtigung der menschlichen pathologischen Anatomie. Vf. schildert die Bedeutung der Färbung der Zellkerne mit Hämatoxylin-Eosin für die patholog. Anatomie des Menschen, beschreibt sein Verf. zur Darst. der Hämatoxylinlsg., dem dasjenige von HARRIS zugrunde liegt, u. schildert dann seine Arbeitsweise. Zum Fixieren dient eine Fl., die aus 52 Teilen gesätt. Pikrinsäurelsg., 20 Teilen Formol, 1 Teil Eisessig, 33 Teilen Aceton besteht. Wegen der zahlreichen Einzelvorschriften muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 43. 487—94. Haarlem.) Böttger.

J. Kisser, Notiz über ein praktisches Aufbewahrungsfläschehen für Eiweiβ-Glycerin. Vf. verwendet Gläschen von 5 ccm Inhalt, die mittels eines durchbohrten Pfropfens verschlossen sind. Durch die Durchbohrung ist ein Glasstab mit Spitze am unteren u. aufgetriebenem oberen Ende hindurchgeführt, der je nach der Menge des noch im Fläschehen enthaltenen Eiweiß-Glycerins höher oder tiefer gestellt werden kann,

so daß es möglich ist, stets ein Tröpfehen von annähernd der gleichen Größe auf den Objektträger zu übertragen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 43. 498. 1926. Wien, Univ.)

Böttger.

J. Kisser, Über ein neues Kernschwarz-Präparat und die Multikolor-Solution von Hollborn. Die mkr. Unters. des festen Kernschwarz läßt an den einzelnen Körnern einen zentralen Kern erkennen, der von einem farblosen Kryställchen gebildet u. der von einer homogenen schwärzlichen Il. M., dem eigentlichen Farbstoff, umschlossen wird. Die sogleich gebrauchsfertige Lsg. erhält man durch Auflösen von 5 g Farbstoff in 100 ccm h. dest. W. u. Abfiltrieren vom unl. Rückstand. Vf. teilt ferner seine Erfahrungen mit, die er an einem zweiten neuen, von der Firma Karl Hollborn in Leipzig in den Handel gebrachten Farbstoffpräparat, der Multikolorlsg., die sich auf dem Gebiet der tier. Histologie bewährt hat, an pflanzlichen Präparaten gemacht hat. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 43. 502—04. Wien, Univ.)

Charles Gaussen, Über die Herstellung eines polychrom färbenden Gemisches (Histo-polychrome), das geeignet ist, die Fürbung histologischer Schnitte zu vereinfachen. Angabe eines besondere Vorteile gewährenden Rezeptes für die histolog. Technik. Die Farbmischung enthält: Xylidin, Anilinblau, Pikrinsäure, bas. Fuchsin. (C. r. soc. de biologie 95. 1249—50. 1926.)

Georg Aßmann, Über eine neue einfache Eosin-Methylenblau-Methylenazur-Färbung des Blutausstrichpräparates. Beschreibung einer schnellen u. einfachen Methode zur Färbung von Blutausstrichen. (Münch. med. Wehschr. 73. 2210. 1926. Beelitz, Lungenheilstätte.)

Hans Mietling, Methodischer Beitrag zur Bestimmung des Lipasetiters im Serum-Bei der Unters. von 8 sogenannten Normalfällen konnten bei keinem dieser Fälle die in der Literatur über die Konstanz der Tagesschwankungen angeführten Ergebnisse bestätigt werden. Vf. betont die Notwendigkeit, bei der Unters. des Lipasegehalts des Serums wie auch bei anderen biolog. Unterss. die Tagesschwankungen zu berücksichtigen u. das Ergebnis auf eine Reihe zeitlich dicht zusammenliegender Unterss. zu stellen. (Münch. med. Wehschr. 73. 2204—05. 1926. Jena, Univ.) Frank.

- G. Sensi und M. Revello, Über den toxikologischen Nachweis von HCN. (Vgl. Annali Chim. Appl. 16. 268. 275; C. 1926. II. 1884.) Vergiftungsverss. an Hunden u. Meerschweinchen mit gasförmiger HCN u. wss. Lsgg. von HCN u. KCN ergeben, daß HCN, wenn nur die tödliche Dosis angewandt wurde, im Organismus weder an äußeren Merkmalen, noch auf chem. oder spektroskop. Wege erkennbar ist. Erst bei der 3-fachen Dosis wird die Preußischblaurk. an frischen Leichen positiv, die spektroskop. Rk. ist aber immer noch unsicher. Der spektroskop. Nachweis ist also weniger empfindlich als der chem. Auch bei hohen Dosen bleibt das Gift nicht länger als 20 Tage im Organismus erhalten. KCN ist weniger giftig als HCN, verschwindet aber langsamer. Die oral eingeführte HCN wirkt langsamer als die subcutan injizierte. Bei Vergiftungen mit gasförmiger HCN fällt der Nachweis immer negativ aus. (Annali Chim. Appl. 16. 603—11. 1926.)
- G. Sensi, Über den spektroskopischen Nachweis von HCN im Blut. (Vgl. vorst. Ref.) Wird Blut mit wss. HCN versetzt, so läßt sich die HCN durch sofortige Dest. nicht vollständig wieder zurückgewinnen; 100 ccm Blut zerstören ca. 0,01 g HCN. Defibriniertes Blut, das in 100 ccm 0,01 g HCN enthält, verhält sich bei den Rkk. von Kobert u. Schönbein genau wie n. Blut. Trübung des Methämoglobinspektrums bei der Kobertschen Rk. tritt auf, wenn der HCN-Gehalt 0,020—0,022°/0 beträgt, bei 0,027—0,030°/0 HCN wird das sogen. Cyanhämoglobinspektrum deutlich. Nach der Rk. von Schönbein lassen sich 0,021—0,023°/0 HCN sicher erkennen, aber erst bei mehr als 0,025°/0 verschwindet das Oxyhämoglobinspektrum vollständig. (Annali Chim. Appl. 16. 612—22, 1926, Genua, Univ.)

Felix Dyrenfurth, Ein chemischer Nachweis der Luftembolie am Leichenherzen. Beschreibung eines Verf., durch welches der O₂ der Luft im Herzen direkt nachgewiesen werden kann. Als geeignet erwies sich die Empfindlichkeit alkal. Pyrogallollsg. gegen den O₂ der Luft, der schon in geringen Mengen eine tiefe Bräunung der alkal. Pyrogallollsg. bewirkt. Einzelheiten der Methode sind im Original einzusehen. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 8. 727—30. 1926. Berlin, Univ.) Frank.

Max Trénel, Berlin-Dahlem, Einrichtung zur elektrometrischen Bestimmung der Acidität von Lösungen oder irgendwelcher Aufschlämmungen nach Pat. 400273, dad. gek., daß der zwischen die Untersuchungsfl. u. die Vergleichslsg. eingeschaltete Diaphragmakörper zwischen 2 den zu trennenden Fll. zugekehrten Einzeldiaphragmen einen mit der das Diffusionspotential vernichtenden Lsg., z. B. einer Lsg. von KCl, gefüllten Raum aufweist. — Die Meßgenauigkeit der Vorr. ist größer als die gemäß dem Hauptpatent. (D. R. P. 439 175 Kl. 421 vom 24/2. 1925, ausg. 5/1. 1927. Zus. zu D. R. P. 400273; C. 1926. I. 746.)

Charles H. Hampshire, Volumetric analysis for students of pharmaceutical and general chemistry. 4th ed. rev. London: Churchill 1927. (136 S.) 8°. 7 s. 6 d.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Ph. Schilling, Der Apparatebau in der Chemischen Industrie. Übersicht über die in der chem. Industrie verwendeten Apparate. (Chem.-Ztg. 51. 29—31. Köln.) Ju. Martin Strübin, Das logarithmische Achsenkreuz in der Wärmelehre des chemischen Apparatebaues. Fortsetzung von S. 157. (Chem. Apparatur 13. 247—48. 1926. Basel.)

Bamag-Meguin Akt.-Ges., Berlin, Vorrichtung zum verhältnisgleichen Abmessen und Mischen von Flüssigkeiten, gek. durch einen Strahlapp., dem period. gleich große Flüssigkeitsmengen unter gleichen Druckverhältnissen zugeführt werden u. der dadurch bei jeder Durchflußperiode entsprechende Mengen der unter konstanten Druckverhältnissen stehenden Zusatzfl. ansaugt. (D. R. P. 439 692 Kl. 12e vom 14/2. 1926, ausg. 17/1. 1927.)

Genter Thickener Co., Salt Lake City, V. St. A., Verfahren und Vorrichtungen zum Filtrieren und Eindicken von Flüssigkeiten mit nach Unterbrechung des Filterns stattfindender Spülung der Filter durch Gegenströmung des Filtrats, 1. dad. gek., daß der hydrostat. Spüldruck des Filtrats unabhängig von dem im Vorratsbehälter herrschenden Filterdruck mittels Überdrucks in der Filtratkammer oder Unterdrucks in der Rohflüssigkeitskammer zusätzlich verstärkt wird. — 2. dad. gek., daß die Unterbrechung des Filtrierens durch Abstellen des Filterdrucks unabhängig vom Spüldruck selbsttätig erfolgt. — 3. Vorr., bestehend aus einer Anzahl Filterkerzen, die einerseits an eine Filtratkammer angeschlossen sind, andererseits in ein geschlossenes Filtergehäuse eingebaut sind, dessen Rohflüssigkeitszulauf abstellbar ist, u. einer Wechselventilsteuerung, die den Filterdruck im Filterbehälter aufhebt, wenn die Filtratkammer unter dem Spüldruck steht, dad. gek., daß an die Filtratkammer ein Filtratvorratsbehälter angeschlossen ist, in dem ein vom Filterdruck im Rohflüssigkeitsbehälter unabhängiger, durch ein Druckmittel, z. B. eine Pumpe, erzeugter Spüldruck herrscht. — 4. dad. gek., daß an die Rohflüssigkeitskammer eine Pumpe angeschlossen ist, die durch Absaugen aus der Rohflüssigkeitskammer unabhängig vom Filterdruck den Spüldruck in der Filtratkammer zusätzlich verstärkt. (D. R. P. 439 803 Kl. 12d vom 27/4. 1921, ausg. 18/1. 1927. A. Priorr. 5/11. 1915, 12/9. 1917, 19/2. 1918 u. 30/4. 1919.) KA.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, Verfahren und Einrichtung zur elektrischen Reinigung von Gasen, 1. Verf., dad. gek., daß die Temp. der Gase in einer elektr. Niederschlagseinrichtung durch eine in den Gasstrom eingeschaltete, zweckmäßig wärmeempfindliche Vorr. selbsttätig geregelt wird. — 2. Einrichtung, bestehend aus einem Bimetallstreifen, der bei Wärmeab- oder -zunahme entsprechende Kontakte schließt u. dadurch Erhitzungs- oder Abkühlungsvorr. einschaltet. — 3. Anwendung des Verf. 1 zur elektr. Staubabscheidung in Anlagen für die Tieftemperaturdest. der Kohle, dad. gek., daß die Temp. der Teerdämpfe oberhalb des Kondensationspunktes des schwersten Teerteils gehalten wird. (D. R. P. 439 693 Kl. 12e vom 21/6. 1925, ausg. 19/1. 1927.)

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: Fritz Müller, Berlin-Charlottenburg), Vorrichtung zur gleichmäßigen Verteilung des Gasstromes in elektrischen Gasreinigungsanlagen, 1. gek. durch Mittel zur Erzeugung von Wirbelungen vor oder im ersten Teil eines jeden Elektrodenzwischenraumes, die den durch jeden Zwischenraum hindurchgehenden Gasstrom gleichmäßig über dessen ganzen Querschnitt verteilen. — 2. dad. gek., daß zur Erzeugung der Wirbelungen Verteilungskörper von ebener, dachförmiger oder ähnlicher Gestalt in jedem Elektrodenzwischenraum angeordnet sind. — 3. gek. durch Ausbildung der den Staub abführenden Taschen als Verteilungskörper. — 4. dad. gek., daß die Sprüh- oder Niederschlagselektroden oder beide auf der Gaseintrittsseite als Verteilungskörper ausgebildet sind. — 5. gek. durch Verstellbarkeit der Verteilungskörper zur Änderung der Schlitzbreite zwischen ihnen. (D. R. P. 439 777 Kl. 12e vom 19/8. 1925, ausg. 19/1. 1927.) KAUSCH.

Georg Sauber, Ürdingen a. Rh., Mulden- oder Trommeltrockner innerhalb eines Heizraumes, der durch Querwände in Heizkammern mit regelbarer Heizgaszufuhr geteilt ist, gek. durch Regelvorr. in den Heizkammern oberhalb u. unterhalb des mit Durchbrechungen versehenen Trommelkörpers. — Es wird dadurch ermöglicht, die Führung der Heizgase der Beschaffenheit des Trockengutes einerseits u. den besonderen Trockenbedingungen andererseits sehr genau anzupassen. (D. R. P. 438 675 Kl. 82a vom 28/12. 1922, ausg. 22/12. 1926.)

Ernst Rohlin, Berlin, Kondensator zur Wiedergewinnung von Lösungsmitteln für Streichmaschinen, dad. gek., daß die Dämpfe von dem Raum oberhalb der Heizplatte unmittelbar durch einen seitlich derselben nach abwärts geführten Kanal dem Kondensator zugeführt werden, zum Zwecke, die Dämpfe ohne mechan. Hilfsmittel nach dem Kondensator abzuleiten u. sie an der Eintrittsstelle für das Gewebe an einem Austreten zu verhindern. (D. R. P. 439 802 Kl. 12a vom 13/2. 1924, ausg. 18/1. 1927.)

Kolloidchemische Technologie. Hrsg. von Raphael Eduard Liesegang. Lfg. 6. (S. 401—480.)
Dresden: Th. Steinkopff 1927. 4°. Subskr.-Pr. M. 5.

III. Elektrotechnik.

W. Fischer, Der eisenlose Induktionsofen. Bei konzz. Hochfrequenzfeldern kann wegen der Erwärmung Metall nicht als Baumaterial verwendet werden. Es wird über die Theorie des eisenlosen Induktionsofens, seinen Bau u. seinen Betrieb berichtet. Ferner werden die Vorteile dieses Hochfrequenzinduktionsofens gegenüber anderen elektr. Schmelzöfen besprochen. Für die Leistungsaufnahme des Schmelzkörpers ergibt die Theorie bestimmte Zusammenhänge zwischen Frequenz, spezif. Leitfähigkeit u. Zylinderdurchmesser. Während man bei großen Öfen bis zu 500 Perioden/sec. heruntergeht, sind für kleine Öfen Frequenzen von etwa 8000 Per./sec. zu verwenden. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 513—18. 1926.)

Leonarde T. Aronoff, Die Russen benutzen Öfen mit rotierendem Lichtbogen. Der Lichtbogen rotiert bei diesen Öfen unter dem Einfluß eines magnet. Feldes; einer von diesen von Evereinoff u. Telny erfundenen Öfen wurde zuerst 1923 in Ekaterinoslaff, Ukraine, errichtet u. besitzt nur kleine Dimensionen. Januar 1926 wurden dann 2 Öfen in Kharcoff mit bas. u. saurem Futter zu Versuchszwecken gebaut. Sie haben eine Kapazität von 350—450 bzw. 450—650 lbs. Die Schmelzverluste schwanken je nach der Charge zwischen 0,5—8°/₀. Der Elektrodenverbrauch liegt für amerikan. u. austral. Elektrodenmaterial zwischen 0,3—0,5 Gew.-°/₀ der Metallcharge u. für deutsche Kohlenelektroden zwischen 0,75—1,25°/₀. An Hand von Abb. werden die Öfen beschrieben. (Foundry 54. 980—83. 1926.)

St. Reiner, Kautschuk als dielektrisches Material. Besprechung der isolierenden Eigg. des Kautschuks bzw. seiner Vulkanisate im Zusammenhang mit der Struktur des Kautschuks u. Zus. der Mischungen. (Gummi-Ztg. 41. 929. Duisburg-Rhein.)

Gustav Schuchardt, Hartpech, das Bindemittel für die Herstellung von Kohlenelektroden, und seine Wertprüfung. Vf. empfiehlt zur Prüfung des Pechs für Kohlenelektroden, eine Elektrode herzustellen u. zur Probe zu verkoken. Abbildung eines Retortenofens mit Gasfeuerung im Original. (Chem.-Ztg. 51. 42.)

Max Stadlhuber, Zur Beurteilung der Graphitelektrode. Vf. erläutert die Vorteile der Graphitelektrode im elektr. Ofen u. empfiehlt ihre Anwendung. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. 30. 530—34. 1926. Meitingen.)

F. Koref, Über den Einfluß der Krystallstruktur auf die Formbeständigkeit von Wolfram-Leuchtkörpern. Gewöhnlicher gezogener Wolframdraht wird durch Erhitzen auf Glühlampentemp, kleinkrystallin. Unterss, an Wolframeinkrystalldraht haben gezeigt, daß dieser nicht rekrystallisiert, sondern seine Kaltduktilität beibehält. Einkrystalle sind dann von Nachteil, wenn sie nicht lang genug sind u. dadurch recht viele Stoßstellen bilden, nämlich die Berührungsstellen der einzelnen Einkrystalle, die sich über den ganzen Draht senkrecht zur Fadenachse erstrecken. Neuerdings ist man übergegangen zu der Stapelkrystallstruktur, Groß- oder Langkrystallen, die miteinander verankert sind wie die Stapel von Textilfasern. Abbildungen zeigen die Verankerung von Korngrenzen. Die Langkrystallstruktur wird auf zweierlei Weise erzeugt, entweder durch mechan, therm. Vorbehandlung oder auf chem. Wege durch bestimmte kleine Zusätze, wodurch der Draht eine große Formbeständigkeit erhält, indem er nicht durchhängt. Zur Demonstration dieses Verh, wird gezeigt, daß eine glühende Langkrystallwendel in axialer Richtung mit 1/2 kg < qmm des Drahtquerschnittes belastet werden kann, ohne sich zu verlängern, während eine kleinkrystalline Wendel bei gleicher Belastung vollkommen ausgezogen wird. Es ergibt sich aus allem ein Vorteil für die Wendeldrahtanordnung des Leuchtkörpers gegenüber den geradfädigen Lampen. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 544-47. 1926.)

Königsberger Zellstoff-Fabriken und Chemische Werke Koholyt A.-G., Berlin, und Ernst Schlumberger, Berlin-Lichterfelde, Verminderung des Angriffs von Graphit- und Kohleelektroden bei der Elektrolyse von Chloriden. Abänderung des durch D. R. P. 437532, Anspruch 1 bis 3, geschützten Verf. zur Verminderung des Angriffs von Graphit- oder Kohleelektroden bei der Elektrolyse von Chloriden, 1. dad. gek., daß man den durch die Poren der Elektrode-strömenden Elektrolyten saure Eigenschaften verleiht. — 2. dad. gek., daß man durch die Poren der Elektroden eine wässerige Salzsäure strömen läßt, während der Elektrolyt dem Bade auf die übliche Weise zugeführt wird. (D. R. P. 439 399 Kl. 121 vom 6/2. 1925, ausg. 11/1. 1927. Zus. zu D. R. P. 437532; C. 1927. I. 638.)

A. E. Knowles, Heswall, Cheshire, *Elektrolyse*. Man ordnet Rohre oder Rohrschlangen für Heiz- oder Kühlfl. an den die Enden der Elektroden umgebenden Enden der Zelle an. (E. P. 261 080 vom 11/8. 1925, ausg. 9/12. 1926.) KAUSCH.

A. E. Knowles, Heswall, Chesire, Elektrolyse. Gase werden aus W. elektrolyt. erzeugt u. in ein Gefäß geleitet, wo sie in Rohren expandieren u. W. unterhalb der Enden der Rohre in dem Gefäß zum Steigen bringen, worauf es in ein anderes Gefäß fließt, dessen Flüssigkeitsspiegel gleich hoch dem der elektrolyt. Zelle ist, mit der das zweite Gefäß in Verb. steht. (E. P. 261 164 vom 19/10. 1925, ausg. 9/12. 1926.) KA.

Felten & Guilleaume Carlswerk A.-G., Köln-Mülheim, Unterwasserkabel mit Isolation aus synthetischem Kautschuk, dad. gek., daß die Leiter der Kabel mittels synthet. Kautschuk isoliert sind. Vor der Guttapercha bietet der synthet. Kautschuk den Vorzug einer geringeren DE., so daß mit ihm isolierte Leiter von Unterwasserkabeln eine geringere Kapazität besitzen als mittels Guttapercha isolierte. (D. R. P. 438 471 Kl. 21c vom 19/4. 1925, ausg. 18/12. 1926.)

KÜHLING.

Hugo Theodor Tillquist, Stockholm, Schutzverkleidung für elektrische Leitungen aus eisernen Rohren u. eisernem Zubehör mit oder ohne innere Isolierung, dad. gek., daß sämtliche Teile der Schutzverkleidung, u. zwar auch an den mit Gewinde versehenen Verbindungsstellen einen auf elektrolyt. Wege erzeugten Cr-Nd. besitzen. — Die Verkleidungen sind dauernd beständig gegen Feuchtigkeit u. schädliche Dämpfe. (D. R. P. 438 472 Kl. 21c vom 30/6. 1925, ausg. 18/12. 1926.) KÜHLING.

W. H. Boorne, London, Formbare Pulver. Man vermahlt Cellulose enthaltende Stoffe, wie Holz, Stroh, wäscht die in W. l. Salze aus, setzt Farbstoffe zu u. gibt dieses zu einer Mischung von Carbolsäure, CaCO₃, Ca-Al- oder Mg-Silicat, fein gemahlenen Harzen, wie Kauri gummi, Espartoharz, Kolophonium u. Einwirkungsprod. von Formaldehyd auf Furfurol u. erwärmt bis zum Sieden. Die Mischung dient zur Herst. von elektrischen Isolatoren. (E. P. 260 080 vom 11/9. 1925, ausg. 18/11. 1926.) Franz.

R. H. Abrey, West Hove, Sussex, Bituminöse Massen. Man vermischt 20 Teile Gilsonit oder Grahamit, 1 Teil Carnaubawachs, 5 Teile hartes gereinigtes Steinkohlenteerpech u. 1 Teil Schellack, schmilzt zusammen u. versetzt nach dem Erkalten mit 1 Teil Schwefelblumen, das Prod. wird dann mit 6 Teilen eisenfrei gemachtem blauen Asbest u. 15 Teilen gemahlenem Glimmer, Bimsstein oder Kieselsäure vermischt; die Mischung dient zur Herst. von elektrischen Isolatoren u. säurefesten Gegenständen. (E. P. 260 505 vom 11/5. 1926, ausg. 25/11. 1926.)

Studien-Ges. für Wirtschaft u. Industrie, München, Isolatoren. Die Porzellanteile für den Isolator werden durch ein Gemisch von Kautschuk, Vulkanisationsbeschleuniger u. soviel Schwefel, als zur Vulkanisation erforderlich ist, u. darauffolgende Vulkanisation vereinigt. (E. P. 260 592 vom 26/10. 1926, Auszug veröff. 22/12. 1926; Prior. 27/10. 1925.)

Siluminite Insulator Co., Ltd. und A. H. Brown, Hayes, Middlesex, Elektrische Isolatoren. Man vermischt Portlandzement oder einen anderen Zement mit oder ohne Zusatz von Füllstoffen, wie Asbest, mit weniger als 10% eines unvollständig kondensierten Kunstharzes; man formt ohne Zusatz von W., entfernt aus der Form u. erhitzt; die Gegenstände können vor dem Erhitzen mit einem fl. künstlichen Harz imprägniert werden. Den Mischungen kann man Ton zusetzen. (E. P. 260 653 vom 8/7. 1925, ausg. 2/12. 1926.)

Joseph Lahousse, Isère, Frankreich, Mischung zur Herstellung von elektrischen Isoliermassen und zum Imprägnieren. Man verwendet eutektische Gemische von substituierten Aminen, Thioaminen, der Harnstoffe, Thioharnstoffe, der Sulfonamide u. ihre Substitutionsprodd. Man verwendet z. B. ein Gemisch von 97 Teilen Acetanilid u. 3 Teilen Urethan, oder ein Gemisch von 96 Teilen p-Toluolsulfamid, 2 Teilen Äthylacetanilid u. 2 Teilen Diäthyldiphenylharnstoff; diesen Mischungen kann man noch Wachse, Harze, Paraffin u. mineralische u. organische Füllstoffe zusetzen. (F. P. 609 860 vom 8/5. 1925, ausg. 25/8. 1926.)

Atlas Powder Co., Wilmington, Delaware, übert. von: Harry L. Grant und William R. Farren, Tamaqua, Pennsylvania, V. St. A., Wasserfeste elektrische

Isoliermasse. Man vermischt Schwefel mit Füllstoffen u. Cumaronharz; die Mischung schmilzt wenig über den Kp. des W. zu einer formbaren M. Die so erhaltene dielektr. Mischung dient zum Verschließen von Behältern mit elektr. Vorr., hygroskop. Stoffen usw. (A. P. 1612576 vom 25/6. 1925, ausg. 28/12. 1926.) FRANZ.

Willoughby Statham Smith und Henry Joseph Garnett, England, Herstellung von Kabeln, in welchen der Leiter mit Legierungen von hoher magnetischer Permeabilität umwickelt ist. Die Kabel werden einer wiederholten Nacherhitzung bei verschiedenen, etwa 300—400° auseinander liegenden Tempp. unterzogen, z. B. einer ersten Nacherhitzung bei 515—650° u. einer zweiten bei 880—920°, u. unter Luftabschluß abgekühlt. (F. P. 608 814 vom 30/12. 1925, ausg. 3/8. 1926. E. Prior. 17/6. 1925.)

Rütgerswerke A.-G. Abt. Planiawerke, Berlin-Charlottenburg, Imprägnieren von Bogenlichtelektroden unter aufeinanderfolgender Anwendung von Vakuum u. Druck, dad. gek., daß Pech oder Asphalt als Imprägnierungsmittel im Imprägniergefäße unter Vakuum geschmolzen wird. — Die gemäß der Erfindung imprägnierten Elektroden haben eine bis doppelt so große Brenndauer als die bekannten Kohlen. (D. R. P. 438 143 Kl. 21f vom 8/6. 1924, ausg. 10/12. 1926.)

KÜHLING.

Junjiro Sato, Highland Park, V. St. A., Sammlerelektroden. Der Füllmasse wird Asbest, der Füllmasse der negativen Elektroden auch noch Ruß zugesetzt. Die Zusätze bedingen festeres Haften der Füllungen, längere Lebensdauer der Elektroden u. Vermeidung wesentlicher Veränderungen der D. des Elektrolyten beim Laden der Sammler. (A. P. 1607 920 vom 4/4. 1924, ausg. 23/11. 1926.) KÜHLING.

Le Carbone, Frankreich, Verfahren zum Dichtmachen von porösen Körpern wie Elektroden usw. gegen Flüssigkeiten. Man behandelt die porösen Körper mit einem Pulver z. B. Kohle solcher Feinheit, daß sie atmosphär. Luft zu adsorbieren vermag, (F. P. 594 709 vom 3/6. 1924, ausg. 17/9. 1925 u. F. P. 31 027 [Zus.-Pat.] vom 2/6. 1925, ausg. 20/11. 1926.)

G. A. Howland, St. Louis, V. St. A., Sammler. Die Gitter der Sammler bestehen aus antimonhaltigem Pb, die Füllmassen aus breiförmigen Mischungen von Pb₃O₄, PbO, CuSO₄, Eisenpulver u. H₂SO₄. (E. P. 260 472 vom 15/2. 1926, ausg. 25/11. 1926.)

KÜHLING.

Fritz König, Soest i. Westf., Präparieren von Holzscheidern für Sammler zwecks Verhinderung der Austrocknung der Scheider, dad. gek., daß die Scheider vor dem Einbau mit hochsd. organ. Verbb. getränkt werden, welche nachher durch die Elektrolyse zu Verbb. abgebaut werden, vorzugsweise zu CO₂, W. u. gegebenenfalls H₂SO₄, die für den Betrieb des Elementes unschädlich sind. — Geeignete organ. Verbb. sind Glykol u. seine Ester mit niederen aliphat. Carbon- oder Sulfosäuren. (D. R. P. 438 836 Kl. 21b vom 18/4. 1926, ausg. 24/12. 1926.)

Chloride Electrical Storage Co. Ltd. und Benjamin Heap, Clifton Junction, England, Behandlung geladener negativer Bleischwammplatten. (D. R. P. 439 809 Kl. 21b vom 1/1. 1925, ausg. 18/1. 1927. E. Prior. 15/12. 1924.—C. 1926. I. 1004.) Kü.

Rudolf Jahoda und Leon Lilienfeld, Wien, Herstellung von Zinksulfid enthaltenden Fluorescenzschirmen für Röntgenstrahlen. (D. R. P. 438 673 Kl. 57b vom 2/8. 1922, ausg. 21/12. 1926. — C. 1926. I. 199.)

KÜHLING.

Emil Peterhänsel, Leipzig-Marienbrunn, Reinigungs- und Schmiermittel für elektrische Kontakte, bestehend aus pulverförmigen elektr. Leitern u. Schmirgel. — Die Menge des Schmirgels wechselt je nach dem erforderlichen Reibungswiderstand. (D. R. P. 439 218 Kl. 21c vom 30/12. 1924, ausg. 6/1. 1927.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

Fr. Frowein und E. von Mühlendahl, Die Lösungen des doppelt-ternären Salzgemisches $(K_2/Mg/Na_2)[(NO_3)_2Cl_2]$ und ihre Bedeutung für die Technik. Vf. erörtern

IX. 1.

die Möglichkeiten zur wirtschaftlichen Darst. von KNO_3 in großem Maßstab aus synthet. gebundenem N u. den natürlichen Kalisalzen. Sie behandeln insbesondere die Konversionsmöglichkeit von KCl mit dem leicht zugänglichen Mg(NO₃)₂. Sie versuchen die hierfür nötigen phasentheoret. Grundlagen zu schaffen. Hierzu werden die konstanten Lsgg. des doppelt-ternären Salzgemisches (K₂/Mg/Na₂) [(NO₃)₂/Cl₂] bei 20, 40, 60 u. 80° experimentell ermittelt. Na wurde mit einbezogen, weil es betriebsmäßig unvermeidbar ist. An Hand der so gewonnenen Schaubilder werden die günstigsten Arbeitsbedingungen u. die im Betrieb zu meidenden Gefahren erörtert. Die einzelnen Daten sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 39, 1488—1500. 1926. Lab. der. Fa. WOLFF & Co., Walsrode.)

W. Althammer und B. Wandrowsky, Über die Chlorkaliumgewinnung aus Sylvinit. I. Die Anwendung des van't Hoffschen Diagramms auf die Krystallisation von Sylvinitlösungen beim Abkühlen und Verdampfen. II. Die Krystallisation einer Sylvinitlösung bei der Vakuumkühlung. (Kali 20. 310—13. 344—49. 377—80. 21. 22—25. 1926.)

G. Fester und F. Bertuzzi, Kupfererzlaugung mit Ammoniak und Gewinnung von Kupfer-Arsenpräparaten. Bei den Verss. der Kupfererzlaugung mit NH₄OH wurde bei reichem Rotkupfererz eine Auslaugung von 94,3% erzielt, während abgeröstete Sulfide ungünstigere Resultate ergaben. Die Fällung des CuO durch Erhitzen unter Wiedergewinnung des NH₄OH macht keine Schwierigkeiten, während die elektrolyt. Abscheidung wegen der NH₄OH-Verluste unzweckmäßig ist. Die Überführung der ammoniakal. Cu-Lsg. in As-Verbb. kann durch A₂O₅ oder durch Erhitzen mit As₂O₃ unter Durchleiten von Luft erfolgen. Das in Lsg. gebliebene NH₄AsO₃ kann anderweitig Verwendung finden. Besser wird mit CaO oder MgO der Rest As₂O₅ ausgefällt u. das NH₃ abgetrieben. Für die Verwendung als Pflanzenschutzmittel kann der Nd. mit CaO auf bestimmten As-Gehalt eingestellt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 40. 82—84. Annales Asoc. Quim Argentina 14. 423—50. Santa Fé, Univ.) Jung.

F. Weldes, Über die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Bleicherden. (Verss. gemeinsam mit O. Eckart) Mineralsäuren lösen in der Hauptsache aus Bleicherden Al₂O₃, in zweiter Linie Fe₂O₃. Es entstehen schwammartige Gebilde mit sehr großer Oberfläche. SiO₂-Bldg, findet nicht statt; tritt sie auf, so leidet die Entfärbungskraft. Aus den Adsorptionsisothermen geht hervor, daß bei der Einw. von Alkalien neben der Adsorption von OH' auch chem. Einw. auftritt. Neben der Neutralisation saurer Prodd, erfolgt Silicat-Bldg. Dadurch werden die vorhandenen oder durch den Aufschluß erhaltenen Hohlräume zugedeckt. Bei starkem Alkali findet beträchtliche Lsg. von SiO₂ u. damit Zerstörung der wirksamen Struktur statt. (Ztschr. f. angew. Ch. 40, 79 bis 82.)

Georg Schmidt, Dachau b. München, Verwendung von Metallgefäßen zur Herstellung und Aufbewahrung von Wasserstoffsuperoxyd. Die Verwendung von Metallgefäßen aus Chromstählen, z. B. den von KRUPP hergestellten Stählen V 2 A u. V 1 M u. ähnlichen, zur Herst. u. Aufbewahrung von H₂O₂ u. anderen akt. O₂ enthaltenden Lsgg., sowie zur Ausführung von Prozessen mit akt. O₂ enthaltenden Verbb. in solchen Fällen, in denen diese Lsgg. u. Verbb. mit den Metallwandungen längere Zeit oder bei erhöhter Temp. in Berührung sind. (D. R. P. 439 834 Kl. 12i vom 14/10. 1921, ausg. 18/1. 1927.)

Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H. (Erfinder: W. Gluud, R. Schönfelder und W. Riese), Dortmund-Eving, Verarbeitung von mit Metallverbindungen, organischen Verbindungen usw. stark verunreinigtem, trockenem oder feuchtem Schwefel. (D. R. P. 438 880 Kl. 12 i vom 7/8, 1925, ausg. 12/1, 1927. — C. 1926. II, 2837 [C. STILL].) KAUSCH.

Soc. L'Air Liquide, Soc. An. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, Vorrichtung zur synthetischen Herstellung von Ammoniak.

(D. R. P. 439 539 Kl. 12k vom 21/12, 1921, ausg. 15/1, 1927. F. Prior, 14/1, 1921. — C. 1922, П. 788 [E. P. 174 041].) КÜHLING.

Oswald Ficker, Tschechoslowakei, Bindung von Luftstickstoff, Lsgg, von Eisenoxydulsalzen, besonders FeSO₄, werden bis zur schwach alkal. Rk. mit Soda o. dgl.
versetzt u. die Mischung mit stickstoffbindenden Bodenbakterien geimpft. Bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. soll eine bis zur Umwandlung des Eisenoxydul- in
Eisenoxydsalz andauernde lebhafte Bldg, von Luftstickstoff stattfinden. (F. P.
612 477 vom 8/3, 1926, ausg, 25/10, 1926. Tschechoslow. Prior, 15/2, 1926.) Kü.

Karl A. Hofmann, Berlin-Charlottenburg, Darstellung von Salpeter aus Kalkstickstoff, dad. gek., daß man diesen für sich oder im Gemenge mit alkal. Stoffen, zweckmäßig in Ggw. von Katalysatoren bzw. Überträgern, wie Cu, CuO, Bi₂O₃, Ni, Ni₂O₃, Ag, durch O₂-haltige Gase oxyd. bei Tempp., die unterhalb der Zersetzungstemp. der betreffenden Salpeter liegen. (D. R. P. 439 510 Kl. 12l vom 14/10. 1925, ausg. 13/1. 1927.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., (Erfinder: Siegmar Münch Wolfen, Kr. Bitterfeld), Herstellung von Formlingen, wie Platten, Stäben, Röhren u. dgl., aus geschmolzenem Kohlenstoff. (D. R. P. 439 843 Kl. 12i vom 1/7, 1925, ausg. 18/1, 1927. — C. 1926. II. 2215.)

KAUSCH.

Alberique Hippolyte Tassel, Frankreich, Reine Kohle. Man läßt CO₂ unter Druck auf Hammerschlag, der rotglühend ist, einwirken. (F. P. 615 129 vom 10/9. 1925, ausg. 30/12. 1926.)

KAUSCH.

Frans Georg Liljenroth, Stocksund, Schweden, Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff aus Wassergas. (D. R. P. 439 937 Kl. 12i vom 26/11, 1922, ausg. 19/1. 1927, Schwed, Prior. 3/12. 1927. — C. 1924. I. 694.)

KAUSCH.

Jean Pierre Poët, Frankreich, Bariumsuperoxyd. Man verwendet bei der Überführung von BaCO₃ in BaO₂ ein Ofensystem, das zwei oder mehr Galerien mit dünnen Wänden für das BaCO₃ aufweist. Die Heizung erfolgt durch eine intensive Zirkulation entzündeter Verbrennungsgase. (F. P. 615 381 vom 2/4. 1926, ausg. 6/1. 1927.)

Büttner-Werke Akt.-Ges., und Friedr. Kleinmann, Uerdingen, Aufbereiten und Aufschließen von tonerdehaltigen Stoffen, 1. dad. gek., daß sie ungeröstet vor oder während der an sich bekannten Behandlung mit Ätzalkalien naß vermahlen werden. — 2. dad. gek., daß während des Naßvermahlungs- u. Aufschließungsprozesses die zu reinigenden Materialien, z. B. die in Bldg. begriffene oder fertige Alkalialuminatlsg, mit unschädlichen, die Aufschließung u. Ausfällung des Al(OH)₃ nicht hindernden oxydierenden Mitteln z. B. mit Cl₂ oder mit geeigneten Chloraten, Superoxyden usw. oder auch mit für die Entfernung der Verunreinigungen von Bauxit an sich bekannten Mitteln, wie unterchlorigsauren Salzen, behandelt werden. — 5 folgende Ansprüche kennzeichnen weitere Ausführungsformen des Verf. (D. R. P. 439 540 Kl. 12m vom 14/1. 1923, ausg. 15/1. 1927.)

Th. Goldschmidt A.-G. (Erfinder: Ludwig Schertel und Willy Lüty), Essen, Ruhr, Herstellung von fein zerteilter Bleiglätte. (D. R. P. 439 795 Kl. 12n vom 16/11. 1921, ausg. 18/1. 1927. — C. 1924. II. 2543.)

KAUSCH.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

O. Nolte, Über die Verwendung mineralischer Stoffe zur Düngung in früheren Jahrhunderten. Eingehende Besprechung des landwirtschaftlichen Schrifttums früherer Jahrhunderte, aus der folgt, daß man schon seit langem vielfach nicht nur Stoffe gekannt, sondern auch verwandt hat, welche die Erträge der Äcker zu steigern vermochten, u. daß sich unter diesen Stoffen schon wichtige Düngemittel des 19. Jahrhunderts befanden. (Ernährung d. Pflanze 23. 4—5. 22—23. Berlin.) GRIMME.

Gerhard Ruschmann, Vergleichende biologische Untersuchungen über den Stallmist. Bericht über vergleichende Unterss. von Edelmist u. n. Stallmist. Es zeigte sich eine große Keimarmut aller Organismengruppen im Edelmist infolge der nach nur zweitägiger heftiger Gärung einsetzenden Pressung u. dadurch bedingter Ausschaltung von O₂ u. partielle Selbststerilisation, wobei auch noch die hohen Tempp. zu berücksichtigen sind. Edelmist ist kein Bakteriendünger, sondern ein Dünger für Bakterien. Das Hinzutreten von Organismen im Ackerboden ist für seine n. Zers. Voraussetzung. (Fortschr. d. Landwirtschaft 2. 1—6. 46—48. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GRI.

Chr. Barthel und N. Bengtsson, Beitrag zur Frage der Nitrifikation des Stalldüngerstickstoffs im Ackerboden. V. Mitt. Frühere Verss. hatten ergeben, daß beim Mischen von Stalldünger mit Ackererde nur der NH₃-Stickstoff des Düngers nitrifiziert wird; zur Sicherstellung dieser Ergebnisse wird der Nitrifikationsverlauf an Stalldüngern untersucht, die ganz oder zum größten Teil von ihrem NH₃-Stickstoff befreit waren. Die Verss. werden mit Lehm-, Sand- u. Humuserde unter Einhaltung der günstigsten Temp.- u. Feuchtigkeitsverhältnisse ausgeführt. Es ergibt sich in Bestätigung der früheren Resultate, daß nur der NH₃-Stickstoff des Düngers im Boden unter Laboratoriumsbedingungen Nitrifikation erleidet, selbst unter den günstigsten Umständen u. unter Ausdehnung der Versuchsdauer auf mehr als ein Jahr. (Medd. Centralanstalten försökväsendet jordbruksområdet. No. 311. Bakteriolog. Abtlg. Nr. 44. 1926.) W. W.

Friedrich Boas und H. O. Diener, Untersuchungen über Biokatalysatoren in Wiesen- und Weidepflanzen. Unter Biokatalysatoren verstehen Vff. stoffwechselfördernde Körper verschiedener Natur u. Struktur. Zu ihnen gehören einerseits Stoffe mit wohlbekanntem Aufbau organ, oder anorgan. Natur, wie Aldehyde, Ketone, Glucoside, Salze, andererseits Stoffe unbekannter Natur wie Vitamine. Zum Nachweis u. zur ungefähren Mengenbest. benutzten Vff. die früher von Boas mitgeteilte Gärmethode. Die Arbeit berechtigt zu folgenden Schlüssen: Die einzelnen Pflanzen zeigen erhebliche Unterschiede im Gehalte an gärwirksamen Katalysatoren; letztere isoliert man am besten durch Übergießen der Heuproben mit h. W. u. anschließendes 6-std. Ausziehen. Längere Extraktion oder Erhitzen im Autoklaven setzt die Wirksamkeit herab. Ultrafiltration der Auszüge vermindert die Wirksamkeit merklich, Ultrafiltrat u. Rückstand geben nach Wiedervereinigung die ursprüngliche Wrkg. Ein Teil der Katalysatorwrkg. ist auf gel. Salze zurückzuführen, von denen jedes seine eigene charakterist. Kurve hat. KCl wirkte noch in Verd. 1:1140000 erheblich gärungsfördernd. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. Abt. A. 8. 164—76. 1926.) GRIMME.

A. Strobel und K. Scharrer, Versuche über die biochemische Ausnützung der verschiedenen Phosphorsäureformen. Nährverss. mit Acotobakterkulturen, Gefäß- u. Feldverss. ergeben die bereits früher von den Vff. mehrfach mitgeteilte Beobachtung (Landw. Jahrbb. 63. 607; C. 1926. II. 101), daß die physiolog. Ausnützung der P₂O₅-Verbb. u. Düngemittel von ihrem Gehalt an citrat- u. citronensäurelöslichem P₂O₅ abhängt. Am besten schnitten Superphosphat, Rhenania- u. Dicalciumphosphat ab. Der biochem. Wert der citratlöslichen P₂O₅ ist höher als der der citronenlöslichen Form. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1579—84. 1926.)

H. Niklas, A. Strobel und K. Scharrer, Der Einfluß einer zwölfjährigen Kalidüngung auf die Ernteerträge sowie die Physik, Chemie und Mykologie des Bodens. Aus den Verss, ergibt sich der Generalschluß, daß eine über ein Jahrzehnt anhaltende starke K₂O-Düngung auf gesunden, guten Böden bei entsprechender Kultur weder hinsichtlich der physikal. u. chem. Eigg. des Bodens, noch auch der Entw. u. Zus. der Mikroflora jene schädigenden Eigg. hat, die ihr manchmal zugeschrieben werden. (Landw. Vers.-Stat. 105. 105—36. 1926. Weihenstephan.)

E. Haselhoff, Versuche über die Wirkung magnesiahaltiger Kalisalze. Bericht über Freiland- u. Gefäßverss. bei den verschiedensten Kulturpflanzen. Aus ersteren folgt, daß eine K₂O-Düngung auf die einzelnen Vers.-Pflanzen sehr verschieden wirkt.

Die Erträge sind bei Erbsen in Stroh u. Spreu nur wenig, bei Weizen nur im Korn etwas gestiegen, Roggen u. Hafer fast unbeeinflußt. Klee u. Kartoffeln zeigten deutlichen Mehrertrag. Die Mg-Komponente der verschiedenen K₂O-Salze erwies sich bei Weizen u. Rotklee ungünstig, bei Hafer günstig, bei Roggen u. Erbsen teils günstig, teils ungünstig. Kieseritbeigabe erhöht den Kartoffelertrag. Der Einfluß der Düngung auf die Zus. der Ernteerträge ist nicht sehr groß, am wenigsten im MgO-Gehalte. — Bei den Gefäßverss. zeigten sich übereinstimmend günstige, mehr oder minder starke Wrkgg. des K₂O auf den Ertrag. Wesentliche Ertragssteigerung durch MgO-Beigabe ist nicht erkennbar. Überhaupt ist die MgO-Wrkg. nicht immer eindeutig. (Landw. Vers.-Stat. 105. 75—104. 1926. Harleshausen.)

E. G. Doerell, Über Hopfendüngung mit besonderer Beachtung der Stickstoff-, vor allem der Harnstoffwirkung, auf die Qualität des Hopfens. Die Verss. ergaben, daß man durch geeignete Auswahl der Düngung, vor allem der N-Verbb., die Ernte nicht nur in der Menge, sondern auch in der Qualität u. Farbe beeinflussen kann. (Fortschr. d. Landwirtschaft 2. 10—15. Prag.)

Hugo Fischer, Neuere Versuche zur Kohlensäuredüngung. Eine Gefahr durch CO₂-Düngung besteht für die Keimlinge u. Wurzeln, wie für das Pflanzengedeihen nicht. (Angew. Botan. 7. 320—24. 1925; Ber. ges. Physiol. 37. 90. 1926. Ref. Scharrer.)

OPPENHEIMER.

Nikolaus v. Bittera, Kopfdüngungsversuche mit Kalkstickstoff. Nach Ausfall der Verss. kann Kalkstickstoff als Kopfdünger für schlecht überwinterten Weizen u. Roggen empfohlen werden. Ausstreuzeit vor Mitte März, Düngergabe 50 kg je Joch, wobei auf gleichmäßiges Ausstreuen zu achten ist. Zweckmäßig vermischt man mit dem doppelten Gewicht trockenen Sandes. (Fortschr. d. Landwirtschaft 2. 51—52. Magyaróvár.)

- D. J. Hissink, Das Adsorptionsvermögen des Bodens. (Vgl. Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 12. 81; C. 1923. IV. 410. Proc. of the second Commission of the internat. Soc. of Soil Science 1926; C. 1926. I. 3097. BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 55. 289; C. 1926. II. 1455.) Eine Zusammenfassung der Arbeiten des Vfs. (Chem. Weekblad 23. 511—15. 1926.)

 K. WOLF.
- P. S. Burgess und W. T. Mc George, Zeolithbildung in Böden. Vff. machen die (seit R. Ganszen wohlbekannte) Beobachtung, daß die Träger der Austauscherscheinungen im Boden Zeolithe sind, die sich gleich den künstlichen Permutiten aus Natriumsilicat u. Na-Aluminat bilden. (Science 64. 652—53. 1926.) Trénel.
- W. Wittich, Untersuchungen über den Einfluß intensiver Bodenbearbeitung auf Hohenlübbichower und Biesenthaler Sandböden. Nach den Ergebnissen der Verss. ist der intensiven Bodenbearbeitung nicht die große Bedeutung zuzusprechen, wie man bisher in forstlichen Kreisen annahm, vor allem deshalb, weil die angenommenen physiolog. Störungen in Wirklichkeit auf Sandboden gar nicht vorhanden sind. (Ztschr. f. Pflanzenernähr, u. Düngung Abt. B. 5. 547—49. 1926.) GRIMME.
- F. Wille, Untersuchungen über die Reaktion einiger Böden aus dem Mittelwallis. Die untersuchten Böden schwankten in bezug auf p_H zwischen schwach sauer u. schwach alkal. Eine Proportionalität zwischen Zuwachs u. Carbonatgehalt des Bodens ließ sich nicht ableiten, auch waren die Krankheitserscheinungen an Reben u. Föhren aus den gefundenen p_H-Werten nicht erklärbar, wie auch die Annahme einer Bodenversauerung durch Industriegase abgelehnt werden muß. Der Bodenazidität ist für den untersuchten Fall nur eine Nebenrolle zuzuschreiben. (Landw. Jahrb. d. Schweiz 40. 772—81. 1926.)
- F. Kobel, Versuche zur Stimulation von Samen und Stecklingen mit besonderer Berücksichtigung der Rebe. Vf. kommt zu folgenden Schlußfolgerungen: Es kommt vor, daß stimulierte Samen u. Stecklinge bessere Pflanzen geben als nicht stimulierte. Positive Ergebnisse wurden mit Karotten erzielt, Mentha- u. Arabisstecklinge zeigten

nach Baden mit MgCl₂-Lsg. bessere Wurzelbldg., ebenso Rebstecklinge nach Badung der ganzen Ruten. Hierbei ist es nicht ausgeschlossen, daß die Mg-Gabe düngend gewirkt hat. Überhaupt können eventuelle Stimulationswrkgg. durch Speicherung u. nachherige Verwertung von Elementen erklärt werden. Auch könnten durch solche Mittel die Atmungsvorgänge gefördert werden u. dadurch die Lebenstätigkeit der Pflanze. Vf. möchte zurzeit die Frage nach empfehlenswerten Stimulationsmitteln für Wein- u. Gartenbau verneinen. (Landw. Jahrb. d. Schweiz 40. 751—71. 1926. Wädenswil.)

- S. N. Goré, Calciumcyanidräucherung. Für Ungeziefervertilgung durch HCN-Dämpfe erweist sich Ca(CN)₂ als besonders geeignetes Material, da es durch bloßes Stehen an der Luft HCN in ca. 1¹/₂ Stde. fast vollständig abgibt. Die Wrkg. auf Ratten u. Insekten hängt von der Gaskonz. (wenigstens 30—50 Teile Gas auf 100000 Teile Luft) u. der Dauer der Einw. (wenigstens ¹/₂—1 Stde.) ab, wobei vollständig luftdichter Abschluß Voraussetzung ist. In engen Kanälen dringt das Gas nicht vor, was für die Vergasung von Rattenlöchern wichtig ist. Es darf nur frisches Ca(CN)₂ benutzt werden. (Indian Journ. Medical Research 13. 287—99. 1925. Bombay, Baeteriolog, Lab.) GES.
- R. Cerbelaud, Aromatische Insektenmittel. Es werden Rezepte zur Vertilgung von Läusen, Flöhen, Wanzen, Moskitos, Wespen u. Hornissen gegeben. (Parf. mod. 19. 313—14. 1926.)

Stephan Weiser, Zusammensetzung und Nährwert einiger Unkrautsamen. Bericht über Fütterungsverss. bei Hammeln mit Samen der Kornrade, der Rankenplatterbse, des Ackerhahnenfuβes, der besamten Köpfehen der Distel u. Samen vom Spitzwegerich. In zahlreichen Tabellen Rohnährstoffe, Verdauungskoeffizienten u. verdauliche Nährstoffe. Alle Samen mit Ausnahme der Distelköpfehen können als brauchbare Futtermittel in gemahlenem Zustande angesprochen werden. (Fortschr. d. Landwirtschaft 2. 6—9. Budapest.)

- G. J. Bouyoucos, Schnellbestimmung des Feuchtigkeitsgehalts der Böden. Vf. schüttelt den Boden mit A. aus u. bestimmt seinen Wassergehalt aus der Änderung des spezif. Gewichtes des A. (Science 64. 651. 1926.)

 TRÉNEL.
- D. J. Hissink, Das Combersche Verfahren zur Abschätzung des Säuregrades von Böden. Das Combersche Reagens (gesätt. Lsg. von KCNS in 95—96% ig. A.) wurde bei p_H = 6,5 u. darüber nicht mehr gefärbt. Im allgemeinen bestand zwischen p_H des Bodens u. Rotfärbung des Reagens eine Beziehung; doch mußten bei Sandböden mit wenig Humus mehr als 5 g verwendet werden. Torfböden lieferten erst bei sehr niedrigem p_H Rotfärbung, ebenso saure Lehmböden. Zur laufenden Prüfung desselben Bodens ist das Verf. besonders geeignet, nicht aber für neue Bodensorten ohne vorherige Unters. (Verslagen van Landbouwkundige onderzoekingen der rijkslandbouwproefstations 31. 8 Seiten 1926. Sep.)
- D. J. Hissink, Das Verfahren der mechanischen Bodenuntersuchung. Ausführliche Beschreibung der in Frage kommenden Arbeitsverff. (Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen der rijkslandbouwproefstations 31. 61 Seiten 1926, Sep.) GD.
- D. J. Hissink und Jac. van der Spek, Die potentiometrische Bestimmung der Bodenreaktion (p_H). An drei Böden wird der Einfluß der Verdünnung auf den p_H des Bodens nachgewiesen: Das Trocknen der Bodenproben an der Luft ist ohne Einfluß. Vff. empfehlen, den Bodenbrei so dick wie möglich herzustellen, 20 Stdn. stehen zu lassen u. 6—10 Min. nach der Zugabe von Chinhydron zu messen. (Verslagen van Landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations 31. 9 Seiten. 1926. Sep.)

Julius Stoklasa, Der jetzige Stand des Problemes der Bestimmung der Fruchtbarkeit des Bodens auf Grund der modernen biologischen und biochemischen Forschung. Sammelbericht unter Benutzung des Schrifttums über Luftkapazität, Wasserhaushalt, Bodenrk., Bakteriengehalt, Edaphon, Nährstoffgehalt. (Fortschr. d. Landwirtschaft 2. 52—57. Prag.) GRIMME.

O. Engels, Weitere vergleichende Untersuchungen über die Feststellung des Phosphorsäuregehaltes bzw. der Phosphorsäurebedürftigkeit des Bodens nach der Neubauerschen und Lemmermannschen Methode. (Vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 5. 208; C. 1926. II. 488.) Vf. kommt zu dem Schlusse, daß man mit der Feststellung der relativen P₂O₅-Löslichkeit nach Lemmermann wichtige Anhaltspunkte über die P₂O₅-Bedürftigkeit des Bodens erhalten kann, obwohl die Methode nicht in allen Fällen eindeutige Werte gibt. Dabei bleibt bestehen, daß die Methoden von Neubauer u. von Mitscherlich gutes leisten. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 5. 537—46. 1926. Speyer.)

J. Kreuzpointner, Lassen sich Nährstoffmängel im Boden auf einfache Weise feststellen? Das Verf. des Vf. ist eine Art Keimpflanzenmethode. Als Versuchspflanzen dienen Weißkraut bzw. Rettich, welche sehr dicht gesät werden müssen. Bei der Ausführung stellt man ungedüngten Boden mit solchem, welcher mit einer Lsg. des zu prüfenden Nährstoffes (5 g in 1 l Wasser) fest angegossen ist, in Vergleich. Bodenmenge ein 9 cm großer Blumentopf. 3 Wochen im Warmhaus oder unter Glas halten. Ausschlaggebend Höhe der Pflanzen, Größe u. Farbe der Keimblätter. (Ernährung d. Pflanze 22. 314—18. 1926. Haar-München.)

I. G. Farbenindustrie A.-G., Deutschland, Streubare Düngemittel. NH₄NO₃ oder andere zum Zusammenbacken neigende, als Düngemittel verwendbare Nitrate oder ihre Mischungen mit anderen Düngemitteln, wie (NH₄)₂SO₄, werden mit CaHPO₄ gemischt. (F. P. 609 723 vom 21/1. 1926, ausg. 20/8. 1926. D. Prior. 9/2. 1925.) KÜHL.

Zuckerfabrik & Raffinerie Aarberg A.-G. und Alois Rölz, Aarberg, Schweiz, Düngemittel. Angewärmte Melasseschlempe wird mit Superphosphat u. einem wasseraufsaugenden Stoff, wie Torfmull gemischt u. die Mischung unter gleichzeitiger Zerkleinerung getrocknet. Die Mengenverhältnisse sind so zu wählen, daß das Erzeugnis 7—10% wasserl. H₃PO₄, 2—3% N, 4—7% K u. 30—50% organ. Stoffe enthält. (Schwz. P. 116 999 vom 5/6. 1925, ausg. 1/10. 1926.)

Préparation Industrielle des Combustibles und Alphonse Hoffmann, Frankreich, Wasserlösliche Phosphatdüngemittel. Rohphosphat wird in HCl gel., die Lsg. dekantiert oder filtriert u. mit größeren Mengen KCl, NaCl oder Sylvinit versetzt. Die hinreichend eingedampfte Lsg. wird zwecks Abscheidung von CaCl₂ abgekühlt u. weiter, gegebenenfalls bis zur Trockne verdampft, wobei entweder Phosphat oder Mischungen von Phosphat u. Alkalichlorid auskrystallisieren oder ein alkalireicherer Rückstand erhalten wird. (F. P. 614 944 vom 8/4. 1926, ausg. 27/12. 1926.) KÜHLING.

Edward William Harvey, New Brunswick, V. St. A., Düngemittel. Käufliches $(NH_4)_2SO_4$ wird mit dem Hemihydrat des $CaSO_4$, CaO, $Ca(OH)_2$ u. $CaCO_3$ oder einer ähnlichen M. gemischt, welche neben $CaSO_4$ eine bas. Verb. des Ca enthält, u. die im käuflichen $(NH_4)_2SO_4$ enthaltene freie Säure u. Feuchtigkeit bindet. (A. P. 1608 737 vom 16/8. 1922, ausg. 30/11. 1926.)

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm (Erfinder: S. E. Rodling und A. P. Zamore), Kalkstickstoff. (Schwed. P. 58 208 vom 21/8. 1920, ausg. 3/2. 1925. — C. 1922. II. 946.)

KÜHLING.

Disinfectant and Fertilizer Co., übert. von: William H. Dye, Indianopolis, V. St. A., Desinfizierendes Düngemittel, bestehend aus Kreosotöl, Schwefel, CaCO₃, Humus, Holzmehl, Knochenmehl u. Fleisch- oder Fischabfällen. (A. P. 1609 070 vom 19/8. 1925, ausg. 30/11. 1926.)

KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: Heinrich Meyer, Höchst a. M.), Mittel zur Bekämpfung der Rüben-Nematoden, 1. dad. gek., daß neben anderen nematodenabtötenden Mitteln, u. zwar gleichzeitig oder im Wechsel mit diesen,

solche chem. Mittel Verwendung finden, welche auf die Nematodenälchen in dem Sinne einwirken, daß sie dieselben zum Ausschlüpfen u. Hinbewegen nach diesen Mitteln veranlassen. — 2. gek. durch die Verwendung von S-haltigen organ. Stoffen, insbesondere Senfölen u. Alkyl- u. Arylthioäthern. — 3. gek. durch die Verwendung von Zucker u. zuckerhaltigen Stoffen. — 4. gek. durch die Verwendung von organ. Säuren. — Diese chem. Mittel sind geeignet, den Brutinhalt der äußerst widerstandsfähigen Nematoden-Dauercysten derart zu aktivieren, daß die Älchen aus den Cysten ausschlüpfen u. bei Anwendung der Mittel nach der Oberfläche der Erde hinwandern. Sie können entweder für sich oder in Mischung untereinander oder mit die Älchen abtötenden Mitteln, wie Ca: N·CN, Verwendung finden. Von organ. Säuren eignen sich Wein- u. Äpfelsäure. (D. R. P. 438 400 Kl. 451 vom 12/1. 1923, ausg. 17/12. 1926.)

Deutsche Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: Walter Heerdt, Frankfurt a. M.-Eschersheim), Verfahren zur Schädlingsbekämpfung. (D. R. P. 438 818 Kl. 451 vom 20/6. 1922, ausg. 27/12. 1926. — C. 1925. I. 280 [A. P. 1 502 190].)

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: Karl Görnitz, Berlin-Steglitz, und Hans Goebel, Berlin-Schöneberg), Mittel zur Schädlingsbekämpfung, gek. durch die Verwendung von Waschölen, die bei der Benzolgewinnung als Rückstände abfallen, gegebenenfalls in Verb. mit anderen geeigneten Mitteln. — Die Waschöle wirken entweder als Emulsionen oder nach Zusatz indifferenter Pulver für Verstäubungszwecke als heftige Kontaktgifte gegen Insekten. Auf die Pflanzen gebracht, halten sie, ohne Schädigung der grünen Teile, die Schädlinge fern. Man kann sie auch mit anderen Insekticiden oder Fungiciden verwenden. Z. B. wird verdicktes Waschöl mit Kieselgur u. Talcum zu einem Pulver verarbeitet. Dieses wird auf die gefährdeten Pflanzen aufgestäubt u. besitzt z. B. eine gute Schutzwrkg. gegen Erdflöhe. (D. R. P. 439 077 Kl. 451 vom 26/10. 1924, ausg. 5/1. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: Karl Görnitz, Berlin-Zehlendorf, und Hans Goebel, Königsee i. Th.), Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten, gek. durch die Verwendung von Verbb. des Cu mit Xanthogensäuren, gegebenenfalls in Verb. mit Benetzungs- u. Haftmitteln u. anderen fungicid oder insekticid wirkenden Mitteln. — Die Cu-Verbb der Xanthogensäure sind so wenig dissoziiert, daß keine Rkk. mit Seifen oder sulfonierten Ölen unter Bldg. schmieriger Massen eintreten. Man erhält vielmehr gut haltbare Brühen von hoher Benetzungsfähigkeit u. stärkerer insekticider Wrkg. als diejenige der bisher benutzten Cu-Verbb. Die Konzz. der Brühen, denen auch andere Insekticide, wie Nicotin, zugesetzt werden können, sollen im allgemeinen 10/0 nicht übersteigen. Z. B. wird Cu-Xanthogenat mit der gleichen Menge Türkischrotöl verrieben. Von dieser Mischung wird eine 0,5—10/0 ig. Spritzbrühe verwendet. (D. R. P. 439 235 Kl. 451 vom 18/10. 1924, ausg. 7/1. 1927.)

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: Karl Görnitz, Berlin-Zehlendorf, und Hans Goebel, Königsee i. Th.), Mittel zur Schädlingslingsbekämpfung und zur Behandlung von Saatgut, gek. durch die Verwendung von fl. Cumaronharzen, gegebenenfalls in Verb. mit anderen geeigneten Mitteln. — Die fl. Cumaronharze (nicht etwa gel.) zeichnen sich durch eine hohe insekticide Wrkg. aus, die von den nicht polymerisierten Anteilen ausgeht. Sie können auch nach Verreibung mit Streckungspulvern ohne Einbuße der Wrkg. als Streupulver Verwendung finden. Für die Verwendung als Spritzmittel werden sie mit Seifen, sulfonierten Ölen oder anderen Mitteln emulgiert. Z. B. verarbeitet man fl. Cumaronharz, Schmierseife u. W. zur Emulsion u. verwendet diese in 40/0 ig. Verd. als Spritzmittel gegen Pflanzenläuse oder Raupen. Die fl. Harze lassen sich auch als Mittel zum Schutz von Saatgut gegen Vogel- u. Nagerfraß benutzen u. wirken hierbei günstiger als Teer u.

ähnliche Mittel zur Denaturierung. (D. R. P. 439 365 Kl. 451 vom 26/10. 1924, ausg. 8/1. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

Alfred Bailey, Rosewood, Neu Süd Wales, Australien, Herstellung eines fungiciden Mittels. Trockenes, gepulvertes Ca(OH)₂ wird innig mit wasserfreiem, trockenem CuSO₄ gemischt, das Gemenge mit HCl oder der äquivalenten Menge CaCl₂ gründlich verrührt u. das Prod. in luftdichten Behältern verpackt. — Zum Gebrauch rührt man das Mittel mit W. zu einer Paste an u. verd. diese mit W. Es findet an Stelle der üblichen Bordeauxbrühe Verwendung, die es durch seine fungicide Wrkg. übertreffen soll. (Aust. P. 21 825 vom 18/2. 1925, ausg. 11/3. 1926.)

Mario Bindoni, Scritti di agricoltura. Cecina: G. Mannaioni 1926. (47 S.) 8°.
Guy Eastman Tripp, Electric development as an aid to agriculture. New York: Putnam. (85 S.) \$ 1,25.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Arthur Barrette Parsons, Selektive Flotation in Parral. Beschreibung der Anlage u. der Verff. zur selektiven Flotation in Parral, dem Silberbergbaudistrikt in Chihuahua, Mexiko, mit Abbildungen. (Engin. Mining Journ. 122. 644—48. 1926.) Jos.

- P. W. Uhlmann, Ein neuer Hochofenprozeβ. Der übliche Hochofenprozeß hat den Nachteil, in bezug auf den Brennstoffverbrauch unwirtschaftlich zu sein u. infolge der Verunreinigungen des Koks (Schwefel u. Silicate) ein entsprechend verunreinigtes Fe u. erhebliche Schlackenmengen zu ergeben. Es wird vorgeschlagen, ein reduzierendes Gas auf das h. Metalloxyd einwirken zu lassen. Der Prozeß wird dann wärmetechn. theoret. durchgeprüft u. festgestellt, daß H₂ nicht geeignet ist, da die Reaktionswärme wesentlich geringer ist als die im Ofen benötigte Wärme. Am besten wäre, ein mit H₂ angereichertes Wassergas anzuwenden. Zur Gewinnung eines solchen Gases könnte man die elektrolyt. Zerlegung des W. vornehmen u. den Wassergasgenerator unter Einblasen von Wasserdampf u. O₂ aus der Wasserzersetzung betreiben. Der Prozeß hat dementsprechend Interesse für Länder mit großen Wasserkräften u. für solche Gegenden, wo außerordentlich billige Kraftquellen in der Nähe von Eisenlagerstätten sich befinden. (Chem.-Ztg. 51. 37—38.)
- G. Newton Kirsebom, Elementarer Schwefel in den Schmelzgasen und seine Entfernung. Bei der Dwight Lloyd Sinterung wurde in den Abgasen elementarer S entdeckt, welcher sich teils an den Ofenwänden kondensierte, teils als feiner Staub mitgerissen wurde u. durch gelegentliche Entzündung großen Schaden verursachte. Letztere ist besonders für das Baghouse-System besonders gefährlich. Als Lieferant für den S kommt vor allem Pyrit in Betracht, aus welchem er bei ungenügendem Gehalt an O2 abdestilliert. Als Mittel zur Verhütung des S-Gehaltes wurde As2O3 erkannt. Es setzte bei einer Probecharge den S-Gehalt der Abgase von 10 auf rund 20/0 herab. Die Explosionsgefahr kann aber auch durch As-haltige Erze, welche mit gesintert werden, beseitigt werden, vorausgesetzt, daß das As als As2O3 oder As2O5 vorhanden ist. Der S entweicht aus dem Pyrit bei Anwesenheit von W. u. zwar erfolgt die Umsetzung nach folgender Gleichung:

 $\begin{array}{c} 2 \ \mathrm{FeS_2} + 2 \ \mathrm{H_2O} + 2 \ \mathrm{O_2} = 2 \ \mathrm{FeO} + 2 \ \mathrm{H_2S} + 2 \ \mathrm{SO_2} \\ 2 \ \mathrm{H_2S} + \mathrm{SO_2} = 2 \ \mathrm{H_2O} + 3 \ \mathrm{S} \end{array}$

Auch andere stark S-haltige Sulfide können diese Umsetzung geben. Das As₂O₃ reagiert mit H₂S unter Bldg. von As₂S₃. Bei bleihaltigen Erzen wird die Explosionsgefahr auch herabgemindert, da das PbO mit H₂S unter Bldg. von PbS reagiert, welches als Staub mitgerissen wird. (Engin. Mining Journ. 123. 17—18. New York City.) ENSZ.

E. Longden, Gase beeinflussen die Güte der Gußstücke. II. (I. vgl. S. 945.) An Hand zahlreicher der Praxis entnommener Zeichnungen werden alle durch Gase entstehenden Fehlgüsse besprochen. (Foundry 54. 984—86. 1926.) WILKE.

Oliver Smalley, Untersuchungen über wärme- und hammerschlagbeständige Gußeisen. II. (I. vgl. S. 795.) Der Einfluß der üblichen im Fe vorkommenden Elemente wird auf die Hammerschlagbldg. teils nach dem Schrifttum, teils nach eigenen Verss. erörtert. Der gebundene C erhöht die Widerstandsfähigkeit. 0,55% Si enthaltendes Fe widersteht der Oxydation besser als die hoch-Si-haltigen Fe; wo Zähigkeit verlangt wird u. deshalb höherer Si-Gehalt notwendig ist, soll keinesfalls über 0,80% gegangen werden, außerdem sollte der Si-Gehalt im umgekehrten Verhältnis zum Gußquerschnitt sich ändern. Mn erhöht meistens die Hammerschlagbldg usw., so daß der höchste Gehalt nur etwa 0,30% betragen sollte. P wird erst bei höheren Gehalten als den üblichen von Einfluß. S sollte nicht mehr als 0,20% vorhanden sein. (Foundry 54. 994—98. 1926.)

- A. H. Mundey, Zinn, Metallurgie und Anwendungen mit Beiträgen über die bedeutendsten Legierungen. Nach einer histor. Beschreibung der Sn-Vork. in England u. einer kurzen Erläuterung der Gewinnung wird die Herst. der Bronze u. die verschiedenen Bronzearten (Sn zur Verzinnung, die Weißmetalle, Druckermetalle u. die leicht schmelzbaren Metalle) besprochen. Die älteren Bergwerke der Welt sind bald erschöpft u. die Gewinnung hat schon in einigen Bezirken ganz aufgehört, die früher rund 500 t jährlich produzierten. Die bolivian. Erze werden allmählich ärmer an Sn, außerdem ist die dortige Gewinnung 1926 um 3000 t geringer geworden. (Metal Ind. [London] 30. 11—15. FRYS Metal Foundries, Ltd.)
- W. R. Barclay, Die Lage des Nickels in der modernen Metallurgie. Eine geschichtliche Übersicht, die Anwendung des Ni zu Ni-Stählen, zum Legieren von Nichteisenmetallen, die hierbei beobachtete Entfärbungswrkg. des Ni, die Ni-Cr-Legierungen, die Herst. des Ni u. zwar in Ceoniston, Ontario, Kanada u. Clydack, Nr. Swansea, England, wird an Hand von schemat. Übersichten besprochen. (Metal Ind. [London] 30. 25—29. Henry Wiggin & Co., Ltd., Birmingham.)
- C. J. Smithells, Wolfram und Chrom. Die neuesten Fortschritte auf dem Gebiete dieser beiden Metalle. (Metal Ind. [London] 30. 31—32. Wembley, General Electric Company, Ltd.)

 WILKE.

William R. Webster, Kupfer- und Messingfabrikation. Kurze Besprechung der Herst. einiger Artikel wie nahtlose Röhren, Messingstäbe usw. (Iron Age 118. 1688—90. 1926. Bridgeport [Conn.], Bridgeport Brass Co.)

WILKE.

William Blum, Die Verchromung dehnt sich aus. Eine zusammenfassende Besprechung besonders für den Ingenieur gedacht. (Iron Age 118. 1685—87. 1926. Washington, Bureau of Standards.)

WILKE.

Hartland Seymour, Einige Korrosionsfälle bei Pumpen in chemischen Fabriken. Einige interessante Fälle werden an Hand von Abb. mit Angabe der Korosionsursache besprochen. (Ind. Chemist and Chem. Manufacturer 2. 562—65. 1926.) WILKE.

W. Singleton, Die Stahlkorrosion durch Schmieröle, die kleine Mengen Feuchtigkeit und Alkalien enthalten. Aus den Verss. ergibt sich, daß keine Stahlkorrosion eintritt, solange das Öl nicht zers. ist. Beim Gebrauch bildet sich im Öl dann Säure (bis 3%), die in Ggw. oder Abwesenheit von Feuchtigkeit Stahlkorrosion bewirkt. Kleine Mengen Feuchtigkeit, wie sie in der Praxis nicht zu vermeiden sind, verursachen starke Korrosion, schon die Wrkg. von 0,2% W. ist deutlich festzustellen. In Mineralschmier-ölen, die keine organ. Säuren enthalten, ist die Korrosionswrkg. den geringen Feuchtigkeitsmengen des Öles zuzuschreiben. Bei Ggw. von Ölen, die geringe Mengen einer wss. Lsg. von Alkalisalzen enthalten, wird die Korrosion bedeutend stärker, als nur mit W. allein. Diese schlechte Wrkg. des W. u. der Alkalien wird ganz beträchtlich durch die Ggw. von organ. Säuren vermindert, so wie sie bei der Zers. des Öles entstehen, trotzdem organ. Säuren in Ölen, die kein W. u. keine Alkalien enthalten, die Korrosion beschleunigen. Eine Zufügung kleiner Mengen Fettsäure zu einem Schmieröl hat auf die

Korrosionswrkg, keinen Einfluß. (Ind. Chemist and Chem. Manufacturer 2. 540—49. 1926. General Electric Co., Ltd.)
WILKE.

E. Sauer und E. Woerner, Versuche mit rostschützenden Überzügen. Vff. schildern einige Beispiele von Rostschäden aus der Praxis u. geben einige Analysen von Luft u. Abgasen. Besprechung der verschiedenen Arten von Rostschutzmaßnahmen mit Öl- u. Lackfarbenanstrichen, mit metall. Überzügen u. durch Verwendung von Legierungen. (Farben-Ztg. 32. 902—03. Stuttgart, Techn. Hochsch.)

BRAUNS.

Georges Batta, Die Einwirkung des Formaldehyds auf die Lösung des Eisens durch Säuren. Der Formaldehyd verzögert die Löslichkeit des Fe in Säuren ganz beträchtlich. Es wurde nun die Korrosion in 17% ig. HCl einmal ohne u. dann mit steigenden Mengen Formaldehyd von Gußeisenspänen u. Stahlplatten bestimmt. Ein Versuch ergab an prozentualer Korrosion bei 2 g Gußeisenspänen bei 180 mit 100 ccm 170/oig. HCl in 2 Stdn. ohne Formaldehyd 100, mit 0,25% 27, mit 0,5% 24, mit 1% 23 u. mit 2% 21 Formaldehyd 19. Daraus ist zu ersehen, daß schon geringe Mengen genügen, um die Korrosion herabzusetzen. Verss. mit ganz geringen Mengen Formol ergaben ebenfalls eine sehr beträchtliche Herabsetzung der Angreifbarkeit, so ist bei 1/10 Tropfen 400/0ig. Formaldehyds (1 ccm = 33 Tropfen) die Korrosion nur noch $70^{\circ}/_{0}$. Die Verzögerung der Angreifbarkeit, welche bei den Versuchsbedingungen eintritt, ist nicht gleichmäßig, sondern scheint zwischen 1 u. 2 Stdn. ein Maximum zu haben. Mit steigender Temp. steigt die Angreifbarkeit des Fe beträchtlich an. Nach den Verss. wurden Bestst. des Gehaltes an Formaldehyd gemacht, welche ergaben, daß dasselbe nicht oder nur sehr wenig dabei verändert wird. Außer dem Formaldehyd zeigen auch andere Aldehyde, wie Acetaldehyd u. Propionaldehyd dieselbe verzögernde Wrkg. (Bull. Soc. Chim. Belgique 35. 393-411. 1926.) ENSZLIN.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: Carl Müller, Mannheim, und Walter Schubardt, Ludwigshafen), Verarbeitung kupfer- und zinkhaltiger bituminöser sulfidischer Erze durch Abrösten u. Auslaugen des Röstgutes mit wss. NH₃ oder Lsgg. von Ammoniumsalzen, 1. dad. gek., daß das zerkleinerte Erz unter Zufuhr einer beschränkten Menge O₂ oder eines sauerstoffhaltigen Gases bei möglichst niedriger Temp. in der Weise abgeröstet wird, daß der größere Teil des Schwefels in Sulfat übergeht u. das Bitumen vergast wird, worauf die Auslaugung in der üblichen Weise erfolgt. — 2. dad. gek., daß man das bei der Röstung entweichende brennbare Gas zu Heizzwecken, insbesondere für die Röstung selbst, verwendet. — Beim Rösten wird im allgemeinen nicht über 600° erhitzt, so daß kein Sintern u. keine Kupfersteinbldg, eintritt. (D. R. P. 439 171 Kl. 40a vom 31/1. 1925, ausg. 6/1. 1927.) KÜHLING.

Minerals Separation North American Corp., New York, übert. von: Carl Pierce Lewis, Konzentrieren von Erzen mittels Flotation. Man verrührt Zinkerz, welches auch Pb u. Ag enthält, in Breiform mit einer organ. S-Verb., z. B. einem Xanthat, u. einem schaumerzeugenden Mittel, wobei zunächst ein Schaum erhalten wird, der verhältnismäßig reich an Pb ist. Nach Abtrennung dieses Schaumes setzt man dem Brei Kalk zu, bis er eine deutliche alkal. Rk. zeigt, ferner ein Cu-Salz u. weitere Mengen des Xanthats, erzeugt durch Rühren wieder einen Schaum, der diesmal reich an Zn ist. Dieser wird ebenfalls abgetrennt u. in dem zurückbleibenden Brei nochmals Schaum erzeugt, der die Hauptmenge des Ag enthält. — Die so getrennten Metalle werden in bekannter Weise aus dem Schaum abgeschieden. (A. P. 1610 298 vom 19/4. 1926, ausg. 14/12. 1926.)

Paul Brès, Frankreich, Nichtrostende Stahllegierungen. Stahl, Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Siliciumstähle o. dgl. mit einem Gehalt von höchstens 1% C werden ober flächlich mit Cr legiert, so daß die Oberflächenteile mindestens 9% (zweckmäßig nicht über 20%) Cr enthalten u. der Gehalt an Cr nach dem Innern des Metallstückes abnimmt u. schließlich ganz verschwindet. Es gelingt das durch Erhitzen des sorg-

fältig gereinigten, in metall. Cr. Ferrochrom, Chromearbid, Mischungen von metall. Cr. u. $\rm Cr_2O_3$ eingebetteten Stahls auf Tempp. zwischen 850 u. 1350°. Die Erzeugnisse werden zweckmäßig gehärtet. (**F. P. 609 277** vom 11/4. 1925, ausg. 11/8. 1926.) KÜHL.

Henri Faivre, Frankreich, Ausziehen von Blei und Zink aus Erzen. Bei dem Verf. des Hauptpatentes werden die entweichenden Gase, NH₃ u. CO₂, in k. W. aufgefangen, wobei sich eine wss. Lsg. von (NH₄)₂CO₃ bildet. Mit dieser wird das ausgeschiedene PbCl₂ behandelt u. die hierbei entstandene Lsg. von NH₄Cl zum Aufschluß earbonat. Bleierzes verwendet. (F. P. 30 609 vom 10/6. 1925, ausg. 20/7. 1926. Zus. zu F. P. 596 147; C. 1926. 1. 1707.)

Walter Birkett Hamilton, Birkdale, und Thomas Allen Evans, Manchester, Herstellung von Eisenchromlegierungen. (D. R. P. 439 637 Kl. 18b vom 8/11. 1923, ausg. 15/1. 1927. E. Prior. 14/11. 1922. — C. 1924. II. 240.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., Anwendung von Reduktionsgasen in Behältern aus Kupfer oder seinen Legierungen. Man schützt die Behälterwandungen vor dem H₂ o. dgl. durch eine Schicht eines Gases (CO₂, N), das CuO
oder andere Metalloxyde nicht zu reduzieren vermag. (F. P. 615 441 vom 30/4. 1926,
ausg. 7/1. 1927. D. Prior. 12/6. 1925.)

KAUSCH.

Otto Croy, Tschecho-Slowakei, Lötmetall. Umgekehrt wie bei den zur Zeit üblichen Verff. fügt man den schwerer schm. Bestandteil der Lötmetallegierung dem geschmolzenen leichter schm. Bestandteil bzw. Bestandteilen zu. Man schm. z. B. Zn, gibt langsam die erforderliche Menge Sn u. dann Al hinzu u. bedeckt die Schmelze mit gepulverter Holzkohle u. NH₄Cl. Die Erzeugnisse eignen sich zum Löten von Al u. anderen Metallen. (F. P. 609 949 vom 25/1. 1926, ausg. 26/8. 1926. D. Prior. 5/12. 1925.)

Langbein-Pfanhauser-Werke A.-G., Leipzig-Sellerhausen, Erzeugung einer festhaftenden Brünierung auf nichtrostendem Eisen oder Stahl. (D. R. P. 439 593 Kl. 48d vom 9/1. 1925, ausg. 14/1. 1927. — C. 1926. II. 2347.) KÜHLING.

Metall-Industrie, Schwelm i. Westf., Rost zum Brennen von Emailwaren, dad. gek., daß die einzelnen Roststäbe miteinander durch Stangen verbunden sind, auf denen die Roststäbe sich verschieben lassen. — Verziehen des Rostes beim Anbrennen der Emailmasse findet nicht statt. (D. R. P. 439 253 Kl. 48e vom 4/4. 1925, ausg. 7/1. 1927.)

André Émile Lobstein, Frankreich, Rostschutzmittel, Zum Schmieren von Maschinen u. Abkühlen von Werkstücken verwendet man Seifen- oder Na₂CO₃-Lsg., die einen Zusatz von Seignettesalz oder neutralem K-Oxalat erhalten haben. (F. P. 615 247 vom 28/4, 1926, ausg. 31/12, 1926.)

M. G. Corson, Aluminum: the metal and its alloys. Inc. ch. on "Structurography" in cooperation with J. R. Vilella. London: Chapman & Hall 1927. (305 S.) 8°. 36 s.
 Wilhelm de la Sauce, Beiträge zur Kenntnis der Manganerzlagerstätte von Tschiaturi im Kaukasus. Halle/Saale: W. Knapp 1926. (IV, 90 S.) gr. 8°. Abhandlungen z. prakt.

Geologie u. Bergwirtschaftslehre. Bd. 8. M. 6,60.

IX. Organische Präparate.

Thomas H. Durrans, Chlorierung und ihre Anwendung in der synthetischen Chemie. Die Einführung von Cl in organ. Verbb. u. ihre Anwendung in der synthet. Chemie, besonders bei der Herst. von Riechstoffen. (Perfumery Essent. Oil Record 18. 4—7. London.)

L. V. Douau, Die katalytische Hydrierung unter Druck. Überblick über die angewandten Katalysatoren u. ihre Wrkg. Als Beispiel die Darst. von Cyclohexanol (Rev. de la Parf. 62. 323. 1926). (Riechstoffindustrie 1926. 237—38.) ELLMER.

H. Suida, Die technische Herstellung konzentrierter Essigsäure. Vortrag über die Konzentration der Essigsäure, Beschreibung des Verf. des Vf. der Extraktion mit

schwerem Holzteeröl, Vergleich der Kosten der verschiedenen Verff. (Österr. Chem.-Ztg. 30. 1—5.)

—, Furfuroldarstellung. Fabrikation aus Haferschalen. Beschreibung der Herst. von Furfurol aus Haferschalen in einer Fabrik der Quaker Oats Co., Cedar Rapids, Iowa. (Chem. Trade Journ. 79. 761—62. 1926.)

JUNG.

Koepp & Co., Oestrich i. Rhg., und Egon Elöd, Karlsruhe i. B., Herstellung von Verbindungen der Ameisensäure, dad. gek., daß an Stelle wasserfreier oder hochkonz. HCO. H Alkalidiformiate als solche oder in Form ihrer Schmelzen zur Einw. auf die übrigen Reaktionskomponenten gebracht werden. — Die leicht zugänglichen, gut krystallisierenden, haltbaren sauren Alkaliformiate ermöglichen die vorteilhaftere Durchführung von bisher mit W. enthaltender HCO2H ausgeübter Verff. u. die techn. Durchführung neuer Verff., auf deren Anwendung man mit Rücksicht auf die schwere Zugänglichkeit u. die unangenehmen Eigg. der reinen HCO2H bisher verzichtet hat. Trotzdem das Na-Diformiat sich bereits bei nur wenig über seinem F. (66°) liegenden Tempp, zers., kann man das Verf, auch bei erheblich über den F, der Diformiate liegenden Tempp. ausführen. Z.B. werden Glycerin u. Na-Diformiat bei 140° geschmolzen. Durch Vakuumdest, erhält man dann Diformin in einer gegenüber mit 80% ig. HCO2H durchgeführten Veresterung 12-fachen Ausbeute. — Kocht man 96% ig. A. mit Na-Diformiat 1/2 Stde. unter Rückfluß u. dest., so gewinnt man Ameisensäureäthylester in einer Ausbeute von 80% der Theorie. — Mischt man Na-Diformiat mit Essigsäureanhydrid unter Kühlung, erwärmt während $^{1}/_{2}$ St
de. auf 50° u. dest. nach erfolgter Abkühlung im Vakuum bei 32° ab, so entsteht in guter Ausbeute Ameisensäure-Essigsäure-Anhydrid. - Ein Gemisch aus Phenol, Na-Diformiat u. POCl3 gibt nach dem Zusammenschmelzen, Kochen unter Rückfluß u. Schütteln des Reaktionsprod. mit Na₂CO₂-haltigem W. Ameisensäurephenylester, krystallisierendes Öl. - In ähnlicher Weise lassen sich Ameisensäureester des Glykols, des Geraniols, sowie gemischte Anhydride der HCO2H u. HNO, herstellen. (D. R. P. 439 289 Kl. 12 o vom 10/9. 1922, ausg. 8/1. 1927.) Scho.

Dow Chemical Co., Inc., übert. von: Charles J. Strosacker und Clarence C. Schwegler, Midland, Michigan, V. St. A., Verfahren zur Reinigung von Essigsäureanhydrid. Die Reinigung von (CH₃CO)₂O, das als Verunreinigung S-Verbb. enthält, die fast denselben Kp. wie es selbst haben, geschieht durch Dest. unter Zusatz von Metalloxyden, die befähigt sind, mit den Verunreinigungen unl. Verbb. einzugehen. — Das rohe Essigsäureanhydrid enthält als hauptsächliche Verunreinigung das Anhydrid der Thioessygsäure (CH₃CO)₂S. Dieses bildet mit Metalloxyden, besonders Mn₂O₃, Verbb., die bei der Dest. des Rohprod. ungel zurückbleiben. (A. P. 1 467 074 vom 13/11. 1918, ausg. 4/9. 1923.)

Bhopal Produce Trust Ltd. und William Adolf Fraymouth, Bhopal, Zentralindien, Verfahren zur Gewinnung von Oxalaten aus pflanzlichen Stoffen, dad. gek., daß die Rinde von Terminalia Arjuna oder anderen Bäumen oder pflanzliche Stoffe, die Oxalate enthalten, in fein zerteiltem Zustande u. erforderlichenfalls nach Entfernung der Gerbstoffe oder anderen l. Stoffe, einem Schaumschwimmverf. unterworfen werden, gegebenenfalls nach Zusatz von Alkali u. unter Anwendung schaumbildender oder schaumversteifender Mittel. — Z. B. werden zunächst aus der fein zermahlenen Rinde die l. Stoffe soweit als möglich entfernt. Sind die Rindenteilchen hiernach vollständig durchweicht u. durch Aufquellen umfangreicher geworden als die Oxalatteilchen, so kann der Brei verdickt u. auf einer nassen Mühle vermahlen werden, vorzugsweise bis auf einen solchen Feinheitsgrad, daß der Brei durch ein Sieb von 150 Maschen hindurchgeht. Beim Durchrühren des Breies (mit einem Überschuß an W.) mit Luft oder Gas steigt ein Schaum auf, der reines Oxalat mitnimmt. Setzt man vor oder während des Durchrührens Alkali bis zur schwach alkal. Rk. zu, so wird der Schaum öfters

beständiger, u. durch weiteren Zusatz von sehr kleinen Mengen von schaumerzeugenden Mitteln, wie rohen Holz- oder Holzkohlendestillaten, Kreosot, Terpentinöl, Sesamöl, kann ein noch beständigerer Schaum erhalten werden, der die Gewinnung nahezu des gesamten Oxalats ermöglicht. Nach möglichst vollständiger Entfernung der 1. Stoffe kann der Brei getrocknet u. in einer Trockenmühle gemahlen oder auf andere Weise zerkleinert werden. Er wird dann wieder angefeuchtet u. erneut dem vorstehend beschriebenen Schaumschwimmverf, unterworfen. Die Art der Wrkg, des Alkalis ist nicht genau bekannt; vermutlich bildet es aber mit den in den Rindenteilen ligninoder harzartigen Stoffen eine Seife u. wirkt auf die zurückgebliebenen Spuren von Tannin ein, oder kann auch die Oberflächenoxalatkrystalle anätzen u. sie so veranlassen, sich an den Gasblasen festzusetzen. Wahrscheinlich bildet es auch Seifen mit den bei dem Schaumschwimmverf, benutzten Ölen, Zweckmäßig arbeitet man bei einer Temp. von 30°. Im Gegensatz zu anderen, auf der Benutzung der Schwerkraft beruhenden physikal. Aufbereitungsverff, gründet sich das Schaumschwimmverf, darauf, daß Teilchen von Ca-Oxalat, obgleich 21/2-mal schwerer als die Rindenteilchen, aus der behandelten M. hochgetrieben werden, während die Rindenteilchen im Laufe des Verf. untersinken. Wesentlich ist ferner, daß bei der Vorbereitung des Breies alle gröberen Stoffe durch ein 60-Maschensieb auf feuchtem Wege abgesiebt u. daß alle oder fast alle 1. Stoffe in irgend einer Weise fortgewaschen werden. Selbst die kleinsten Ca-Oxalatteilchen können bei dem Verf. fast vollständig wiedergewonnen werden. (D. R. P. 439 465 Kl. 12 o vom 11/4. 1923, ausg. 11/1. 1927. E. Prior. 23/1. 1923. A. P. 1 577 573 vom 30/11, 1923, ausg. 23/3, 1926. Can. P. 250 290 vom 1/12, 1923, ausg. 2/6. 1925. Dän. P. 34 522 vom 12/11. 1923, ausg. 18/5. 1925. E. Prior. 23/11. 1923. Zus. zu Dän. P. 34521; C. 1926. II. 3399. E. P. 208 684 vom 23/1. 1923, Auszug veröff. 13/2. 1924. Ind. Prior. 21/12. 1922. F. P. 565 071 vom 13/4. 1923, ausg. 18/1. 1924. E. Prior. 23/1. 1923. Holl. P. 15 572 vom 8/11. 1923, ausg. 15/12. 1926. E. Prior, 23/1, 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vormals Roeßler, übert. von: Otto Liebknecht, Frankfurt a. M., Blausäure. (A. P. 1605897 vom 9/8. 1924, ausg. 2/11. 1926. D. Prior. 1/8. 1923. — C. 1925. II. 93.) KÜHLING.

John Collins Clancy, V. St. A., Gewinnung von Kohlenwasserstoffen und Cyaniden, Eine in beliebiger Weise hergestellte Mischung von geschmolzenem Cyanid, zweckmäßig NaCN, fein verteilter Kohle oder kohlenstoffhaltigem Stoff, wie Holzmehl, Torf o. dgl. u. KW-stofföl, wie Petroleum, Teeröl, Schieferöl o. dgl. wird bei geeigneter Temp. u. Druck, z. B. bei Atmosphärendruck u. allmählich bis 700° gesteigerter Temp. zweckmäßig unter Rühren destilliert. Nach Beendigung der Destillation wird Soda zugesetzt u. ein gegebenenfalls NH₃ u. gasförmige KW-stoffe enthaltender Strom von N₂ durch die M. geleitet, wobei das während der Dest. zersetzte Cyanalkali wiederhergestellt u. darüber hinaus neues Cyanalkali gebildet wird. (F. P. 614 500 vom 14/4. 1926, ausg. 15/12. 1926. A. Prior. 18/4. 1925.)

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: Oskar Spengler, Dessau, und Werner Müller, Leipzig), Darstellung von rhodanhaltigen Verbindungen. Zu dem Ref. nach A. P. 1594 697 u. E. P. 240 420; C. 1926. II. 1695 (Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Spengler u. Müller) ist nachzutragen, daß man durch Einw. von SO₂[SCN]₂ auf β-Naphthol in CCl₄ das 1-Rhodan-2-oxynaphthalin, F. 66—69°, in einer Ausbeute von 75°/₀ der Theorie, — sowie aus SO₂[SCN]₂ u. Anilin in Chlf. das 4-Rhodan-1-aminobenzol, aus 30°/₀ig. A. Krystalle, F. 57—58°, erhält. (D. R. P. 439 604 Kl. 12 o vom 25/9. 1924, ausg. 14/1. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Zahn & Co., Berlin, Schwefelkohlenstoff. Von Verunreinigungen freier S wird mit Holzkohle in einer erhitzten Retorte in Berührung gebracht. Aus dem erhaltenen CS₂ wird der darin enthaltene H₂S entfernt. (E. P. 261 990 vom 12/5, 1926, ausg. 23/12, 1926.)

KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Philipp Siedler, Griesheim a. M., und Eugen Schulte, Schwanheim a. M.), Fortlaufende Verarbeitung von rohem Schwefelkohlenstoff auf reinen CS2, S u. hochprozentige H2S-Abgase, 1. dad. gek., daß lediglich die Grundsätze der Rektifikation angewendet werden mit der Maßgabe, daß von zwei gleichartigen, mit Rückflußkühlern versehenen Kolonnen die eine mit dem rohen CS2 berieselt u. deren Blase auf Tempp. oberhalb 1200 gehalten wird, während die andere Kolonne mit dem aus der ersten Kolonne zugeführten, vorgereinigten CS₂ berieselt u. deren Blase auf einer Temp, wenig oberhalb des Kp, des reinen CS₂ gehalten wird. — 2. dad. gek., daß die CS2-Dämpfe aus den Kolonnen nahe dem unteren Ende dieser entnommen u. vor der teilweisen oder vollständigen Verdichtung mindestens bis auf die Höhe des oberen Endes der Kolonne hochgeführt werden. — 3. dad. gek., daß die aus den Rückflußkühlern der beiden Kolonnen entweichenden Abgase gemeinschaftlich einer weiteren Abkühlung unterworfen werden u, der hierdurch gewonnene CS₂ wieder zur Berieselung der ersten Kolonne verwendet wird. — 4, Vorr., gek, durch die Nebeneinanderstellung zweier gleichartiger Kolonnen mit Rückflußkühlern u. zugehörigen Blasen, von denen die letztere gegebenenfalls das untere Ende von der zweiten Kolonne umschließt, ferner durch die Anordnung des Verdichtungskühlers für den reinen CS2 auf der Höhe der Rückflußkühler, sowie eines Tiefkühlers oberhalb der Rückflußkühler. (D. R. P. 439 766 Kl. 12i vom 25/10. 1925, ausg. 17/1. 1927.) KAUSCH.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Max Bockmühl, Höchst a. M., und Adolf Schwarz, Frankfurt a. M., Darstellung von N-methylschwefligsauren Salzen sekundärer, aromatisch-aliphatischer Amine. In Abänderung des E. P. 164 002 läßt man entweder auf sek. aromat.-aliphat. Amine in beliebiger Reihenfolge CH.O u. Disulfite einwirken oder behandelt die Kondensationsprodd, aus primären, aromat. Aminen u. CH2O mit alkylierenden Mitteln u. die so erhaltenen Prodd. mit Disulfiten oder mit CH2O u. Disulfiten. — Man kann auch auf sekundäre, aromat.-aliphat. Amine CH₂Q im Verhältnis von 2 Moll, zu 1 Mol, zur Einw. bringen u, die entstandenen Kondensationsprodd, mit Disulfiten umsetzen, bzw. auf die aus 2 Moll. sek. Amine u. 1 Mol. CH₂O entstandenen Kondensationsprodd, ein weiteres Mol. CH₂O u. 2 Moll. Disulfite einwirken lassen. - Das Verf. bietet den Vorteil, daß die zunächst entstehenden Methylenverbb. abscheidbar sind u. daß es so gelingt, auch von verhältnismäßig unreinen Ausgangsstoffen zu reinen Endprodd. zu gelangen. Zur Herst, des 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon-4-äthylaminomethylschwefligsauren Na gibt man z. B. zu 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-äthylamino-5-pyrazolon 36,6% ig. CH₂O-Lsg., rührt einige Zeit, versetzt mit 40% ig. NaHSO3, rührt 1 Stde. bei ca. 40%, verdampft zur Trockne u. löst das Reaktionsprod, aus wss. Aceton um. - Analog erhält man aus N-Methylp-phenetidin in verd. A. gel., 36,6% ig. CH₂O-Lsg. u. NaHSO₃-Lsg. bei 80% das N-methylp-phenetidinmethylschwefligsaure, Na, sowie aus 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-methylamino-5-pyrazolon, CH2O u. NaHSO3-Lsg. das 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon-4-methylaminomethylschwefligsaure Na, aus 95% ig. A. in W. u. CH3OH ll. in A., wl. krystallin. Pulver. - Die letzterwähnte Verb. kann man auch auf folgende Weise erhalten: Man versetzt eine wss. Lsg. von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon mit CH2O, rührt, gibt Dimethylsulfat u. Na₂CO₃ hinzu, erwärmt auf 40°, neutralisiert, wenn nötig, gibt 40% ig, NaHSO3-Lsg. zu, erhitzt einige Zeit, verdampft zur Trockne u. löst die M. aus A. um, - oder man erhitzt das durch Methylierung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon erhaltene Basengemisch von prim., sek. u. tert. Amin mit der der sek. Base entsprechenden Menge CH2O-Lsg. einige Minuten auf 100°, saugt nach dem Abkühlen das Methylen-bis-1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylamino-5-pyrazolon, aus A. Krystalle, F. 174°, ab u. erhitzt es kurze Zeit mit 38,3°/oig. NaHSO3-Lsg. u. W. auf 80° bis zur Lsg. Nach dem Eindampfen im Vakuum wird mit Bzl. ausgerührt u. der Rückstand aus A. umgel. - oder man erhitzt das Methylenbis-1-phenyl-2,3-dimethyl4-methylamino-5-pyrazolon mit $37,3^{\circ}/_{0}$ ig. $CH_{2}O$ - u. $38,3^{\circ}/_{0}$ ig. NaHSO₃-Lsg. auf 100° bis zur Lsg., dampft im Vakuum ein u. löst den Rückstand aus A. um. — Behandelt man das bei der *Monomethylierung* von p-Phenetidin erhältliche, durch prim. u. tert. Base verunreinigte N-Methyl-p-phenetidin mit der seinem Gehalt entsprechenden Menge $30^{\circ}/_{0}$ ig. CH₂O-Lsg. ($^{1}/_{2}$ Mol.) kurze Zeit bei 100° u. versetzt nach dem Abkühlen mit verd. CH₃CO₂H, so fällt das Methylen-bis-N-methyl-p-phenetidin, aus verd. Aceton Krystalle, F. 52°, aus. Dieses geht beim Erhitzen mit $36^{\circ}/_{0}$ ig. NaHSO₃-Lsg. u. W., während $^{1}/_{4}$ Stde. in das N-methyl-p-phenetidinmethylschwefligsaure Na über. — Zur Herst. der K-, Ca- oder NH_{4} -Salze ersetzt man das Formaldehyddisulfitnatrium durch die entsprechende K-, Ca- bzw. NH_{4} -Verb. (E. P. 243 925 vom 24/1. 1925, ausg. 31/12. 1925. Zus. zu E. P. 164002; C. 1921. IV. 708.)

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., Darstellung von N-methylschwefligsauren Salzen sekundärer, aromatisch-aliphatischer Amine. (Oc. P. 105 086 vom 23/1. 1925, ausg. 27/12. 1926. Zus. zu Oc. P. 93319; C. 1923. IV. 802. — vorst. Ref.) Scho.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: Louis Benda, Mainkur b. Frankfurt a. M., und Otto Sievers, Hohe Tanne b. Hanau a. M.), Darstellung von 4-Amino-3-oxybenzol-1-arsinsäure. (D. R. P. 439 607 Kl. 12 q vom 10/6. 1923, ausg. 15/1. 1927. — C. 1926. II. 1697.)

Schottländer.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: Louis Benda, Mainkur b. Frankfurt a. M.), Darstellung einer Benzoxazolonarsinsäure. (D. R. P. 439 605 Kl. 12 p vom 18/4. 1923, ausg. 13/1. 1927. — C. 1925. II. 616.) Schottl.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: Louis Benda, Mainkur b. Frankfurt a. M., und Otto Sievers, Hohe Tanne b. Hanau a. M.), Darstellung von Benzoxazolon-5-arsinsäure. (D. R. P. 439 606 Kl. 12 p vom 10/6. 1923, ausg. 15/1. 1927. — C. 1926. II. 1696.) SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Herstellung von 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dialdehyd und dessen Halogensubstitutionsprodukten. Man diazotiert 1-Amino-2-aldehydoanthrachinon oder dessen Halogensubstitutionsprodd, u. behandelt die Diazolsgg., zweckmäßig in Abwesenheit überschüssiger Cl-Ionen, bei erhöhter Temp. mit Cu-Halogenüren. — Z. B. wird 1-Amino-2-aldehydoanthrachinon in schwefelsaurer Lsg. diazotiert u. die mit Eiswasser verd. Diazolsg. in eine 90-950 h. Cu₂Cl₂-Lsg. unter Rühren einlaufen gelassen. Der ausgefallene 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dialdehyd wird noch h. abgesaugt, mit h. W. gewaschen u. durch Extraktion mit Aceton oder Umkrystallisieren aus hochsd. Lösungsmm. gereinigt. — Analog gewinnt man aus dem nach dem Verf. des D. R. P. 396509; C. 1924. II. 1408 durch Einw. von NOCI auf 4-Chlor-1-amino-2-methylanthrachinon erhältlichen 4-Chlor-1-azido-2-aldehydoanthrachinon über das aus diesem mit alkal. Na₂S₂O₄-Lsg. entstehende 4-Chlor-1-amino-2aldehydoanthrachinon den 4,4'-Dichlor-1,1'-dianthrachinonyl-2,2'-dialdehyd. (E. P. 253 386 vom 12/8. 1925, ausg. 8/7. 1926. F. P. 601 329 vom 27/7. 1925, ausg. 27/2. 1926. D. Prior. 20/8. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von Naphthooxythiophenen. (D. R. P. 439 290 Kl. 12 o vom 23/5. 1923, ausg. 8/1. 1927. Schwz. Priorr. 1/12. 1922, 5/2. u. 17/2. 1923. — C. 1924. II. 1406 [A. P. 1 492 054 usw.].)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., und Karl Friedrich Schmidt, Heidelberg, Darstellung von Aminen, deren Substitutionsprodukten, von Nitrilen und Tetrazolen. Zu dem Ref. nach A. P. 1599493; C. 1926. II. 2850 ist nachzutragen, daß man auch bei dem Verf. nach A. P. 1564631; C. 1926. I. 2511 [SCHMIDT] die als Kondensationsmittel dienenden konz. Mineralsäuren durch andere saure Katalysatoren, wie HCl-Gas, P₂O₅, ZnCl₂, FeCl₃, PCl₅, PCl₃, POCl₃, AlCl₃, SnCl₂, SnCl₄, K₂SnCl₆, SbCl₃, SbCl₅, SO₃H·CH₂·CO₂H u. Äthylschwefelsäure, ersetzen kann. — Beispiele sind angegeben für die Herst. von: Anilin aus N₃H u. Bzl. in Ggw. von AlCl₃, — sowie von: Benzo-

nitril aus Benzaldehyd u. in Bzl. gl. N₃H in Ggw. von HCl-Gas. (E. P. 250 897 vom 23/9. 1925, ausg. 23/6. 1926. Prior. 14/4. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Knoll & Co., Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., und Karl Friedrich Schmidt, Heidelberg, Herstellung von Tetrazolen. (D. R. P. 439 041 Kl. 12p vom 3/1. 1924, ausg. 5/1. 1927. Zus. zu D. R. P. 427858; C. 1926. I. 3627. — C. 1926. II. 2850.)

Walter Straub, München, Verfahren zur Gewinnung der Gesamtalkaloide aus Mutterkorn, dad. gek., daß man die Droge mit 45—60% jg. Acetonlsg. behandelt u. das in Lsg. befindliche Alkaloid durch Entfernung eines Teils des Acetons in üblicher Weise zur Ausscheidung bringt. — Man erhält so unmittelbar ein nahezu fettfreies, das gesamte wirksame Alkaloid frei von Aminobasen enthaltendes Präparat. Die Innehaltung der angegebenen Konz. des Acetons ist wesentlich, da andernfalls neben den Alkaloiden Fette in das Präparat gelangen, bzw. bei verdünnteren Acetonlsgg., die völlige Extraktion des Alkaloids nicht gelingt. Z. B. wird Mutterkorn mit einer Mischung von gleichen Gewichtsmengen W. u. Aceton mehrere Stdn. bei 150 geschüttelt, filtriert u. das Filtrat im Vakuum möglichst vom Aceton befreit, wobei sich das Alkaloid in amorpher Form ausscheidet. Durch Umlösen mit reinem Aceton kann das abfiltrierte Prod. noch weiter gereinigt werden. (D. R. P. 439 042 Kl. 12p vom 1/2. 1925, ausg. 31/12. 1926.)

Chemische Technologie der organischen Verbindungen. Lehrbuch. Hrsg. von Reginald Oliver Herzog. 2., neu bearb. Aufl. Heidelberg: C. Winter 1927. (XII, 998 S.) gr. 8°. M. 66; geb. M. 70.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

W. Kind und H. Korte, Über den Chlorverbrauch beim Bleichen. Bleichverss. mit verschiedenen Leinen- u. Baumwollgarnen sind beschrieben u. durch Kurven erläutert. Die Vorbehandlung ist für den Verbrauch an Cl₂ wichtig. (Melliands Textilber. 7. 1027—31. 1926.)

Alfred Grünert, Die Kaltbleiche (System Mohr). Über den Wert der Kaltbleiche wurde eine Umfrage in der Praxis angestellt, deren Ergebnis mitgeteilt wird. Die Bleiche wurde günstig beurteilt. (Melliands Textilber. 8. 50—51.) SÜVERN.

Eduard von Drathen, Natriumperborat als Antichlor. NaBO₃ u. NaOCl setzen sich restlos um in NaCl, NaBO₂ u. O₂. Bei Überschuß an NaBO₃ wird sämtliches NaOCl zersetzt u. überschüssiges NaBO₃ bleibt erhalten. Beide Komponenten zersetzen sich mit großer Geschwindigkeit, das Höchstmaß der Geschwindigkeit ist bereits bei 10° eingetreten u. kann nicht mehr gesteigert werden bis zu der Zersetzungstemp. des NaBO₃, die in wss. Lsg. bei 45° liegt. Prakt. vernichtet man das Cl₂ bei 10—20°. (Melliands Textilber. 8. 73—74.)

O. Piéquet, Die Polierappreturen. Es wird die Zus. von Imprägnierungsmassen zur Herst. von Poliertüchern besprochen. (Rev. gén. Teinture Impression Blanchiment Apprét. 4. 1465—66. 1926.)
BRAUNS.

Saul Robinson, Schnelle Identifizierung von Farbflotten. Vf. untersucht eine Reihe bekannter Farbstoffe auf ihre Rk. mit konz. u. verd. H₂SO₄, konz. u. verd. HCl, Alkali, alkoh. KOH u. durch Sublimation, um an Hand der erhaltenen Resultate (vgl. Tabelle im Original) Farbflotten zu identifizieren. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 816—17. 1926.)

A. J. Hall, Benetzungsmittel in der Bleicherei und Färberei. Vf. bespricht den Zweck u. die Wirkungsweise der Benetzungsmittel u. die Prüfungsergebnisse von KIND u. AUERBACH (Monatsschr. f. Textilind. 7. 775; C. 1926. II. 2349). (Chem. Age 16. Dyestuffs Monthly Suppl. 2—4.)

Brauns.

B. L. Hathorne, Das Färben von Kleidungsstücken. Es werden die Mißstände,

IX. 1.

die durch Verschiedenheit der Fasern in den Kleidungsstücken verursacht werden, der Einfluß des Sonnenlichts, das Abziehen gefärbter Waren mit Hydrosulfit oder Sulfoxalat, die Art der anzuwendenden Farbstoffe, die Vorbereitung der Stücke, der Färbeprozeß u. die Beseitigung von Flecken besprochen. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 813—14. 1926. Laconia, N. H.)

Maria Scholz, Das Scholzsche Färbeverfahren. Das Verf., bei welchem der Farbstoff durch ein heißes Ölbad fixiert wird, ist beschrieben. (Melliands Textilber. 8. 75—76.)

SÜVERN.

- H. Lint, Naphthol AS auf Seide. Als Mittel, die Seide gegen die schädlichen Wrkgg. der Lauge zu schützen, bewährte sich Protektol, besonders Protektol I Pulver doppelt als Zusatz zu den Grundierungsbädern. Protektol bewirkt außerdem ein gleichmäßigeres Aufziehen der Naphthole. Die durch Kupplung der Seide mit den Diazobasen auftretenden Färbungen bilden sich auch beim Einbringen der naphtholierten Seide in die Entwicklungsbäder u. verändern die Farbtöne stark nach Gelb bis Braun. Die Seide wird von den Diazolsgg. weniger angefärbt, wenn man die Entwicklungsbäder stärker sauer hält als es z. B. bei Färbungen auf Kunstseide nach dem gleichen Verf. notwendig ist. Für das Färben entbasteter, nicht erschwerter Seide oder Chappe werden genaue Vorschriften mitgeteilt. (Melliands Textilber. 8. 67—69. Offenbach a. M.)
- C. A. Klein, Über die Wichtigkeit der physikalischen Eigenschaften fester Farbbestandteile. Vf. betont die Wichtigkeit möglichst genauer Kenntnisse über Größe, Gestalt u. Oberfläche der Pigmentteilchen, denn davon sind die wichtigsten Eigg. einer Anstrichfarbe, wie Ausgiebigkeit, Deckvermögen, Suspensionsvermögen innerhalb des Bindemittels, Verteilungsgrad, Benetzung, Ölabsorption, Viscosität u. a. abhängig. (Farbe u. Lack 1926. 569.)
- A. V. Blom, Zur Frage der Normung von Bleifarben. Es wird an 3 Mikroaufnahmen von Farbfilmen gezeigt, wie sich Mennige verschiedener Herst. bei der Bldg. von Bleiseifen im trocknenden Film verschieden verhält. Bei einer Normierung von Bleifarben müssen also die morphologisch-strukturellen Verhältnisse berücksichtigt werden. Die Normierung angeriebener Farben wird noch durch die verschiedene Zusammensetzung des Leinöls erschwert, da von ihr die Haltbarkeit des Anstrichs abhängig ist, denn das Hydratationsvermögen einer Bleiseife steigt mit zunehmendem Mol.-Gew. des Säureradikals. (Farbe u. Lack 1927. 39—40.)

 BRAUNS.
- K. A. Bidens, Zukunft in Buntfarbenherstellung. Vf. wendet sich gegen die Maßnahmen der I. G. Farbenindustrie beim Verkauf von Lacklösungsmm. u. Teerfarbstoffen. (Farbe u. Lack 1927. 42.)

 BRAUNS.
- R. O. Rasser, Der Speckstein als Farbstreckmittel. Die physikal. u. chem. Eigenschaften des Speksteins, seine Verwendung als Farbenstreckmittel, zur Herst. von Ultramarinfarben u. Poliermitteln u. andere Verwendungsarten werden beschrieben. (Kunststoffe 17. 2—4.)
- S. P. Schotz, Das Vermahlen von Farben und Pigmenten. Da die Feinheit der Farbstoffteilchen für die Gebrauchsfähigkeit der künstlichen u. natürlichen Farben in der Malerei von allergrößter Bedeutung ist, hat man verschiedene Mahleinrichtungen konstruiert, die eingehend beschrieben werden. Besonders empfehlenswert erscheint auch das kolloidale Mahlverf. (Ind. Chemist and Chem. Manufacturer 2. 535—39. 1926.)
- —, Neue Cadmiumfarben. Vielversprechende Farbstoffe. Referat über einen Vortrag WARDS: Cd-Lithopone u. Cd-Ba-Sulfoselenid-Lithopone, ihre Eigenschaften u. Anwendung als Druckfarben. (Chem. Trade Journ. 80. 59—60.)

 JUNG.
- H. E. F. Pracy, Herstellung von Direktliefschwarz E. Übersicht der Herst. des Farbstoffs u. der dazu nötigen Zwischenprodd. (Benzidin, Anilin, H-Säure, m-Phenylendiamin). (Chem. Trade Journ. 79, 732—35, 1926.)

- F. Mayer, Die Indanthrenfarbstoffe. Vf. bespricht die einzelnen Gruppen der Indanthrenfarbstoffe. Neuere noch unveröffentlichte Arbeiten des Vf. haben gezeigt, daß die Verwendung von Säureresten mit Pyridin- u. Chinolinringen keine wesentlichen Verbesserungen gegenüber den bekannten Farbstoffen bringt. (Chem.-Ztg. 50. 1008—10. 1926. Frankfurt a. M.)

 BRAUNS.
- R. Otto, Über den Indanthrenreservepappdruck und was man dabei beobachten kann. Die in dem Reservepappdruck verwendeten Metallsalze können mit H₂S Braunfärbungen der Weißen ergeben. Wenn sich auch dieser Übelstand durch Oxydation der Sulfide zu Sulfaten beheben läßt, kann er doch ganz vermieden werden, wenn man zum Ansäuern der gefärbten Ware statt H₂SO₄ HCl verwendet, wobei sich PbCl₂ bildet, welches leichter l. ist als PbSO₄. Beim kontinuierlichen Färben auf der Glykose-Hydrosulfitküpe, bei dem die Ware nur 30—40 Sekunden im Färbbade bleibt, wird wesentlich weniger Pb fixiert als beim Färben auf der Tauchküpe. (Melliands Textilber. 7. 1034. 1926.)
- J. H. Frydlender, Lackfarben aus Nitrocellulose. (Vgl. S. 1074.) Vf. bespricht die Entw. der Nitrocelluloselackindustrie in Amerika u. anderen Ländern, die App. zur Herst. von Nitrocelluloselackfarben, ihre Zus. u. Eigenschaften, Mißstände u. Fehler bei streichfertigen Farben u. deren Beseitigung, die Art der Anwendung von diesen Farben, Lösungsmm. für Nitrocellulose u. kombinierte Nitrocellulose- u. Öllacke. (Rev. des produits chim. 29. 807—13. 1926.)

 BRAUNS.
- E. O. Rasser, Peramylalkohol und Peralcol. Die Eigenschaften u. Verwendung von Peramylalkohol an Stelle des Amylalkohols in der Lack- u. Farbenindustrie u. die des Peralcol als Emulsionsvermittler zur Herst. sogenannter Lösungsmittelseifen werden geschildert. (Kunststoffe 17. 6—7.)

 Brauns.

Paul Nettmann, Die Grundlagen des mechanischen Anstrich- (Farbspritz-) Verfahrens. Es wird der Mechanismus der Anstrichaufbringung nach dem Farbspritzverf. besprochen. (Farben-Ztg. 32. 904—06. Köln.)

BRAUNS.

Atiya Begum, Die alte Kunst des Malens, Färbens und Druckens. Vf. schildert die Entw. der Mal- u. Färbekunst in Indien, die Motive jener Zeit, die damals gebrauchten natürlichen Farbstoffe, die verschiedenen Färbemethoden u. einige Einzelheiten, wie die Vorbereitung des zu färbenden Stücks, das Glätten, Bedrucken u. Schwarzfärben. (Indian Textil Journ. 37. 96—97. 1926.)

BRAUNS.

A. P. Laurie, Über die Änderung des Brechungsvermögens von Leinöl beim Trocknen. Die Änderung des Farbtones an Ölbildern bei an sich lichtechten Farben erfolgt einmal durch Vergilben des Bindemittels, dann aber auch durch Verminderung des Unterschiedes der Brechungsexponenten von Bindemittel u. Pigment. Vf. beobachtet an Filmen aus raffiniertem Leinöl ein Ansteigen des Brechungsvermögens von 1,480 auf 1,50 innerhalb von 250 Tagen. (Farbe u. Lack 1926: 572.) Ander Schaffner.

Georg Jordan, Lichtechte Fassadenfarben im Gegensatz zu lichtechten Mineralanstrichfarben. Vf. bespricht den Unterschied zwischen den sogenannten lichtechten Fassadenfarben u. den lichtechten, wetterfesten Mineralanstrichfarben. (Farbe u. Lack 1926. 573. Weißenburg i. B.)

Wilhelm Adolphi, Über Anstrichfarben. Prüfung des Aufsaugvermögens, der Deckkraft u. der Verschnittmittel wichtig. Schiffsfarben sind etwas eingehender betrachtet. (Seifensieder-Ztg. 54. 12. 32.)

F. Kieser, Annaberg, Erzgebirge, Deutschland, Bleichen: Die Bleichfl. wird durch eine Verteilungsvorr, auf das in einem Behälter befindliche Bleichgut verteilt, bis das Bleichgut gerade mit Fl. gesätt. ist; man läßt immer nur soviel Fl. zulaufen, als von dem Boden des Behälters abgelassen wird. (E. P. 258 448 vom 24/11. 1925, ausg. 14/10. 1926.)

12 10, 1925, ameg. 4.5, 1926.)

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., Bleichen. Man bleicht mit Lsgg. von Hypochloriten, denen Ni oder seine Oxyde oder Salze als Katalysator zugesetzt sind, an Stelle des Ni kann man auch andere in Ätzalkalien l. Oxyde bildende Metalle, wie Cu, Co, verwenden; beim Bleichen von Cellulose hängt man entweder Ni-Platten in die Hypochloritlsg., oder setzt der Lsg. Ni-Salze zu. Die Wrkg. des Bleichens wird durch Zusatz von Hydroxylionen erhöht. Das schwarze Nickeloxyd wird aus dem Bleichgut durch Behandeln mit Säuren entfernt. (E. P. 260 190 vom 22/6. 1926, ausg. 18/11. 1926.)

A. Rechberg G. m. b. H. und Georg Braun G. m. b. H., Deutschland, Entfetten von Faserstoffen. Als Lösungsm. verwendet man Methylenchlorid. (F. P. 611 976 vom 1/3. 1926, ausg. 14/10. 1926. D. Prior. 18/3. 1925.)

FRANZ.

Teinturerie De La Rize, Rhône, Frankreich, Schlichte für Faserstoffe. Man vermischt Ricinusöl mit Leinöl u. Mn-Acetat oder -Resinat u. erwärmt auf 100—105° unter Durchleiten von Luft. Mit dem so erhaltenen-Öl imprägniert man das Gewebe im Vakuum oder unter Zusatz von CCl₄; um eine Oxydation des Öles auf dem Garn zu verhüten, tränkt man das Garn mit einer verd. alkoh. Lsg. von Hydrochinon oder einem anderen ähnlich wirkenden Stoff. (F. P. 607 223 vom 1/12. 1925, ausg. 28/8. 1926.)

Société d'Exploitation des Procédés Escaich, Seine, Frankreich, Färbeverfahren. Das Verf. des Hauptpatentes wird bei einer 80—85° nicht übersteigenden Temp. ausgeführt. (F. P. 30 670 vom 14/3. 1925, ausg. 21/8. 1926. Zus. zu F. P. 576 062; C. 1925. I. 1655.)

Société d'Exploitation des Procédés Escaich, Seine, Frankreich, Färbeverfahren. Beim Färben der Faser in Ggw. von Metallverbb. u. salpetriger Säure, die in dem Färbebade selbst erzeugt wird, kann man die Farbtöne durch Änderung der Säuremengen oder durch Anwendung verschiedener organ. oder anorgan. Säuren ändern. (F. P. 609 325 vom 21/4. 1925, ausg. 12/8. 1926.)

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: Arthur Zitscher, Offenbach a. M., Färbepräparat zur Erzeugung von Azofarbstoffen. (A. P. 1 608 284 vom 2/6. 1924, ausg. 23/11. 1926. D. Prior. 11/6. 1923. — C. 1924. II. 2790 [E. P. 217594].)

G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., Färben und Bedrucken von Celluloseestern.
 (D. R. P. 436 818 Kl. 8m vom 7/3. 1925, ausg. 11/11. 1925. Zus. zu D. R. P. 420017; C. 1926. I. 1045. — C. 1927. I. 362 [F. 610539].)

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: Richard Metzger, Heidelberg, Färben und Bedrucken von Celluloseestern. (A. P. 1 602 695 vom 4/3. 1926, ausg. 12/10. 1926. D. Prior. 6/3. 1925. — C. 1927. I. 362 [F. P. 610539].) FRANZ.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, übert. von: Giovanni Tagliani, Basel, Schweiz, Unempfänglichmachen von Cellulosefaser für substantive Farbstoffe. Mercerisierte Baumwolle, Kupferoxydammoniakseide, Viscoseseide usw. werden mit Alkalien u. dann mit Esterifizierungsmitteln behandelt. (Can. P. 262 403 vom 6/10. 1925, ausg. 6/7. 1926.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zum Durchfärben von Garnen oder Geweben aus pflanzlicher Faser mit Küpenfarbstoffen. Man färbt in geschlossenen App. mit umlaufender Flotte unter einem Druck von 2—3 at, der durch Gase, wie CO₂ oder N₂ erzeugt werden kann. (F. P. 604 448 vom 12/10. 1925, ausg. 4/5. 1926.)

Roger Pierre Freyssingeas, Robert Émile Edmond Weill und Marcel Henri Drège Seine, Frankreich, Färben von Seide, Kunstseide aus Viscose, Celluloseacetat. Man vermischt eine Lsg. von 13,5 g Octonitrocellulose in einem Gemisch von 67 ccm A. von 95% u. 67 ccm Ä. mit der Lsg. einer Mischung von 54 ccm eines pflanzlichen Öles, Farbstoff u. 10 ccm Paraffinöl, hierzu gibt man ein Gemisch von gleichen Teilen A. ur

Ä., bis die gewünschte Dünnflüssigkeit erreicht ist. (F. P. 606 487 vom 18/11. 1925, ausg. 14/6. 1926.)

Heinrich Perl, Deutschland, Färben von Leder. Das angefeuchtete Leder wird mit einem Stift eingerieben, der aus farbstarken Farbstoffen, wie Eosin, Fuchsin oder ähnlichen Farbstoffen, erforderlichenfalls unter Zusatz eines Bindemittels, wie Ton, Gips, Kolophonium usw. durch Pressen hergestellt sein kann. Die Farbstifte eignen sich auch zur Erzeugung von Mustern auf Geweben. (F. P. 603 263 vom 27/6. 1925, ausg. 12/4. 1926.)

Morris Charles Lamb, Bermondsey, London, Färben von Leder. Das Leder wird vor, während oder nach dem Färben mit einer Lsg. oder Emulsion von hydrierten Naphthalinen, wie Tetrahydronaphthalin, mit oder ohne Zusatz von Halogenkohlenwasserstoffen behandelt; das hydrierte Naphthalin kann mit Hilfe von Na-, K- oder NH₄-Ricinoleat, Seifen der hydrierten Phenole oder Kresole, sulfonierten oder wasserlöslichen pflanzlichen, tierischen oder mineralischen Ölen oder Salzen aromat. Sulfooder Carbonsäuren emulgiert werden. Ein mit einem pflanzlichen Gerbstoff gegerbtes Leder wird gründlich genetzt, hierauf mit einer Emulsion von Tetrahydronaphthalin behandelt u. dann der Farbstoff zugesetzt; das Färben kann auch in einem besonderen Bade erfolgen. Ein genetztes u. gefärbtes Leder wird mit einer Emulsion von Öl u. Tetrahydronaphthalin mit oder ohne Zusatz von Trichloräthylen oder Trichloräthan behandelt. (E. P. 255 555 vom 27/4. 1925, ausg. 19/8. 1926.)

George K. Hale Mfg. Co., übert. von: Elmer C. Bertolet, Philadelphia, Pennsylvania, Färben von Knochen. Man vermischt öl- oder spritlösliche Farbstoffe mit geschmolzenem Fett, Fettsäuren, Petroleumdestillaten u. Steinkohlenteerdestillaten, zum Färben werden die Knochen längere Zeit in dieser Mischung erwärmt. (A. P. 1594 490 vom 23/4. 1925, ausg. 3/8. 1926.)

Ernst Ambühl, Grafenort, Unterwalden, Schweiz, Verfahren zum vollständigen Durchfärben von Holz, bei dem eine Farbfl. unter Verwendung eines höheren Druckes u. von Kochtemp. zur Anwendung kommt, 1. dad. gek., daß man das durchzufärbende Holz in einen Druckkessel einbringt, sodann Farbfl. einfüllt, bis die ganze Holzmasse von der Farbfl. bedeckt ist, wonach man den Kessel unter Druck setzt, bis die Farbfl. bis zum Herzholz u. den Jahresringen durchgedrungen ist, hierauf den Druck abläßt, sodann den Kessel so lange beheizt, wobei Sorge getragen wird, daß das Holz unter der Fl. verbleibt, bis das Herzholz u. die Jahresringe weich geworden sind, wobei gleichzeitig der Druck im Druckkessel stark steigt, so daß die Farbfl, in das Herzholz u. in die Jahresringe hineindringt, um schließlich nach einiger Zeit das Heizen einzustellen u. den Kesselinhalt erkalten zu lassen. - 2. dad. gek., daß man nach dem Erkalten den Kesselinhalt nochmals unter einen hohen Druck bringt u. mehrere Stdn. unter diesem Druck hält. - 3. dad. gek., daß man die Farbfl. vor u. nach dem Beheizen des Kessels durch Überdruck in die Holzmasse hineinpreßt. — 4. dad. gek., daß man die Farbfl. vor u. nach dem Beheizen des Kessels unter der Einw. eines Vakuums in die Holzmasse hineinsaugt. — 5. dad. gek., daß man das Holz im Druckkessel sd. — 6. dad. gek., daß man das Holz im Druckkessel während des Beheizens desselben dämpft. - Z. B. wird in Bretter geschnittenes Holz feucht oder ofengetrocknet in einen Druckkessel gebracht. Hierauf füllt man den Druckkessel mit der gewünschten Farbfl. wozu man im W. aufgel, Anilinfarben oder in A. u. Glycerin l. Farben verwenden kann, wobei allderdings die beiden letzten nicht lichtbeständig u. außerdem teuer sind. Die Farbfl. ist je nach dem gewünschten Farbton schwächer oder stärker; um gewisse Farbtöne oder chem. Veränderungen hervorzurufen, können der Farbfl. kleine Mengen Basen oder Säuren oder andere Chemikalien beigefügt werden. Der gut verschlossene Druckkessel wird dann unter 30-40 at Druck gesetzt, wobei die Farbfl. zwar in die Holzmasse hineingetrieben wird, das Herzholz u. die Jahresringe aber ungefärbt bleiben. Zu ihrer Durchfärbung wird nach ca. 5 Stdn. der Druck durch teilweises Ablassen

der Farbfl. auf ca. 5 at vermindert. Nach Verschluß der Ablaßöffnung des Druckkessels wird dieser beheizt, bis die Fl. sd., wobei Herzholz u. Jahresringe weich werden u. der Druck im Kessel wieder auf 20,30 oder 40 at steigt. Nach 2 Stdn. läßt man den Kessel mit Inhalt erkalten. Der Kessel wird dann wieder unter einen Druck von 30—40 at gesetzt u. das Holz noch 6—12 Stdn. unter diesem Druck belassen. Schließlich wird der Druck langsam verringert, das vollständig durchgefärbte Holz zum Abfließen der Farbfl. luftig aufgeschichtet u. nach einigen Tagen in der Trockenanlage getrocknet. Zwecks Erzielung heller Farben wird der Holzinhalt im Druckkessel gesotten, zur Dunkelfärbung wird es zweckmäßig gedämpft, da die Dämpfung eine Bräunung des Holzes bewirkt. Das durchgefärbte Holz ist fast völlig geruchlos, was für seine Verwendung in Wohnräumen für die Möbelindustrie u. für Parkettböden einen Vorteil bedeutet. (D. R. P. 439 226 Kl. 38 h vom 4/2. 1925, ausg. 8/1. 1927. Schwz. Prior. 26/9. 1924.)

Curt Mittelbach, Kötzschenbroda, Harzpulver für Plüttmusterdrucke, dad. gek., daß das Harzpulverkorn durch Bestäubung eine äußerlich aufliegende, festhaftende Anfärbung durch Hand oder auch durch mechan. Vorr. mit oder ohne Wärme trägt. (D. R. P. 439 116 Kl. 15k vom 9/10. 1925, ausg. 4/1. 1927.)

FRANZ.

G. Seiler, Paris, *Pelzwerk*. Man färbt Schaffelle mit der Wolle, behandelt mit verd. H₂SO₄ u. klopft u. kämmt in feuchtem Zustande, nach dem Trocknen wird h. gebügelt. (E. P. 257 186 vom 19/3. 1926, ausg. 16/9. 1926.) FRANZ.

K. Jeute, Leipzig-Lindenau, Bedrucken von Pelzen und Leder. Man erzeugt auf Pelzen durch Bedrucken oder mit Hilfe von Schablonen Muster; die Pelze können vorher gefärbt, geschoren usw. werden. (E. P. 251 494 vom 5/8. 1925, ausg. 27/5. 1926.)

G. Greiner & Co., London, und Bayerische Celluloid Warenfabrik vorm. A.Wacker Akt.-Ges., Nürnberg, Bedrucken und Verzieren von Celluloid. Celluloidschichten werden bedruckt, mit Verzierungen versehen oder gefärbt u. vor dem Pressen usw. mit einem polierfähigen, durchsichtigen Lack, vorzugsweise mit einem Celluloidlack, überzogen. (E. P. 258 138 vom 22/12. 1925, ausg. 7/10. 1926.)

Camille Dreyfus, London, England, Verzieren von Geweben. Gewebe, die beim Erwärmen plast. werdende Fasern aus Cellulosederivv. enthalten, werden erwärmt u. einem örtlichen Druck ausgesetzt, hierbei erweichen oder schmelzen die Fäden u. es entstehen durchscheinende Muster; zur Erzeugung der Muster kann man mit Muster versehene geheizte Walzen verwenden; man benutzt Gewebe, die aus Celluloseacetat oder anderen Celluloseestern, Benzyl- oder Alkylcellulosen für sich oder in Mischung mit natürlicher Seide, Baumwolle, Leinen, Cellulosekunstseide, Wolle usw. bestehen. Die Gewebe können vor der Behandlung mit den h. Walzen mit Lsgg. von Plastizierungsmitteln, wie Phthalsäurediäthylester, Monomethylxylolsulfonamid usw., besprüht werden. Man kann auch Celluloseacetatseide verwenden, die die Plastizierungsmittel vom Spinnprozeß her enthalten. (E. P. 254 354 vom 6/2. 1925, ausg. 29/7. 1926. F. P. 609 483 vom 18/1. 1926, ausg. 16/8. 1926. E. Prior. 6/2. 1925.)

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel, Schweiz, Herstellung einer Druckmasse für die Zeugdruckerei mit Walzen. Man setzt den Druckfarben ein indifferentes, hochviscoses Öl, z. B. Mineral- oder Teeröl zu, zur Erhöhung der Wrkg. kann man den Druckfarben noch andere, die Viscosität erhöhende indifferente organ. Stoffe zusetzen, wie Paraffin, Wachs, die man der Druckfarbe in gel. Zustande zusetzen kann, als Lösungsm. verwendet man KW-stoffe, Schwerbenzol, das gleichzeitig die Schaumbldg. verhindert; sauren Druckfarben, die bas. Farbstoffe mit Stärkeverdickungen enthalten, setzt man außer den hochviscosen, indifferenten Ölen noch hochmolekulare Fettsäuren, wie Ricinusölsäure, zu. Bei Anwendung dieser Druckfarben beim Druck mit tiefgravierten Walzen vermeidet man die Bldg, von Schrammen, Rissen auf den Druckwalzen, ferner

wird durch den Zusatz der genannten Stoffe die Viscosität u. Geschmeidigkeit der Druckfarbe verbessert. (Schwz. P. 115 536 vom 25/9. 1925, ausg. 1/7. 1926.) Franz.

- I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Erzeugung von Azofarbstoffen und Küpenfarbstoffen auf der Faser. Man tränkt Baumwolle mit einem Gemisch aus einer Azofarbstoffkupplungskomponente u. einem in der üblichen Weise in die l. Form übergeführten Küpenfarbstoff u. oxydiert dann gleichzeitig den Küpenfarbstoff mit dem Entwickeln des Azofarbstoffs durch eine Diazolsg. Als Azofarbstoffkomponente kann man Naphthole, Acylaminonaphthole, wie Benzoylaminonaphthole, Harnstoffe der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure, Derivy. der 1-Naphthol-4-carbonsäure, 2,3-Oxynaphthoesäurearylide, Pyrazolone, Derivv. von β -Ketonaldehyden, wie Acylessigsäurearylide u. die Monooder Diacylessigsäurearylide verwenden. Grüne Färbungen erhält man dadurch, daß man Baumwolle mit Diacetoacetyl-o-tolidin u. Leuko-4,4'-dioxyindanthron tränkt u. dann mit einer essigsauren Lsg., von diazotiertem o-Chloranilin oder 2,5-Dichloranilin entwickelt; imprägniert man die Baumwolle mit 2,3-Oxynaphthoylaminohydrochinondimethyläther u. Leukotrichlorindanthron u. entwickelt mit diazotiertem 2,5-Dichloranilin, so erhält man braune Färbungen. Man tränkt Baumwolle oder Kunstseide mit 2,3-Oxynaphthoesäure-m-nitranilid u. Leukosuccinyldiaminoanthrarufin u. entwickelt mit diazotiertem 4-Nitro-2-anisidin, es entstehen blaustichigrote Färbungen; die Baumwolle wird stets zuerst in die Lsg. der Azofarbstoffkupplungskomponente eingebracht, dann der reduzierte Küpenfarbstoff zugesetzt, geschleudert u. schließlich mit der Diazolsg. entwickelt. (E. P. 252 384 vom 20/5. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 20/5. 1925.) FRANZ.
- I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Herstellung von Nitrofarbstoffen. Man kondensiert ein 1,3-Dihalogen-4,6-dinitrobenzol oder seine Substitutionsprodd. mit 2 Moll. einer 4-Aminodiphenylaminsulfonsäure, zweckmäßig in Ggw. eines Katalysators, wie Kupferverbb. u. geringen Mengen eines organ. Lösungsm., wie A. Man kondensiert z. B. 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol mit 4'-Nitro-4-aminodiphenylamin-2'-sulfosäure, 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure oder 4'-Methyl-4-aminodiphenylamin-2-sulfosäure in Ggw. von A.; oder 2,6-Dichlor-3,5-dinitrotoluol mit 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure in Ggw. von CuSO₄. Die Farbstoffe färben Wolle in licht- u. walkechten grünstichiggelben bis braunroten Tönen. (E. P. 252 390 vom 21/5. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 22/5. 1925.)
- I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: Walther Duisberg, Leverkusen, Winfrid Hentrich, Johann Huismann und Ludwig Zeh, Wiesdorf), Darstellung von Azofarbstoffen. (D. R. P. 437 071 Kl. 22a vom 18/6. 1924, ausg. 15/11. 1926. C. 1927. I. 365 [E. P. 253457].)

British Dyestuffs Corp., Ltd., und K. H. Saunders, Manchester, Triarylmethanazofarbstoffe und Zwischenprodukte. Man kondensiert Tetralkyldiaminobenzhydrole mit den nach E. P. 245 865 darstellbaren Aminosulfonen. Das durch Kondensation von 5-Sulfino-o-cresotinsäure mit 4-Chlor-3-nitrobenzolsulfosäure erhältliche Aminosulfon wird mit Tetramethyldiaminobenzhydrol in Schwefelsäuremonohydrat kondensiert; durch Diazotieren des so erhaltenen Aminotriarylmethans u. Kuppeln mit Oxy-, Aminoder Aminooxyverbb. entstehen Azofarbstoffe, die die tier. Faser in gelben bis roten Tönen färben, die Färbungen können nachchromiert werden; 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon liefert einen Farbstoff, der Wolle gelb, beim Nachchromieren gelbstichig grün färbt; mit β -Naphthol entsteht ein orangefärbender Farbstoff, die nachchromierten Färbungen sind braun; durch Vereinigen mit Äthyl- β -naphthylamin erhält man einen rot färbenden Farbstoff, dessen Färbungen durch Nachchromieren in Violett übergehen. (E. P. 256 775 vom 4/8. 1925, ausg. 9/9. 1926.)

British Dyestuffs Corp. Ltd., Manchester, William Henry Perkin, Oxford, und Cecil Hollins, Manchester, England, Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen zum Färben von Celluloseacetatseide. Man kondensiert eine primäre Aminogruppe enthaltende Anthrachinonderivv. mit einem reaktionsfähigen Anthrachinonderiv., insbesondere α-Aminoanthrachinon, α-Diaminoanthrachinon, Diaminoanthrarufin, Diaminochrysazin, in Ggw. von CaCl, oder Jod; die erhaltenen Kondensationsprodd. sind wahrschein-

lich Anthrachinonyliminoanthrone. Aus gleichen Moll. 1-Aminoanthrachinon, 1,4-Diaminoanthrachinon und CaCl₂ bei 200—250° erhält man ein Prod. nebensteh. Formeln, das Celluloseacetatseide direkt karminrot, aus der Küpe braunorange färbt, das Prod. aus 1-Aminoanthrachinon u. 1,5-Diaminoanthrachinon u. 1,5-Diaminoanthra-

chinon färbt braunorange, das aus 1-Aminoanthrachinon u. 1,8-Diaminoanthrachinon lebhaft ziegelrot, das aus 1-Aminoanthrachinon u. Diaminoanthrarufin lebhaft goldbraun, aus 2-Aminoanthrachinon u. Diaminochrysazin mausgrau. (E. P. 257 353 vom 4/6-1925, ausg. 23/9. 1926.)

British Alizarine Co., Ltd., Manchester, und Charles Mordaunt Barnard, Clayton, Lancaster, Herstellung von Farbstoffen zum Färben von Celluloseacetatseide. Man kondensiert Aminoanthrachinone oder Aminobenzanthrone mit Citronensäure; man erhitzt die beiden Stoffe zusammen ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels, bis ein in Soda l. Prod. entstanden ist. Beim Erhitzen von 1,4-Diaminoanthrachinon mit Citronensäure auf 150° erhält man einen Farbstoff, der Celluloseacetatseide aus schwach saurem Bade violett färbt; mit 2-Aminoanthrachinon erhält man einen gelb, mit 1,8-Diaminoanthrachinon einen lachsrot färbenden Farbstoff. (E. P. 258 960 vom 4/7. 1925, ausg. 28/10. 1926.)

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Schwefelhaltige Küpenfarbstoffe aus Chinonaryliden. Man behandelt 2,5-Diarylidobenzochinone mit einem Gemisch aus einem Schwefeldihalid u. Halogen, zweckmäßig in Ggw. eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, mit oder ohne Zusatz eines säurebindenden Stoffes oder eines Kondensationsmittels, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. an Stelle des 2,5-Diarylidochinons kann man auch die im Benzolkern oder die im Arylidorest durch Halogen, Alkyl-, Alkyloxy-, Phenoxy-, Nitro-, Amino-, Alkylamino-, Aralkylamino-, Arylamino-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen substituierten Derivv. verwenden; als Verdünnungsmittel verwendet man Nitrobenzol, Chlorbenzol, CCl₄, Chloräthan, H₂SO₄, Ameisensäure, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, als Kondensationsmittel ZnCl₂, Jod. Die Farbstoffe färben Wolle aus der Hydrosulfitküpe in gelben, orangen, violetten, braunen, blauen, grauen, schwarzen usw. Tönen an. (E. P. 258 563 vom 7/8. 1926, Auszug veröff. 10/11. 1926. Prior. 16/9. 1925; Zus. zu E. P. 237375; C. 1926. I. 3945.) Fr.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Herstellung von Nitrilen der Benzanthronreihe. Halogensubstitutionsprodd. des Benzanthrons werden mit Cu₂(CN)₂ behandelt.

Z. B. wird Monobrombenzanthron mit Cu₂(CN)₂ gemischt u. einige Stdn. auf ca.
200—210° erhitzt. Die bräunlich gefärbte Schmelze wird nach einiger Zeit fest. Das
zerkleinerte Rohprod. wird nach dem Auskochen mit Eg. mit h. Nitrobenzol extrahiert.
Aus der Lsg. krystallisiert beim Erkalten das Cyanbenzanthron, schwach grünlich
gefärbte Nadeln, F. 243—244°, unl. in Alkalien u. Säuren, in konz. H₂SO₄ mit oranger
Farbe u. schwacher Fluorescenz l., wl. in A., Eg. u. Bzl., etwas leichter l. in Pyridin,
Chlorbenzol u. Nitrobenzol. Die Cyanbenzanthrone geben beim Verschmelzen mit

Ätzalkalien oder NaNH₂ wertvolle dunkelviolettblaue Küpenfarbstoffe. (E. P. 243 026 vom 17/11. 1925, Auszug veröff. 13/1. 1926. D. Prior. 17/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Grasselli Dyestuff Corporation, New York, V. St. A., übert. von: Richard Herz, Frankfurt a. M., Deutschland, Herstellung von Chinonküpenfarbstoffen. Man kondensiert Arylaminoderivv, von o-Aminoarylmercaptanen mit Arylchinonen, in denen die H-Atome des Kernes durch Halogen ersetzt sein können. Die Farbstoffe, die wahrscheinlich einen Thiazinring enthalten, färben die tier. Faser aus der Küpe in wasch-,

$$C_6H_5HN$$
 C_6H_5HN C_6H_5HN

walk- u. lichtechten Tönen. 3-Methyl-5-chlor-1,2-phenylenthiaz-thioniumchlorid, erhältlich durch Einw. von S₂Cl₂ auf o-Toluidin, wird mit Anilin in Eg. kondensiert, das Prod. (nebenst. Formel), liefert mit alkal. Hydrosulfitlsg. 3-Methyl-5-phenylamino-2,1-aminothiophenol, die Zn-Verb. hiervon gibt mit Chloranil in A. oder Eg. einen Küpenfarbstoff, der Wolle in lebhaften wasch-, walk- u. lichtechten Tönen färbt; ähnliche Farbstoffe erhält man

mit Di- oder Trichlorbenzochinon. 3-Methoxy-5-phenylamino-2,1-aminothiophenol gibt mit Benzochinonderivv. indigoblaue bis grünblaue Farbstoffe. Graublaue bis schwarze Farbstoffe erhält man durch Kondensation von 1-Amino-4-phenylamino-2-thionaphthol mit β -Oxynaphthochinon oder 2,3-Dichlor- α -naphthochinon. (A. P. 1588 384 vom 13/5. 1924, ausg. 8/6. 1926. D. Prior. 19/5. 1923.)

Compagnie Nationale DeMatières Colorantes et Manufactures De Produits Chimiques Du Nord Réunis, Établissements Kuhlmann und Hans Pereira, Seine, Frankreich, Herstellung von Perylenchinonen. Man oxydiert Halogenperylene mit konz. H₂SO₄ bei erhöhter Temp. u. fällt mit W. — Dibromperylen, F. 278°, wird in konz. H₂SO₄ gel. u. langsam erwärmt, bei 95—100° entweicht Br u. HBr, es wird bis auf 130—140° erwärmt u. dann in W. gegossen, violette Nadeln aus Eg., F. über 360°, unl. in den meisten organ. Lösungsmm., es liefert eine rote Küpe mit grüner Fluorescenz. Dibromperylen, F. 189°, liefert bei der Oxydation einen Körper, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, der identisch ist mit dem 3,10-Perylenchinon. (F. P. 592 272 vom 13/1. 1925, ausg. 30/7. 1925. Ö. Prior. 10/4. 1924.)

Compagnie Nationale DeMatières Colorantes et Manufactures De Produits Chimiques Du Nord Réunies, Établissements Kuhlmann, Seine, Frankreich, Herstellung von Küpenfarbstoffen und Zwischenprodukten aus Perylendiketonen. Man behandelt Perylendiketone bei niedrigen Tempp. mit Oxydationsmitteln, wie MnO₂, MnSO₄, in Ggw. von H₂SO₄ gegebenenfalls unter Zusatz von Borsäure. Dibenzoylperylen gibt in Schwefelsäuremonohydrat unter Zusatz von Borsäure mit MnSO₄ oder MnO₂ bei 10 bis 15° einen Küpenfarbstoff, der Baumwolle rotviolett färbt; durch Behandeln mit Cl₂ in Nitrobenzol bei 60° geht er in einen lebhaft rotviolett färbenden, sehr echten Küpenfarbstoff über. Bei Anwendung geringerer Mengen von Oxydationsmitteln erhält man einen Baumwolle oliv, nach dem Ansäuern blau färbenden Küpenfarbstoff, nach dem Methylieren entsteht ein echter blaugrün färbender Farbstoff, ähnlich verhält sich Ditoluylperylen. (F. P. 612 338 vom 5/3. 1926, ausg. 21/10. 1926.)

Felice Bensa, Genua, Herstellung von Farbstoffen. Man behandelt Diarylhalogenperylendiketone mit alkal. oder erdalkal. Kondensationsmitteln mit oder ohne Zusatz
von organ. Lösungsmm. bei höherer Temp. Dibenzoyldibromperylen gibt beim Erhitzen
mit Anilin u. KOH einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe in chlor-, wasch-,
säure- u. alkaliechten violetten Tönen färbt; den gleichen Farbstoff erhält man auch
beim Behandeln des Dibenzoyldibromperylens mit schmelzenden Alkalien. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus Dibenzoyldichlorperylen, darstellbar aus Dichlorperylen,
Benzoylchlorid u. AlCl₃ in CS₂, braungelbe Nadeln aus Nitrobenzol, beim Erhitzen mit
Ätzalkali in Chinolin. Di-p-chlorbenzoyldichlorperylen, erhältlich aus Dichlorperylen,
p-Chlorbenzoylchlorid u. AlCl₃ in CS₂, orangegelbe Nadeln aus Xylol, F. 355°, liefert
mit Ätzalkali in Chinolin einen Baumwolle violettblau färbenden Küpenfarbstoff.

Der Farbstoff aus Di-p-toluyldichlorperylen, erhältlich aus Dichlorperylen u. p-Toluylsäurechlorid, orangerote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 325°, färbt Baumwolle violett. Der Farbstoff aus Di-m-toluyldichlorperylen, erhältlich aus Dichlorperylen u. m-Toluylsäurechlorid, Krystalle aus Nitrobenzol, F. 334°, färbt Baumwolle violett; einen blaustichiger färbenden Farbstoff erhält man aus dem Di-o-toluyldichlorperylen, darstellbar aus Dichlorperylen u. o-Toluylsäurechlorid, Krystalle aus Nitrobenzol, F. 351°. Di- α -naphthoyldichlorperylen, aus Dichlorperylen u. α -Naphthoylchlorid, Krystalle aus Nitrobenzol-Eg., F. 275°, liefert einen Baumwolle blau färbenden Küpenfarbstoff. (Oe. P. 104 385 vom 3/11. 1924, ausg. 11/10. 1926.)

E. I. Du Pont De Nemours & Co., V. St. A., Löslichmachen von organischen Farbstoffen mit einer oder mehreren sauren Gruppen in organischen Lösungsmitteln. Man vereinigt die Farbstoffe mit Guanidin, seinen Di- oder Polysubstitutionsprodd., wie Diarylguanidine, Diaralkylguanidine, Triarylguanidine, Triaralkylguanidine. Man versetzt z. B. die wss. Lsg. des äthylierten Farbstoffs aus tetrazotierter Diaminostilbendisulfosäure u. Phenol mit der wss. Lsg. von Dixylylguanidin, der gebildete Nd. ist nach dem Filtrieren u. Trocknen l. in Aceton, CH₃OH, Essigester. Der Disazofarbstoff aus tetrazotiertem Dianisidin u. 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfonsäure gibt mit der essigsauren Lsg. von Di-o-tolylguanidin eine Verb., die ll. in A. u. Aceton ist. Die Verb. aus Tetrabromfluorescein u. Diphenylguanidin ist sll. in Aceton, CH₃OH, A., Essigester; ähnliche Eigenschaften besitzt die Verb. des Azofarbstoffs aus diazotiertem p-Aminoazobenzol u. 2-Oxynaphthalin-6,8-disulfosäure mit Diphenylguanidin. Die Farbstoffe dienen zum Färben von Pyroxylinlsgg., Lacken usw. (F. P. 612 382 vom 8/3. 1926, ausg. 22/10. 1926.)

Ernst Stern, Berlin-Charlottenburg, Bindemittel für Farben, 1. dad. gek., daß wasserunlöslichen Bindemitteln nicht oder nur wenig quellfähige Kohlenhydrate zugesetzt werden. — 2. dad. gek., daß nicht oder wenig quellfähige Kohlenhydrate in einer Menge von weniger als 10% dem wasserunl. Bindemittel zugesetzt werden. — 3. dad. gek., daß Formaldehydstärke als nicht quellfähige Kohlenhydratverb. verwendet wird. — 4. gek. durch einen Zusatz von Calciumstärke, Bariumstärke oder ähnlichen Stärkeverbb. der alkal. Erden u. Erden. — Durch den Zusatz der nicht quellfähigen Kohlenhydrate, von denen außer den erwähnten Stärkeverbb. auch Cellulose, Hydro- oder Oxycellulose Verwendung finden können, wird gegenüber den quellbaren Kohlenhydraten eine erhöhte Beständigkeit der Bindemittel erzielt. (D. R. P. 438 935 Kl. 22g vom 14/10. 1924, ausg. 28/12. 1926.)

Ernst Stern, Berlin-Charlottenburg, Bindemittel für Farben nach D. R. P. 438 935, dad. gek., daß als wasserunl. Bindemittel Bitumina, z. B. Erdölbitumina, Stearinpech oder viscose Mineralöldestillate verwendet werden. — Z. B. verwendet man 70% Erdölbitumina, Erweichungspunkt 50—60% u. 30% Stearinpech — oder 100% Stearinpech, — oder 50% Leinöl u. 50% Stearinpech, — oder 25% Leinöl, 25% Harz u. 50% Stearinpech, — oder 60% Leinöl, 10% Harz u. 30% hochviscoses, helles Mineralöl. Diese in W. unl. Bindemittel geben, mit nicht oder nur wenig quellfähigen Kohlenhydraten vermischt, hellfarbige u. selbst weiße Anstriche von guter Wasserbeständigkeit. (D. R. P. 439 519 Kl. 22g vom 26/6. 1925, ausg. 13/1. 1927. Zus. zu D. R. P. 438 935; vorst. Ref.)

James E. Harris, San Francisco, William A. Cassin und Ursa S. Abbott, Richmond, Californien, Feuerverzögernde Anstrichmittel, bestehend aus Rohöl, CCl₄, gepulvertem Alaun, Natriumsilicat, Bleiglätte u. Farbstoff. (A. P. 1612506 vom 5/4. 1926, ausg. 28/12. 1926.)

KAUSCH.

Fernando Somoza Vivas, Los Angeles, Californien, Wasserfestes Teredo vertreibendes Anstrichmittel für Schiffsböden, bestehend aus einem Farbstoff, feuerfestem trocknendem Öl, Fischöl, Harz u. gepulverten Muschelschalen. (A. P. 1612670 vom 14/6. 1923, ausg. 28/12. 1926.)

KAUSCH.

Fernando Somoza Vivas, Los Angeles, Californien, Feuerfestes Anstrichmittel, bestehend aus Zinkweiß, PbSO₄, PbCO₃, fein zerteiltem Füllstoff, Borax, Kalialaun, Borsäure, Natriumwolframat u. Verdünnungsmittel. (A. P. 1612671 vom 14/6. 1923, ausg. 28/12. 1926.)

KAUSCH.

Fernando Somoza Vivas, Los Angeles, Californien, Feuerfestes Anstrichmittel für Stahl- u. Eisenteile, bestehend aus einem feuerfesten Anstrichöl (chines. Holzöl), einem Gummiester, einem Verdünnungsmittel, einem Pigmentfarbstoff (ZnO), gepulverter Kieselsäure u. Zinkstearat. (A. P. 1612 672 vom 14/6. 1923, ausg. 28/12. 1926.) KA.

O. Kunze, Cöthen, Anhalt, Maueranstrichmasse. Papier, Papierbrei oder andere Faserstoffe werden trocken so lange vermahlen, bis sie sich nicht mehr verfilzen, dann vermischt man mit einem Bindemittel, wie W. u. Leim, W. u. Öl, Ölfirnis u. Leim; während des Mahlens kann man noch Porzellanerde usw. zusetzen. Die Anstrichmasse kann durch Bürsten oder durch Zerstäuben aufgebracht werden. (E. P. 258 164 vom 26/2. 1926, ausg. 7/10. 1926.)

Franklin Beech, The Dyeing of cotton fabrics. 3rd ed. rev. and enl. by A. J. Hall. London: Benn 1927. (306 S.) 8°. 18 s.

G. Ronchetti, La composizione delle tinte nella pittura a olio e ad acquarello. 3. edizione. Milano: U. Hoepli 1925. (VIII, 168 S.) 16°. Manuali Hoepli. L. 9,50.
G. Salomone, Tintura e stampa delle fibri tessili. Milano: F. Vallardi 1926. (XV, 419 S.) 8°. Biblioteca delle scienze fisiche e naturali. L. 40.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Fritz Baum, Über den Wassergehalt von gebleichten Schellack und einen wasserhaltigen Kunstschellack. Analysen des Vfs. bestätigen die von Wolff (Chem.-Ztg. 46. 265; C. 1922. II. 1082) mitgeteilte Tatsache. Aus einem Kunst-("Sapin"-)Schellack erhielt Vf. beim Abtrennen des dunkelgefärbten Anteils ebenfalls ein wasserhaltiges Prod. (Chem.-Ztg. 51. 42—43.)

Aladin, Deutsche Patentliteratur über Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden. (Kunststoffe 16. 193—97. 225—28. 250—51. 17. 9—16.)

Brauns.

C. P. v. Hoek, Physikalische Konstanten und einzelne Eigenschaften der Lösungs-, Verdünnungs- und Weichmachungsmittel für Celluloselacke. Umfangreiche tabellar. Zusammenstellung, auch mit Angaben über die physiolog. Wrkg. der Dämpfe. Es wird darauf hingewiesen, daß die Literaturangaben, besonders in Patentschriften, nicht mit den prakt. Erfahrungen stimmten, Lösungs- u. Verdünnungsfähigkeit werden oft miteinander verwechselt, auch hinsichtlich der Gelatinierungsfähigkeit besteht einige Verwirrung. (Farben-Ztg. 32. 624—28. 1926. Hilversum [Holland].) SÜVERN.

—, Die Glykoläther und ihre Anwendung in der Lackindustrie. Nach Angaben von J. G. Davidson (Ind. and Engin. Chem. 18. 7. 7. 1926) werden die Monoglykoläther, die Derivv. der Glykoläther, die cycl. Ätherderivv. der Glykole u. ihre für die Lackindustrie wesentlichen Eigg. besprochen. Die Vorteile des Äthylenglykolmonoäthyläthers als Lösungsm. für Nitrocellulose werden näher geschildert u. es wird ausgeführt, weshalb die Glykoläther Ersatzmittel für die jetzt allgemein gebräuchlichen Lösungsmm. nicht sind. (Farbe u. Lack 1926. 582—83. 597.)

Friedrich Huth und M. Oppenheimer, Herstellung von Isolierlacken und ihre Anwendung. Angaben über die an die Lacke zu stellenden Anforderungen, über Herst. verschiedener Lacke, über die Eigg. wichtiger Lacke, besonders Bakelit- u. Cellonlacke, die Viscosität eines Lackes, das Trocknungsvermögen u. den Wasserabsorptionsvers. (Farbe u. Lack 1926. 584—85. 593—94.)

F. Schmitt, Die Cellulosefirnisse. Besprechung der Zus. u. Eigenschaften von Nitrocellulosefirnissen. (Caoutchouc et Guttapercha 23. 13346. 1926.) EVERS.

Johs. Scheiber. Über die Bedeutung der negativen Katalyse für die Lackindustrie. Unter negativer Katalyse wird die verzögernde oder hemmende Beeinflussung des Trocknungsvorgangs durch Phenolkörper verstanden. Die Möglichkeit der negativen Katalyse bei den verschiedenen Ölen wird besprochen. Während man die positive Katalyse bis zur erfolgten Filmbldg, als vorteilhaft ansehen darf, muß man sie n a c h der Filmbldg. als schädlich bezeichnen. Hier kann gegebenenfalls die negative Katalyse einsetzen, um unbeschadet der ausreichend schnellen Ausbildung des Films die später erfolgenden u. die Lebensdauer verkürzenden oxydativen Abbauprozesse auszuschalten oder zu hemmen. Das bietet bei Holzöl schon heute keine Schwierigkeiten, bei ihm läßt sich durch Phenolzusatz eine sehr wirksame Verzögerung des Abbaus erzielen, u. auch beim unpräparierten Holzöl kommt man zu glattem, runzelfreiem Auftrocknen. Die Ursachen der negativen Katalyse werden besprochen, die Wrkg. der antioxygenen Zusätze beruht vielleicht auf besonders starken akzeptorischen Fähigkeiten oder auf ultravioletter Absorption. (Farbe u. Lack 1927. 26-27. Leipzig.) SÜVERN.

Nguyen Ngoc Lan, Tonkin, Herstellung von gelbbraunem Schellack auf feuchtem Wege. Stocklack wird nach mechan. Zerkleinerung mit (NH₄)₂CO₃ behandelt, mit W. gewaschen, mit NaOCl gebleicht, mit SO₂ behandelt bis zur Neutralisation des freien Cl u. getrocknet. Das trockne Prod. wird in A., dem geringe Mengen Ä. zugesetzt sind, gel. Die Lsg. wird mit SO₂ behandelt (an Stelle von SO₂ kann auch As₂S₃ benutzt werden); nach Filtration erfolgt Eindampfen unter vermindertem Druck. (F. P. 613 517 vom 17/6. 1925, ausg. 19/11. 1926.)

Zimmerer-Werk chemische Fabrik, Landshut a. Isar, Reifen von Gummi arabicum, dad. gek., daß man diesen in Lsg., zweckmäßig in der Hitze unter Druck mit verd. Säuren oder sauer reagierenden Stoffen behandelt. — 2. dad. gek., daß man Gummi arabicum in Lsg. der Einw. von solchen Fermenten aussetzt, welche Eiweißkörper abbauen u. von solchen, welche Glucoside zu spalten imstande sind. (D. R. P. 437 168 Kl. 22 i vom 7/2. 1925, ausg. 16/11. 1926.)

Rohm & Haas Co., Delaware, übert. von: Karl H. T. Pfister, Tacony, Herstellung eines neutralen Harzes aus Akaroidharz. Das Harz wird mit Veresterungsmitteln, insbesondere Toluolsulfochlorid behandelt. (A. P. 1608 421 vom 11/2. 1925, ausg. 23/11. 1926.)

Fernando Somoza Vivas, Los Angeles, Nicht brennbare Schellacklösung. Der Schellack wird gelöst in absol. A., dem Perchloräthan u. CCl₄ u. Borax zugesetzt ist. (A. P. 1612679 vom 11/11. 1924, ausg. 28/12. 1926.)

THIEL.

Jean Paisseau, Seine, Frankreich, Lackieren von Leder und anderen Stoffen. Man verwandelt das Leder oberflächlich durch Behandeln mit verd. Säuren, wie Ameisen-, Milch-, Weinsäure, in Gelatine u. bringt einen Nitrocellulose- oder Celluloseacetatlack auf. Man kann auch der Nitrocelluloselsg. je nach der Natur des Leders 6—10% Essigsäure von 99—100% zufügen, den Lacken setzt man als Weichmachungsmittel Ricinusöl, ferner Fischschuppentinktur zu. Die Lacke eignen sich auch zum Verzieren von Holz, Horn usw. (F. P. 613 501 vom 23/7. 1925, ausg. 19/11. 1926.)

Association Parisienne pour l'Industrie Chimique (Erfinder: Édouard Desparmet und Florent Schmitt), Frankreich, Lederlacke. Man setzt zu den Nitrou. Acetylcelluloselacken Estersalze saurer Alkohole (Glycolester, Milchsäureester, Weinsäureester usw.) u. Aceton, seine höheren Homologen, Öle, vegetabilische oder tierische Fette. (F. P. 615 328 vom 22/9. 1925, ausg. 5/1. 1927.) KAUSCH.

Jean Paisseau, Seine, Frankreich, Lackieren von Leder. Man behandelt das Leder zunächst mit einer sehr stark verd. Nitrocellulose- oder Celluloseacetatlsg. im Vakuum, oder man saugt oder drückt diese Lsg. durch das Leder, dann bringt man den Celluloseesterlack, dem Fischschuppentinktur zugesetzt werden kann, auf; das

Verf. eignet sich auch zum Lackieren von Holz, Horn usw. (F. P. 613 502 vom 23/7. 1925, ausg. 19/11. 1926.) FRANZ.

Rosenzweig & Baumann, Kasseller-Glasuren-, Farben- und Lackfabrik, (Erfinder: Paul Gundlach und Hans Hillebrecht), Cassel. Herstellung von basische organische Tonerdeverbindungen enthaltenden Mattlacken, dad. gek., daß man den Mattlacken in KW-stoffen gequollene Gummiarten, insbesondere Kautschuk o. dgl., u. an hochmolekulare, organ. Säuren gebundenes Erdalkali, insbesondere Oleate, Silvinate, o. dgl. zufügt. (D. R. P. 438 479 Kl. 22 h vom 9/2. 1924, ausg. 20/12. 1926.) THIEL.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., Erfinder: Leo Rosenthal, Vohwinkel, Herstellung von Lacken, dad. gek., daß man Acetylcellulose mit mehr als 50% Essigsäure u. als Lösungsm. ein Äthylenchlorhydrin- bzw. Monochlorhydrin-W.-Gemisch verwendet, dessen W.-Gehalt einschließlich des etwaigen W.-Gehaltes der angewendeten Acetylcellulose 50% der angewendeten Chlorhydrinmenge nicht übersteigt. (D. R. P. 439 009 Kl. 22 h vom 30/1. 1924, ausg. 3/1. 1927. Zus. zu D. R. P. 383 699; C. 1924. 1. 252.)

Paul Lechler, Stuttgart, Vermeidung von Riβbildung in der Anstrichhaut von Ölfarben und bituminösen Lacken. (D. R. P. 439 688 Kl. 22g vom 2/8. 1922, ausg. 15/1. 1927. — C. 1925. I. 2045.)

International Western Electric Co., Inc., New York, Überzugsmasse unter Verwendung gelatinierbarer Pflanzenöle, beispielsweise für elektrische Zwecke. (D. R. P. 439 780 Kl. 21 c vom 11/9. 1921, ausg. 18/1. 1927. — C. 1926. I. 1301 [A. P. 1558880].)

William Walter Leake, New Orleans, Überzugsmasse. Die M. eignet sich insbesondere für die Wände von Neubauten, sie verhindert das Abspringen von Farbanstrichen; sie besteht aus Pech, Terpentinöl u. Leinöl. Das Pech besteht aus einem KW-stoff, einem Abfallprod. der Terpentinherst. (A. P. 1609174 vom 19/5. 1925, ausg. 30/11. 1926.)

Fernando Somoza Vivas, Los Angeles, Nicht brennbarer Firnis. Der Firnis besteht aus trocknendem Öl, Harz, Glycerin, Kalk, einem Acetat, z. B. Cobaltacetat oder Bleiacetat, einem Verdünnungsm., Borax, Borsäure, Natriumwolframat u. (CCl₃)₂. (A. P. 1 612 673 vom 14/6. 1923, ausg. 28/12. 1926.)

THIEL.

Fernando Somoza Vivas, Los Angeles, Nicht brennbares Verdünnungsmittel für Farben und Firnisse. Das Mittel besteht aus einer Mischung von Terpentinöl, ZnSO₄, Hexachloräthan, trocknendem Öl u. CCl₄. (A. P. 1612674 vom 14/6. 1923, ausg. 28/12. 1926.)

XV. Gärungsgewerbe.

Edmund O. von Lippmann, Geistige Getränke im früh-mittelalterlichen Indien. Nach den Schilderungen des buddhist. Sammelwerks "Jåtakam" ist der Gebrauch geistiger Getränke im alten Indien ein allgemeiner. Aber auch für die sehr späte Zeit der letzten Niederschrift (5. Jahrhundert n. Chr.) fehlt für die Behauptung von der Kenntnis der Dest. u. des eigentlichen "Branntweins" jegliche Unterlage. (Chem.-Ztg. 51. 1—2.)

Erich Rausch, Die Technik in der Brauerei. Die Einrichtung der Brauereien; zweckmäßige Betriebsführung unter besonderer Berücksichtigung der Wärmewirtschaft. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 70. 1703—08. 1926. Berlin.)

Jung.

J. Olberg, Einflüsse auf hohe oder niedrige Vergärung. Der Vergärungsgrad wird von der Zus. der Würze, von der Hefenrasse, von dem physiolog. Zustande der Hefe selbst u. von der Art der Gärführung beeinflußt, was etwas näher ausgeführt wird. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 66. 1833—34. 1926.)

RÜHLE.

Jos. Fuchs, Über Verwandtschaftsbeziehungen von Hefen zu anderen Pilzen und zueinander. Zusammenfassende Darst. bei Gelegenheit eines Vortrages u. Besprechung

von Verss. zum Nachweise dieser Beziehungen auf serodiagnost. Wege. (Wchschr. f. Brauerei 43. 573—75. 1926.)

Heinrich Lüers, Über die Verwendbarkeit von Horstschem Hopfenextrakt. Die Unters. zerfiel in die überwachte Herst. des Hopfenextraktes in der Horstschen Extraktionsanlage in Oranienberg bei Berlin, ferner in die Durchführung der Probesude mit anschließender Geschmacksprobe der Biere u. in die analyt. Unters. von Hopfen, Extrakt u. Bier. Es wurden erhalten aus 180 Pfund Hopfen 76 Pfund Alkoholätherextrakt (Bitterstoffe) oder 42,22%, u. 25,4 Pfund Wasserextrakt (Gerbstoffe) oder 14,11%. Die n. Ausbeute an Alkoholätherextrakt ist nach Angabe der Horst-Compagnie 29%; in den auf größere Mengen Hopfen eingerichteten Apparaturen war aber eine stärkere Eindampfung ohne Schädigung der Weichharze nicht vorzunehmen. Die hiernach hergestellten Biere schmeckten in jeder Weise einwandfrei u. unterschieden sich in ihrem Bittergeschmack nicht sinnfällig von n. Bieren; sie waren diesen in der Schaumhaltigkeit ein wenig überlegen. (Allg. Braueru. Hopfenztg. 66. 1855—57. 1926.)

Leo Laufer, Die Malzerzeugung Böhmens und Mährens in den letzten zwei Jahrzehnten unter Berücksichtigung eines rationellen Weich- und Keimprozesses. Zusammenfassende Darst. der Verhältnisse bei Gelegenheit eines Vortrages. (Wehschr. f. Brauerei 43. 565—66. 1926. Olmütz.)

E. Huber, Bier und Bierbereitung bei den Völkern der Urzeit. 5. Die Bierbereitung bei den Hebräern. Zusammenfassende geschichtliche Darst. an Hand alttestamentlicher Urkunden, des Talmud u. a. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 66. 1881—85. 1926.)

Robert Cohn, Über Weindestillate, Weinbrände, Weinbrandverschnitte und über die Grenzen ihrer Beurteilung. Entgegnung auf die Zuschrift Brauers (S. 660). Erwiderungen von Brauer u. Zellner. (Chem.-Ztg. 51. 5—6. Berlin.) Jung.

L. Ferré, Die Weine der von Cochylis und Eudemis befallenen Ernten. Bei solchen Mosten wurde das Verhältnis Weinsäure: Äpfelsäure sehr niedrig, zu 0,35 (bei gesunden Mosten zu 1,13) u. das Verhältnis Alkohol: Glycerin ebenfalls niedrig, z. B. zu 5,8 (sonst über 10) gefunden. Ferner gaben solche Weine mit A. starke Fällungen eines gummiartigen, Galaktose enthaltenden Stoffes. (Ann. des Falsifications 19. 595—99. 1926. Beaune, Station Oenologique de Bourgogne.)

H. Wüstenfeld und C. Luckow, Versuche über Bimssteinpackung in Essigbildnern. Bericht über Anstellung u. Ergebnisse von im Laboratorium u. im großen ausgeführten Verss. (Dtsch. Essigind. 30. 449—51. 457—58. 1926. Berlin, Inst. f. Gärungsgew.)

Reinhold Kusserow, Sachsenhausen, Mark, Herstellung von Preßhefe nach dem Lüftungsverf. aus Melasse auf k. Wege, dad. gek., daß die mäßig verd. Melasse mit H₂SO₄ u. unterschwefligsauren Salzen u. das zur Verdünnung der geklärten Fl. dienende W. mit Kalk in der Kälte behandelt werden, worauf die auf etwa 25° Ball. verd., mit anderen Hefenährstoffen versetzte Melasse durch Hefe unter Luftzuführung in üblicher Weise vergoren wird. — Es wird ein an Haltbarkeit, Farbe u. Geruch der Getreidehefe fast gleichwertiges Prod. erhalten. (D. R. P. 439 498 Kl. 6a vom 29/10. 1922, ausg. 12/1. 1927.)

Société Française des Produits Alimentaires Azotés, übert. von: Maurice Kahn, Paris, Elian Le Breton und Georges Schaeffer, Straßburg i. E., Verfahren zur gemischten Autoheterolyse tierischer und pflanzlicher Eiweißstoffe. Kurzes Ref. nach F. P. 595398; C. 1926. I. 1894 [Kahn, Le Breton u. Schaeffer]. Nachzutragen ist folgendes: Man unterwirft z. B. Hefe während 3—5 Tagen bei 40° der Autolyse. Zu dem aus Zellsubstanz u. N-haltigem Autolysat bestehenden Prod. setzt man gemahlene Fische u. falls diese nicht genügend proteolyt. Enzyme enthalten, auch eine genügende

Menge von Eingeweide. Hierauf wird das Gemisch erneut der Autolyse bis zur reichlichen Bldg. von Peptonen, Peptiden u. Aminosäuren unterworfen. Fäulniserscheinungen treten hierbei nicht auf, da die Zellsubstanz u. das Autolysat der Hefe selbst antisept. wirken. Das Reaktionsprod. wird gesiebt, getrocknet u. filtriert. Man erhält so: 1. die auf dem Sieb zurückbleibenden Gräten- u. Schuppenrückstände, die nach dem Vermahlen u. Entfetten ein an Ca-Salzen reiches u. etwas Phosphate u. N. enthaltendes Pulver liefern, das entweder als Düngemittel oder als Ausgangsstoff für die Herst. von Phosphaten, Leim oder Gelatine Verwendung findet, — 2. die bei der Autolyse des Fischkörpers gebildeten u. während des Trocknens u. Filtrierens gesammelten Fette, -3. die gesamte Hefezellsubstanz u. die nicht verflüssigten Eiweißstoffe des Fischkörpers nebst weiteren Mengen Fetten. Dieses Prod. kann in der Weißgerberei verwendet werden, - 4. die beim Filtrieren gewonnene Fl., bestehend aus dem N-haltigen Autolysat u. den größten Teil des N2 aus dem Fischkörper u. der Hefe enthaltend, die beim Eindampfen Peptone u. Aminosäuren enthaltende Pasten oder Pulver liefert. Hierzu wird das Autolysat im Vakuum bis zur Sirupdicke eingedampft u. alsdann bei ca. 50° mit h. Luft in dünner Schicht völlig getrocknet. Hierbei werden die Hopfenharze u. andere Bitterstoffe der Autolysate oxydiert u. nur noch schwach bitter schmeckende Pulver gewonnen. Zur vollständigen Entbitterung extrahiert man die Pulver während 1 Stde. mit sd. A., wobei sie ca. 7—8% an Gewicht einbüßen. Der A. kann in bekannter Weise wiedergewonnen werden. Die so entbitterten oder auch die rohen Pasten lassen sich durch Zusatz von Auszügen aus zahlreichen Nahrungsmitteln, wie Schellfisch, Krustaceen, eßbaren Seeigeln, Pilzen, Trüffeln u. Gemüsen verbessern. Diese Auszüge erhält man durch Extraktion der Nahrungsmittel mit A. oder anderen, mit W. mischbaren organ, Lipoidlösungsmm., Abdampfen des Lösungsm. aus dem Auszug im Vakuum u. gegebenenfalls Entfetten des Rückstandes mit CCl4 oder anderen flüchtigen Lösungsmm. Diese Pasten verleihen den Autolysaten einen besonders angenehmen Geschmack, (A. P. 1611531 vom 16/6. 1925, ausg. 21/12. 1926. F. Prior. 17/6. 1924.) SCHOTTL.

Stevens Leopold und Voldemar Vassilkovsky, Frankreich (Seine), Herstellung von Alkohol und Getränken aus dem Saft von Fruchtkonserven. Der Saft wird zwecks Invertierung des Fruchtzuckers mit einer geeigneten organ. Säure behandelt, dann vergoren u. der Dest. unterworfen. — Man erhält ein aromat. alkoholreiches Destillat, das entweder direkt als Getränk verwendet oder zur Herst. eines solchen dienen oder auch auf A. verarbeitet werden kann. (F. P. 614 245 vom 12/8. 1925, ausg. 9/12. 1926.) OE.

Max Heinrich Schmidt jr., Chemnitz, Verfahren und Vorrichtung zum Beschicken von Essigbildnern mittels Druckluft, dad. gek., daß die den Zutritt der Druckluft zu den Montejus regelnden Ventile selbsttätig von der zu- u. abfließenden Maische gesteuert werden. — Die zur Durchführung des Verf. dienende Vorr. ist dad. gek., daß auch der Ablaufbottich als selbsttätig arbeitendes Montejus ausgebildet ist. — Es wird ermöglicht, die Einrichtung auch in niedrigen Räumen, z. B. im Keller, aufzustellen; sie bewirkt ferner einen sparsamen, zuverlässigen Betrieb. (D. R. P. 439148 Kl. 6 e vom 10/5. 1923, ausg. 4/1. 1927.)

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

W. Iljin, Die Abhängigkeit der Ölausbeute von der Temperatur und Feuchtigkeit des Ölsamens im Extraktionsapparat. Bei der trockenen Extraktion von gemahlenem Leinsamen in mit indirektem Dampf geheizten Kesseln macht sich ein deutlicher Einfluß der Extraktionstemp. u. der Feuchtigkeit des Extraktionsgutes auf die Ölausbeute bemerkbar. Vf. findet aus einer Reihe von Betriebsverss. folgende Regelmäßigkeiten: 1. Bei konstant gehaltener Temp. geht im Bereich von 75—81° u. von 90—100° mit einer Erhöhung der Feuchtigkeit von 8,5°/0 auf 10,5°/0 eine Steigerung der Ölausbeute parallel. Dagegen sinkt sie bei denselben Bedingungen im Temperaturbereich von 81—90°. 2. Bei konstanter Feuchtigkeit gibt eine Erhöhung der Ex-

traktionstemp. bis 81° eine Steigerung der Ölausbeute. Darüber sinkt sie wieder. 3. Die maximale Ausbeute bei Leinsamen liegt bei einer Extraktionstemp. von 81—85° u. einem Feuchtigkeitsgehalt des Extraktionsgutes von 8,75—9,25°/₀. (Öl- u. Fett-Ind. Moskau [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1926. Nr. 7—8, 56—61. Wjasma.) Rö.

P. Honig, Über die Entfärbung von Cocosöl. Zur Best. der Farbe dient Vf. eine empir. Skala, bei der Nr. 1 mit einer 0,001-n. Dichromatlsg., Nr. 100 mit einer 0,1-n. Dichromatlsg. übereinstimmte. Tabelle zum Vergleich einiger Dichromatwerte mit gleichfarbigen des Lovibond-tintometers. An Hand von Diagrammen u. Tabellen wird nachgewiesen, daß reines Cocosöl durch hochakt. Adsorptionskohle (genannt ist N o r i t) in Mischung mit ca. 20% einer aktivierten Bleicherde die wirtschaftlichste Art ist, ein weißes, blankes u. haltbares Öl zu erzeugen. Spuren von Bleicherde in raffiniertem Cocosöl erhöhten dessen Gehalt an freier Säure in 72 Sommertagen von 0,03% auf 0,42%. — Die Extraktion von Erde-Kohlemischungen geschieht zweckmäßig mit Bzn. Extrahiert man darauf nochmals mit Aceton, so bekommt man Norit mit 80% der ursprünglichen Entfärbungskraft zurück. (Al'g. Öl- u. Fett-Ztg. 23. 571—73. 1926.)

Benno Schmidt, Die Kopra und ihre Gewinnung. Kurze Übersicht. Die Bevorzugung sonnengetrockneter Kopra ist unbegründet, da diese nicht immer bessere, zuweilen sogar schlechtere Qualität aufweist. Auf die Dauer wird sich die Darrentrocknung allgemein durchsetzen. (Ölmarkt 8. 270—71. 1926.)

- S. Talanzew, Über die Selbstentzündung von Firnis. Vf. berichtet über 2 Fälle der Selbstentzündung von Firnis bzw. Leinöl. Im ersten Falle war ein Ballen firnisgetränkten Werges von selbst in Brand geraten; im zweiten entzündete sich ein Arbeitsanzug, der mit Leinöl getränkt war, beim Trocknen in der Nähe eines Dampfkessels. Dagegen bestreitet Vf., daß leinöl- oder firnisgetränktes Stroh sich von selbst entzünden kann. Es bestehen daher keine Bedenken, beim Transport von Leinöl bzw. Firnis in Holzfässern diese, wie bisher üblich, zum Schutz vor Stößen mit Stroh zu umhüllen. Weit gefährlicher als Leinöl u. Firnis selbst ist das beim Schroten von Leinsamen entstehende Mehl, das sich, wenn es sich in größeren Mengen ansammelt, sehr leicht von selbst entzündet. Solches Mehl muß daher, sobald es anfällt, verarbeitet oder beseitigt werden. Auch in Haufen liegender Leinsamen entzündet sich leicht u. muß, um Selbsterwärmung zu verhüten, häufig umgeschaufelt werden. Das gleiche gilt von bereits extrahiertem Samen; dagegen sind Ölkuchen ungefährlich, sofern sie nicht flachliegend, sondern hochkant gelagert werden. (Öl- u. Fett-Ind. Moskau [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1926. Nr. 7—8. 62—64. Nishnij-Nowgorod.) Rölli.
- H. P. Kaufmann und E. Hansen-Schmidt, Beitrag zur Theorie der Fetthärtung. Experimentelle Unterss. der beiden Hauptfragen der Härtungsprozesse mittels Ni-Katalysators: wie geht die H-Anlagerung vor sich, u. welche Prodd. der Rk. bedingen die Erhöhung des F.? Erdnußöl mit der Jodzahl 85,8 u. der rhodanometr. Jodzahl (Rh.-JZ.) 69,4 wurde industriell bei ca. 200° im Autoklaven hydriert, viertelstündlich Proben genommen u. die Härtung nach 135 Min, bei F. des Hartfettes ca. 30,5° beendet. Best. der Jodzahl ausschließlich nach der bromometr. Methode des Vf. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 51. 3; C. 1926. I. 3291). Aus Tabelle u. Diagramm geht hervor, daß die Werte der Rh.-JZ. prakt. unverändert bleiben. Auch die Menge der ges. Glyceride u. des Unverseifbaren bleibt gleich. Die Erhöhung des F. beruht also auf dem Verschwinden der Linolsäure, denn Jodzahl u. Rh.-JZ. sind am Versuchsende gleich. Eine Trennung der Fettsäuren nach der Pb-Salz-A.-Methode (TWITCHELL) ergibt, daß die Ölsäureglyceride um ca. 10% abgenommen haben, sich mithin in eine bei Zimmertemp, feste isomere Verb, umgelagert haben. — Daß die Linolsäure bei der Härtung die Hauptrolle spielt, nicht aber eine Red. der Ölsäure, bestätigt die Hydrierung eines Sonnenblumenkernöles (Jodzahl 117,0, Rh.-JZ. 72,5). Dauer der Härtung 285 Min., F. des Hartfettes 48°. Die Rh.-JZ. bleibt zunächst dieselbe, also

wird ebenfalls zunächst die Linolsäure angegriffen. Nach 195 Min. Gleichheit beider Jodzahlen, 62—63. Hieraus berechnet sich eine Zunahme der gesätt. Glyceride um ca. 16°/₀ auf Kosten der Linolsäure. Die präparative Trennung der Fettsäuren ergab, daß die fl. Säuren ausschließlich aus Ölsäure in der im Ausgangsmaterial vorhandenen Menge bestehen. Bei den nach 200 Min. Hydrierdauer entnommenen Proben zeigt sich eine neue Diskrepanz zwischen den Jodzahlen, die bis zu 8 Einheiten ausmacht. (Verschiebung der Doppelbindung? Polymerisation?) Infolge der längeren Härtungsdauer steigt die Menge gesättigter Glyceride. Die Hauptmenge der Linolsäure wird jedoch, wie beim Erdnußöl, zu einfach ungesätt. Glyceriden reduziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 50—57. Jena, Univ.)

E. L. Lederer, Zur Frage der Änderung des spezifischen Gewichtes von Seifen beim Vertrocknen. Polemik gegen Kristen. (Vgl. Seifensieder-Ztg. 53. 669; C. 1926. II. 3123.) Aus dessen Zahlenangaben berechnet sich ein spezif. Permanationskoeffizient von 0,00053. Da der Koeffizient für rasch gekühlte harzfreie Seifen ca. 0,00070, der für langsam erstarrte, harzfreie Kernseifen ca. 0,001 ist, so ist Kristens Seife anscheinend künstlich rasch gekühlt, glycerinhaltig u. vielleicht harzseifenhaltig. (Seifensieder-Ztg. 53. 902—03. 1926. Hamburg.)

K. M., Über marmorierte Seifen. Prakt. Winke für deren Darst. Mehrere Ansätze zu Eschweger- u. farbigen Mottledseifen. (Seifensieder-Ztg. 53. 903—05. 1926.) HELLER.

H. Pomeranz, Lösliche und unlösliche Seifen. Die Wrkg. der Sulfoleate beim Waschprozeß. Prakt. allein richtig scheint die Herst. eines Seifenpulvers zu sein, das neben völlig verseifter Kernseife genügend viel Salze enthält, um das W. vollkommen zu enthärten. (Seifensieder-Ztg. 54. 5.)

Gustav Ullmann, Verfahren und Prüparat zur Unschädlichmachung von Härtebildnern und Salzlösungen bei Seifeprozessen. Eine unschädliche, nicht klebrige, an der Ware nicht haftende u. sich an den Maschinenteilen nicht ansetzende Form der Ca-Seife entsteht, wenn man n. Seifen u. kalkunempfindliche Öle in Gemischen verwendet, in welchen die Mengen der kalkunempfindlichen Öle weit unter den stöchiometr. Grenzen liegen. Das verwendete Prod. wird als "Hydrosan" vertrieben. Zur Stabilisierung des kolloiden Komplexes aus Ca-Seife, Hydrosan u. Seife dienen Harnstoff, Aminosäuren, Abbauprodd. der Glutine u. a. m. (Melliands Textilber. 7. 940 bis 942. 1021—24. 1926. Wien.)

R. Krings, Kernseifen oder 60% ige Leimseifen? Vf. setzt sich aus seiner Praxis für die alleinige Herst. 60% ig. Leimseifen ein, weil sie, verbunden mit den vorgeschlagenen mannigfachen Verbesserungen apparativer Art, eine bedeutende Rationalisierung der mittleren Betriebe ermöglicht. Das wird durch seifensiederische Ausführungen eingehend begründet. (Seifensieder-Ztg. 53. 883—85. 1926. Berlin.) Heller.

R. Tefs, Verwendung von kolloidalem Ton bei der Öl- und Fettspaltung in der Seifenfabrikation. Die Spaltgeschwindigkeit u. der Spaltungsgrad hängen sehr vom Dispersionsgrad des Systems ab. Dieser wird wesentlich erhöht durch feinen Ton, aus dem mit etwas Soda eine wss. "kolloide Lsg." hergestellt werden kann. Aus zwei Versuchsreihen geht hervor, daß bei Verwendung 2/1-n. NaOH u. 10% Ton nach gleichen Zeiten die Spaltung meist wesentlich weiter gegangen war (meist bis 100%) als bei Ansätzen ohne Ton. Man kann auf diese Weise unmittelbar Tonseifen herstellen, von denen einige günstige Eigg. genannt sind. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 46. 801. 1926.) Heller.

N. Pantjuchow, Zur Rationalisierung der Fabrikation von Eschwegerseife. Es wird eine Versuchsanlage in der Leningrader staatlichen Seifenfabrik beschrieben, in der es gelungen ist, die Erstarrungszeit der Eschwegerseife von 13—15 auf 4—6 Tage herabzusetzen u. gleichzeitig die Menge der Abfälle auf die Hälfte der bisherigen Menge herabzudrücken. Dies wird dadurch erreicht, daß die großen Holzformen, in denen die Seife erstarrt, durch kleine Eisenformen ersetzt werden u. daß der Erstarrungsprozeß, der zur Erzielung einer guten Marmorierung sehr langsam vor sich

gehen mußte, sich nicht mehr im Freien abspielt, sondern in Kammern mit regulierbarer Temp. verlegt wird. In diesen wird die Seife 18—24 Stdn. auf 85—95° gehalten, welche Zeit genügt, um eine gute Marmorierung zu erreichen. Sodann wird die Seife aus der Kammer genommen u. möglichst schnell abgekühlt. Da bei diesem Verf. die Seife bis an den Rand gleichmäßig marmoriert wird, läßt sich die Menge des Abfalls von 25—30°/₀ auf 10—15°/₀ herabsetzen. (Öl- u. Fett-Ind. Moskau [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1926**. 12—15. Leningrad.)

- C. Bergell, Verseifungsmethoden im Licht der modernen Verseifungstheorien. An den Beispielen der Marseiller u. der "kalten" Verseifungsmethoden wird gezeigt, wie Mangel an wissenschaftlicher Grundlegung die Seifensiederei beeinflußt. Experimentelle Prüfung des Verlaufes der k. Verseifung, der mittels Langmurscher Vorstellungen theoret. gedeutet wird. Tabellen u. Kurvenbilder bestätigen die aus der Theorie zu ziehenden Folgerungen: nicht mehrtägiges Sieden, sondern die richtige Feinheit der Emulsion Fett-Lauge sind Bedingung für quantitative Verseifung. Die Geschwindigkeit der Rk. nimmt zunächst ab u. steigt dann stark an: in diesem Punkt ist das System Lauge-in-Öl in das System Öl-in-Lauge umgeschlagen. Es muß mit zunehmender Verseifung eine Verkleinerung der Fettkugeln stattfinden, u. zwar nimmt der Durchmesser mit steigender Temp. ab. Die Verseifung eines noch ca. 5% Neutralfett enthaltenden getrennten Seifenleimes geschah nur sehr langsam. Die Arbeit, Zeit u. Dampf sparende k. Absolutverseifung sollte sich mehr u. mehr einführen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 46. 737—38. 753—54. 769—70. 1926. Charlottenburg, Lab. Dr. C. STIEPEL.) HELLER.
- Th. Madsen, Über Waschpulver. Energ. Ablehnung aller "selbsttätigen", Na-Perborat oder ähnliche Stoffe enthaltenden Waschmittel, deren Schädlichkeit durch neue Verss. von Raaschou u. Ahrend Larsen (Kopenhagen, Techn. Hochschule) nachgewiesen wurde. Es empfiehlt sich, alle Waschmittelpackungen mit Hinweisen auf die Zus. des Waschmittels zu versehen. (Seifensieder-Ztg. 53. 868. 1926. Husmoderen.)
- G. Hartmann, Das Wollfett, seine Gewinnung, Unterscheidung und Verwendung. Es wird die Gewinnung des Rohwollfetts, des Neutralfetts u. von Lanolinum anhydricum beschrieben. Ein vom Vf. ausgearbeitetes Verf., über welches nähere Angaben gemacht werden, ermöglicht 10% der Wolle in Form eines geruchlosen, hellgelben Lanolins u. das K₂CO₃ restlos zu gewinnen. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 673—74. 688—89. 1926. Eisenach.)

Willy Arndt, Hydro-Hexalin. Zur Herstellung von Seifen und wasserlöslichen Ölen. Die Verwendung von Hydrohexalin (Hydralin) zur Herst. von wasserlösl. Lösungsmm. u. als Ersatz anderer Emulgierungsmittel wird besprochen. (Kunststoffe 17. 4—5.)

BRAUNS.

- I. Orlow, Zur Frage der Entnahme von Durchschnittsproben bei Ölkuchen. Vf. untersucht die Frage, ob der Ölgehalt von Ölkuchenproben, die teils dem Rande, teils der Mitte des Kuchens entnommen sind, beständige Unterschiede aufweist. Er findet, daß im allgemeinen bei Ölkuchen, die auf der gleichen Presse erzeugt sind, konstante Unterschiede im Ölgehalt der einzelnen Zonen des Ölkuchens nicht vorhanden sind. Dagegen kann bei Proben von verschiedenen Pressen die Riffelung der Preßplatten von Einfluß auf den Ölabfluß u. damit auf den durchschnittlichen Ölgehalt der Kuchen sein. Zum Schluß werden allgemeine Regeln für eine gleichmäßige Probeentnahme gegeben. (Öl- u. Fett-Ind. Moskau [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1926. 8—10 Moskau.)
- J. Davidsohn, Analyse der Seife. II. Mitt. Fortsetzung des Analysenganges: Best. des unverseiften Fettes u. der unverseifbaren Bestandteile; des an Fett- oder Harzsäuren gebundenen Alkalis; des Gesamtalkalis. Bedeutung der Best. des gebundenen u. des Gesamtalkalis für die Seifenanalyse. Gehalt an reiner Seife. Best. des freien Alkalis; des Alkalicarbonates; der Füllmittel; des Silicates; des NaCl u.

KCl; des Kolophoniums. Analysenbeispiele. (Öl- u. Fett-Ind. Moskau [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1926. No. 7—8. 42—49. Berlin.) RÖLL.

J. Davidsohn, Bestimmung des freien Alkalis in den Seifen. Vf. prüft die bisherigen Methoden zur Best. des freien Alkalis in Seifen nach u. beschreibt eine neue, mit der man das freie Alkali in Riegel- u. Schmierseifen genau bestimmen kann. 3—5 g Riegelseife werden in 50—70 ccm 95% ig. A. h. gel., abkühlen gelassen u. mit ½10-n. HCl gegen Phenolphthalein titriert, stark wasserhaltige mit ½10-n. alkoh. HCl. Bei Schmierseifen werden 4—5 g wasserfreies Na₂SO₄ in kleinen Portionen zugefügt u. mit ½10-n. alkoh. HCl titriert. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 725—26. 1926. Berlin-Schöneberg.)

Jacob Ehrlich, Belleville, N. J., V. St. A., Gewinnung von Ölen aus pflanzlichen und tierischen ölhaltigen Substanzen durch Extraktion. Man behandelt das ölhaltige Gut bei geeigneten Tempp. mit im Kern halogenierten aromat. fl. KW-stoffen oder Gemischen derselben, z. B. mit einem Gemisch von o- u. p-Dichlorbenzol, trennt die Lsg. von dem Rückstand u. gewinnt das Öl aus der ersteren durch Abdest. der KW-stoffe. (A. P. 1610 270 vom 9/2. 1925, ausg. 14/12. 1926.)

Bohumil Jirotka, Deutschland, Schmelzen von harten Fetten. Man bringt die Fettklumpen auf einen heizbaren, über einem Schmelzkessel angeordneten Rost, zwischen dessen Stäbe rotierende Messer hindurchgreifen, welche die Fettklumpen gleichzeitig zerkleinern. (F. P. 614 626 vom 16/4. 1926, ausg. 18/12. 1926.) OELKER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hanns Carstens, Leverkusen, Gerhard Kröner, Köln, und Wolf-Johannes Müller, Wien, Reinigung von organischen Flüssigkeiten. Zum Reinigen organ. Stoffe, wie insbesondere Öle, Fette u. dgl. wird ein durch so viel Säure gefälltes Kieselsäure-Gel zum Adsorbieren der Verunreinigungen benutzt, daß die Rk. des Fällungsprod. alkal. bleibt. — Die Verunreinigungen werden viel besser adsorbiert als durch ein saueres Fällungsprod. (D. R. P. 439 268 Kl. 23b vom 11/12. 1924, ausg. 6/1. 1927.)

OELKER.

Oxydo-Gesellschaft für Chemische Produkte m. b. H., Thilo Kroeber, Berlin-Charlottenburg, und Paul Segebade, Zossen, Bleichen von Fetten, fetten Ölen, Wachsen, Wollfett, Fettsäuren u. dgl. mit organ. Superoxyden oder Perverbb., gek. durch gleichzeitige Einw. von O, sauerstoffhaltigen Gemischen o. dgl., vorteilhaft in der Wärme. — Es wird gegenüber der Verwendung von Superoxyden etc. für sich allein eine erhöhte Bleichwrkg. erzielt. (D. R. P. 439 059 Kl. 23a vom 12/10. 1924, ausg. 3/1. 1927.)

Continentale Akt.-Ges. für Chemie und R. Tern, Berlin, Destillieren von Ölen und Fetten. (E. P. 259 417 vom 1/12. 1925, ausg. 4/11. 1926. — C. 1926. II. 2026.)

OELKER.

Continentale Akt.-Ges. für Chemie und Reichsverkehrsbank e. G. m. b. H., Berlin, Herstellung von Trockenölen (Standölen) aus animalischen Ölen. (D. R. P. 438 014 Kl. 22 h vom 30/4. 1924, ausg. 4/12. 1926. — C. 1926. I. 2066.) THIEL.

Köln Rottweil A. G., Berlin, Herstellung von Oxydationsprodukten trocknender Öle. Das Öl wird in verteiltem Zustand (z. B. in wss. Emulsion) dem Oxydationsmittel ausgesetzt, Beispiel: 100 kg Leinöl werden mit 300 l W., in dem 1,5 kg Gummi arabicum gel. wurden, versetzt. Unter Bewegung wird Luft oder O eingeleitet. Es bilden sich feine Flocken von Linoxyn, die sich später leicht absetzen. (Schwz. P. 116 997 vom 18/6. 1925, ausg. 1/10. 1926. D. Prior. 11/8. 1924.)

Hermann Bollmann, Hamburg, Erhöhung der Haltbarkeit gereinigter Speiseöle. (D. R. P. 439 130 Kl. 53h vom 8/12. 1923, ausg. 8/1. 1927. — С. 1926. І. 3292 [А. Р. 1575529].) RÖHMER.

G. Ullmann, Seifen. Um bei Waschprozessen die Härtebildner u. andere den Waschprozeß störende Salze des W. unschädlich zu machen, verwendet man eine Mischung von gewöhnlicher Seife mit einer solchen, welche durch Verseifung sulfonierter Fette, Öle, Harze etc. hergestellt ist. (E. P. 259 437 vom 11/1. 1926, ausg. 4/11. 1926.)

OELKER.

A. H. R. S. Poole, Hove, Sussex, Reinigungsmittel zur Entfernung von Flecken aus Geweben u. dgl., welches aus NH₄Cl, KNO₃, Seife, W. u. etwas NaCl besteht. (E. P. 259 396 vom 30/10. 1925, ausg. 4/11. 1926.)

OELKER.

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

J. Soudier, Das Streichen von Geweben für wasserdichte Kleiderstoffe. Technologie der gummierten Gewebe. (Caoutchouc et Guttapercha 23. 13373—74. 1926.) EVERS.

J. Nüsslein, Katalysatoren der Textilveredelung. Die Eigenschaften u. Anwendungsweisen der Nekale u. Leonile werden besprochen. (Melliands Textilber. 8. 66 bis 67.)

SÜVERN.

M. Nopitsch, Neue Wege der Textilveredelung. Die beim Bleichen, Mercerisieren u. Färben durch die Mitbenutzung von Flerhenol M der Farb- u. Gerbstoffwerke Carl Flesch jr., Frankfurt a. M., erzielbaren Vorteile werden besprochen. (Melliands Textilber. 8. 48—50.)

C. H. Keutgen, Fettspaltung und Glyceringewinnung. Insbesondere die Autoklaven- u. die Twitchellspaltung werden in apparativer u. chem. Hinsicht besprochen. Als gut geeignet erwiesen sich schmiedeeiserne Autoklaven mit Cu-Futter. Bei Anwendung des Kontaktspalters kann man beliebig große ausgebleite oder ausgekupferte Gefäße benutzen. Dampfverbrauch beider Verff. etwa gleich. Wenn nicht destilliert werden soll, braucht nur auf ca. 90% gespalten zu werden. Der Rückgang in der Anwendung des enzymat. Spaltverf. wird bedauert, da die Fettsäuren u. die Rentabilität gut sind. Flüchtig wird die Glyceringewinnung skizziert. (Chem.-Ztg. 51. 62—64. 82—84. Marburg a. Lahn.)

Frederick Thomas Peirce und Reginald Joseph Stephenson, Die Einwirkung von Feuchtigkeit auf Baumwollgarn. Vergleich der Reißfestigkeit und Dehnbarkeit von appretierten und nichtappretierten Kettengarnen unter bestimmten atmosphärischen Bedingungen. Vff. untersuchen verschiedene Arten von gewöhnlichem u. von mit Sago- u. Weizenstärke appretierten Baumwollgarnen auf ihre Reißfestigkeit u. Dehnbarkeit bei steigendem Luftfeuchtigkeitsgehalt. Die erhaltenen Resultate sind in zahlreichen Kurven u. Tabellen (vgl. Original) zusammengestellt. Zum Schluß folgen Bemerkungen über Feuchtigkeitsmessung. (Journ. Textile Inst. 17. T 645—60. 1926. Didsbury, Shirley Inst.)

M. J. Stutzer, Die begleitenden Bakterien der Warmwasserröste des Flachses. Die Bakterien der Coligruppe sind in der Röstefl. während des ganzen Rösteprozesses vorhanden, der aerobe Bacillus Comeni jedoch nur in der 1. Phase, die Bakterien der Bacillus-subtilis-Gruppe nur im Beginne der Röstung. Bacterium Güntheri findet sich in beiden Phasen, die Zahl der Mikrokokken wird besonders am Ende der 2. Phase sehr groß. Schwefelbakterien erscheinen erst nach Ablauf der Gärung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 69. 164—78. 1926. Woronesch.) GRIMME.

John B. Speakman und A. C. Goodings, Die Chlorierung von Wolle. Vff. untersuchen die Ursachen, die die Unschrumpfbarkeit der Wolle durch Chlorierung bewirken u. die Mengen Cl, die notwendig sind, um diese Wrkg. hervorzurufen. Die mkr. Beobachtung der Einw. von Cl auf einen Wollfaden (vgl. Abb. im Original) zeigen, daß die Verminderung der Schrumpfbarkeit durch Bldg. einer Gallerteschicht, die durch die Einw. von Cl u. Seife zwischen der unangegriffenen Cortex u. der Cuticula erzeugt wird, erfolgt. Die Leichtigkeit, mit der diese Gallertschicht u. ihre umgebenden Schuppen durch Reibung entfernt wird, ist die Ursache für die nachteiligen Eigg.

unschrumpfbarer Wolle beim Tragen. Dieser Nachteil läßt sich durch Behandlung der chlorierten Wolle mit $K_2Cr_2O_7$ beseitigen. Die Mengen an Cl, die notwendig sind, um Wolle unschrumpfbar zu machen, sind bei Wollen verschiedener Herkunft verschieden, sie betragen 3,5—4°/0, bezogen auf Wolle. Der Grad der Unschrumpfbarkeit ist begrenzt durch die Schwierigkeit einer gleichmäßigen Chlorierung aller Fasern, besonders bei Garnen, wegen der leichten Absorption von Cl durch die äußeren Fasern. (Journ. Textile Inst. 17. T 607—14. 1926. Leeds, Univ.)

Adolf Preising, Die Appretur von erschwerter Seide im Strang. Ein prakt. erprobtes Rezept wird mitgeteilt. (Melliands Textilber. 7. 1039—40. 1926.) SÜVERN.

P. Heermann, Die Seidenerschwerung in ihrer Beziehung zur Faserschwellung. (Melliands Textilber. 7. 1031—34. 1926. — C. 1926. II. 2646.) SÜVERN.

A. Guenther, Katanol W ein wertvolles Hilfsmittel in der Halbwoll- und Halbseidenfärberei. Die Verwendung von Katanol beim Färben von Halbwolle nach der Zweibadmethode, beim Färben stückfarbiger Ware aus Baumwolle u. Kunstwolle, beim Noppendecken in carbonisierter Wollware, bei der Herst. von Zweifarbeneffekten auch auf Seide u. in der Halbseidenfärberei wird durch Beispiele erläutert. (Melliands Textilber. 8, 47.)

Aksel Arstal, Der Norrona Kunststein für Holzschliff. Vf. bespricht die Anforderungen, die ein Schleifstein für Holzschliff erfüllen muß, die Wichtigkeit der richtigen Korngröße u. seiner Härte, den künstlichen Norrona-Schleifstein u. dessen Vorteile. (Paper Trade Journ. 84. No. 1. 58—59.)

Brauns.

F. T. Carson, Bestimmung des Leimungsgrades von Papier. Beschreibung der verschiedenen Methoden zur Prüfung des Leimungsgrades mit Tinte, Reagentien, mit Hilfe der elektrolyt. Leitfähigkeit u. mit W., Beschreibung der verschiedenen Leimungsarten, Oberflächen- u. innere Leimung, u. Kritik dieser Methoden. Vf. vergleicht einzelne Methoden durch Verss. an 57 Papierproben u. findet, daß den Prüfungsmethoden der 3 ersten Gruppen Fehlerquellen anhaften, die diese zur Prüfung des Leimungsgrades der inneren Leimung ungeeignet machen. Die letzte Prüfungsart mit W. ist für diesen Zweck die geeignetste. Von diesen Methoden geben die Trockenindicator- u. die Roll- (curl-) Methode die übereinstimmendsten u. vom Grade der inneren Leimung abhängigsten Werte. (Department of Commerce. Technological papers of the bureau of standards. 1926. No. 326. 30 Seiten Sep.)

Wintermeyer, Neuerungen in Papierfabrikseinrichtungen. Beschreibung einer Entrindungsanlage nach Thorne, einer Zellstoffentwässerungsmaschine nach Voith, von Druckluftförderanlagen nach Bothner-Voith u. des Entlüftens der Trockenpartie durch die Druckluftblasanlage Grewin. (Papierfabr. 25. 33—43. Wchbl. f. Papierfabr. 58. 39—52. Heidenheim.)

Georg H. Golbs, Die Trockenwirkung der Papiermaschine für Selbstabnahme. Die Wirkungsweise der Selbstabnahmemaschinen ist beschrieben, aus erreichten Leistungen werden geeignete Kennzahlen errechnet. Auf Grund der so gewonnenen Erkenntnisse wird die zu erreichende mögliche Leistung für bestimmte Verhältnisse rechnerisch ermittelt. Zahlentafeln der errechneten Kennziffern. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 737—41. 757—62. 798—802. 817—27. 1926.)

Erik Hägglund und Torsten Johnson, Über die chemischen Eigenschaften und den verschiedenen Wert von Herbst- und Frühjahrsholz als Rohmaterial für die Fabrikation von Sulfitzellstoff. Frühjahrs- wie Herbstholz wird mit nahezu gleicher Geschwindigkeit aufgeschlossen. Die Herauslösung ist gleichwohl in gewissem Maße von der Kochung abhängig. Kocht man lange Zeit mit Kochsäure von niederer Wasserstoffionenkonz. (hoher CaO-Gehalt), so gibt das Frühjahrsholz eine um 2% höhere Ausbeute. Frühjahrsholz ergibt durchweg Laugen von niedrigerem Zuckergehalt als Herbstholz, das Frühjahrsholz scheint auch mehr Sulfit zu verbrauchen als Herbst-

holz, wenn auch der Verbrauch an SO₂ dabei geringer ist. Herbstholz ergibt auch mehr Carbonsäuren als Frühjahrsholz. Herbstholz ergibt stärkeres Papier, wenn die Reißlänge zugrunde gelegt wird, betrachtet man die Falzzahlen, so ist die Herbstfaser spröder als die Frühjahrsfaser. Mit der Dehnung verhält es sich wie mit der Reißlänge. (Papierfabr. 25. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 22—23. Abo.)

G. K. Bergman, Über das Verhältnis zwischen den Konstanten für den Grad der Aufschließung und Bleichbarkeit von Holzzellstoff und dem Chlorverbrauch bei der technischen Bleiche. Für die Best. des Aufschlußgrades u. der Bleichbarkeit für die vor der Bleiche entnommenen Proben der ungebleichten, bei Verss. benutzten Zellstoffe wurde die Roschierzahl, die Enso-Chlorzahl, der Tingle-Chlorfaktor u. die Berzmannzahl ermittelt. Die erhaltenen Resultate sind tabellar. zusammengestellt. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 742—46. 1926.)

Franz Roth, Celluloid und Cellon. Fabrikation u. Eigenschaften des Celluloids, Cellons u. der Cellonlacke. (Caoutchouc et Guttapercha 23. 13386—87. 1926.) EVERS.

Guthrie Oliver, Die Herstellung der künstlichen Seide. Kurze Schilderung der Viscoseseideherst. Einige Maschinen sind abgebildet. (Indian Textil Journ. 37. Nr. 434. 71—73. 1926.)
SÜVERN.

W. Weltzien, Zur Kenntnis des Feinbaues der Viscoseseiden. (Vgl. W. WELTZIEN, Seide 31. 387; C. 1926. II. 2646.) Die Zusammenhänge zwischen Quellung in der Längsrichtung u. Dehnbarkeit in trocknem Zustande werden eingehend erörtert u. ihrer Gültigkeit in weiten Grenzen wird gezeigt. Auf den grundsätzlichen Unterschied zwischen umkehrbaren (W.) u. nicht umkehrbaren (NaOH-Lsg.) Quellungsvorgängen wird hingewiesen, die Bedingungen in den substantiven u. bas. Farbbädern entsprechen denen der umkehrbaren Quellung. Mechan. Vorbehandlung (Dehnung) verändert sowohl die Dehnbarkeit, als auch die Quellung in der Längsrichtung, jedoch werden diese Veränderungen durch Quellung in W. u. folgendes Trocknen ohne Spannung zu einem erheblichen Teil wieder rückgängig gemacht, besonders wird die Dehnbarkeit wieder völlig erreicht. Es bleibt jedoch eine gewisse Verlängerung des Fadens zurück, die nicht groß ist, wenn die ursprüngliche mechan. Einw. auf die lufttrockne Faser stattgefunden hat, die dagegen zu sehr hohen Beträgen ansteigt, wenn in nassem Zustande gedehnt wurde. Nach Darlegung der modernen Ansichten über die Faserstruktur wird gezeigt, daß sich die vorstehenden Beobachtungen einfach erklären lassen, wenn man die auf anderem Wege bewiesene Anschauung der inhomogenen Zus. der Fasern aus Krystalliten bzw. Primitivfasern zugrunde legt. An prakt. Beispielen wird die Bedeutung der Befunde für die Herst. u. Verarbeitung der Kunstseide gezeigt. (MEL-LIANDS Textilber. 7. 1034-39. 1926.) SÜVERN.

Hanns Kaiser, Kunstseide. Einige einführende Bemerkungen. Die immer mehr zurücktretende Bedeutung der Nitroseide u. die wachsende der Cu- u. Viscoseseide wird geschildert. Die Aufnahmefähigkeit der Textilindustrie für Kunstseide ist noch nicht erschöpft. Wirtschaftliche Angaben. (Seide 32. 9—10. Berlin.) SÜVERN.

Kurt Götze, Naturseide und Kunstseide, ein Vergleich. Die Eigenschaften der verschiedenen Kunstseiden werden besprochen. Wesentlich ist, für die zu schaffenden Erzeugnisse eine sachgemäße Auswahl unter den Kunstseidearten zu treffen. Mit der echten Seide, der auch Mängel anhaften, braucht die Kunstseide den Vergleich nicht zu scheuen. (Seide 32. 16—19. Krefeld.)

R. O. Herzog, Über Acetatseide. Angaben über die zu verwendende Cellulose, primäres u. sekundäres Acetat, das Verh. des sekundären Acetats zu Plastizierungsmitteln, Lösen der Acetylcellulose, Verspinnen, Nachbehandeln u. Färben. (Papierfabr. 25. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 17—18. Dahlem,) Sü.

Wilhelm Tusch, Etwas über die Präparation der Kunstseide. Eine von der Chem. Fabrik Joh. Wilh. Schürmann in Barmen in Pulverform in den Handel gebrachte Präparation dringt restlos in den Faden ein, ist sehr ausgiebig u. eignet sich besonders für Kettenkunstseide. (Melliands Textilber. 8. 74.) Süvern.

W. Weltzien, Über Erschwerungsbestimmungen an Seiden. Nach Versuchen von Paula Fowinkel. Bei der Best. der Erschwerungshöhe kann höchste analyt. Genauigkeit nicht erwartet werden, Ergebnisse, die innerhalb 5% mit den Betriebsergebnissen übereinstimmen, wird man als gut, solche zwischen 5—10% als ausreichend, Abweichungen über 10% als schlecht bezeichnen können. Die Aschenmethode ist am bequemsten, etwas umständlicher sind die Abziehmethoden, zeitraubend u. genau zu überwachen ist die N-Methode. Bei unerschwerten Kreppseiden kommt man auffallenderweise zu niedrigeren N-Mittelwerten, als bei vielen Grègen. Tabellar. Zusammenstellung. (Seide 32. 28—33. Krefeld.)

Paul Karrer, Zürich, Schweiz, Verfahren zur Darstellung von Baumwollfasern, die sich direkt durch saure Farbstoffe anfärben lassen. (D. R. P. 438 324 Kl. 8m vom 28/3. 1925, ausg. 11/12. 1926. — C. 1926. II. 1200.)

World Bestos Corp., übert. von: W. Nanfeldt, New York, V. St. A., Asbestmassen. Man vermischt Asbestfaserbrei in W. mit einer durch Kochen von Harz mit NaOH erhältlichen Harzseife u. fällt mit Alaun; der Mischung kann man noch Graphit zusetzen. Ein aus dieser Mischung hergestelltes Papier kann durch Imprägnieren mit Glycerin biegsamer gemacht werden, falls dies Papier zum Umkleiden von Metalldrähten dienen soll, so wird das Metall vorher mit einem Überzug von Paraffin versehen. Der Asbestfaserbrei kann auch zur Herst. von Garnen für Bremsklötze usw. dienen. (E. P. 261 044 vom 8/11. 1926, Auszug veröff. 31/12. 1926. Prior. 6/11. 1925.)

William M. Steele, San Francisco, übert. von: Fernando Somoza Vivas, Oakland, California, V. St. A., Flammensichermachen von Dachdeckungen. Man imprägniert die Pappe mit einer Mischung aus 40 Teilen Asphalt, 10 Teilen Harz, 15 Teilen eines trocknenden Öles, 10 Teilen fein gepulverte Holzkohle, 12,5 Teile Borax u. 12,5 Teilen (NH₄)₂SO₄. (A. P. 1612677 vom 14/6. 1923, ausg. 28/12. 1926.)

Robert H. van Schaack jr., Evanston, Illinois, V. St. A., Celluloseestermischungen. Sie bestehen aus Mischungen von Celluloseestern mit einem Benzylester einer Oxyfettsäure, wie Benzyllactat, -citrat. Durch Vermischen von 10 Teilen Cellulosenitrat mit 5 Teilen Schellack, 5 Teilen Benzyllactat, 20 Teilen A., 20 Teilen Äthylacetat, 20 Teilen Butylalkohol, 20 Teilen Butylacetat, 10 Teilen Toluol u. den erforderlichen Mengen Pigmenten usw. erhält man einen Lack. (A. P. 1612669 vom 21/8. 1925, ausg. 28/12. 1926.)

A. Classen, Aachen, Celluloselösungen. Bei dem Verf. nach E. P. 236281; C. 1926. I. 3945 (vgl. auch F. P. 595791; C. 1926. I. 1742) werden die metall. Katalysatoren ganz oder teilweise ersetzt durch Metalloxyde, auf welche HCl wenig oder überhaupt nicht einwirkt, z. B. WO₃, V₂O₃ oder MoO₃. Die Katalysatoren werden auf indifferente nichtmetall. Träger, wie Holzkohle, Koks etc. oder auf akt. metall. Träger, wie Wo, niedergeschlagen. (E. P. 261 494 vom 3/9. 1925, ausg. 16/12. 1926.) Oelker.

Pathé Cinéma (Anciens Etablissements Pathé Frères), Seine, Frankreich, Gewinnung von Benzylcellulose. Man vermischt das bei der Einw. von Benzylchlorid auf Alkalicellulose erhältliche Gemisch von Benzylalkohol, Benzylcellulose, etwas unverändertem Benzylchlorid, Kochsalz u. W. in einer Mischvorr. mit Ricinusöl, ungefähr 2,5 Liter auf 500 g angewandte Baumwolle bis eine völlig gleichmäßige, Mischung entstanden ist; hierzu gibt man CH₃OH in solchen Mengen, daß alles Ricinusöl u. der gesamte Benzylalkohol gelöst wird, hierbei scheidet sich die Benzyl-

cellulose als unfühlbar feines Pulver ab, das leicht durch Waschen mit W. vom Kochsalz usw. befreit werden kann. An Stelle des Ricinusöl kann man auch andere Öle verwenden, die Benzylcellulose nicht lösen u. mit Benzylalkohol u. dem Waschalkohol mischbar sind. (F. P. 615 349 vom 24/9. 1925, ausg. 5/1. 1927.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Chr. Ammon, Der Zusatz von Abgasen industrieller Feuerungen zur Vergasungsluft der Generatoren. Vf. empfiehlt, den Zusatz von Wasserdampf zur Vergasungsluft der Generatoren zu ersetzen durch ein Abgas-Dampfgemisch. (Chem.-Ztg. 51. 41.) JUNG.

Cecil H. Lander, Die Entwicklung der Kohleverwertung. Besonders die Tieftemperaturverkokung mit engl. Kohlen u. die damit gewonnenen Prodd., insbesondere der Koks, werden behandelt. (Iron Age 118. 1702—03. 1742—43. 1926. Dep. of Sc. and Ind. Research, England.)

WILKE.

- G. A. Brender à Brandis und J. W. Le Nobel, Eine vergleichende Untersuchung über die Reaktionsfähigkeit von Koks. Vff. heben die Wichtigkeit der richtigen Auswahl von Koks mit bestimmten reaktiven Eigenschaften für den jeweiligen Verwendungszweck hervor, ferner die Notwendigkeit der Schaffung zuverlässiger Laboratoriumsmethoden zur Best. der Reaktionsfähigkeit. Auf Grund umfassender eigener Untersserörtern sie krit. die z. Z. bekannten Arten der Best. u. stellen als Ergebnis ihrer Arbeiten fest: Es ist richtiger, die CO₂-Red. bei bestimmter Temp. zu beurteilen, als die Temp. des Reduktionsbeginns zu ermitteln. Die nach Bunte in Luft bestimmte Entzündungstemp. stimmt nicht immer mit der wirklichen Reaktionsfähigkeit überein. Ihre Best. nach verschiedenen Meßmethoden gibt für CO₂ u. Luft im allgemeinen parallele Werte, abgesehen von geringen, vor allem durch die Temp. bedingten Unterschieden. Besonders zu beachten ist der katalyt. Einfluß der Aschenbestandteile auf die Reaktionsfähigkeit von Koks. (Het Gas 47. 37—47. Delft, Labor. voor Scheikundige Technologie d. Techn. Hoogeschool.)
- G. F. van Limborch van der Meersch, Der Ruthssche Dampfspeicher im Betrieb der Koksgasanlage auf der Zuidergasfabriek zu Amsterdam. Auf Grund der Erwägung, daß bei der Wahl von Dampf zum Antrieb der Maschinen der Koksgasanlage dieser nach Arbeitsleistung durch Überhitzung noch für die Herst. von Wassergas Verwendung finden könnte, entschloß man sich, von elektr. Antrieb trotz seiner großen Vorteile abzusehen. Da die Dampfzufuhr zum Generator nicht kontinuierlich erfolgen kann, sondern durch die Heißblaseperioden unterbrochen wird, war die Zwischenschaltung eines Dampfspeichers erforderlich. Die von der Firma STORK & Co. in Hengelo aufgestellte Speicheranlage nach der Bauart RUTHs u. die mit ihr erzielten günstigen Ergebnisse werden eingehend geschildert. (Het Gas 47. 47—52.)

M. Tilgner, Kontrolle des Öles frischgefüllter Transformatoren. Die in den "Richtlinien für die Reinigung u. Wiederverwendung verbrauchter Transformatoren- u. Schalteröle" der Vereinigung der Elektrizitätswerke Nr. 372 angegebenen Grenzwerte scheinen etwas niedrig zu sein. (Chem.-Ztg. 51. 43. Zaborze.)

Jung.

E. Schneller, Einwirkung der aktivierten Bleicherden auf gesäuerte Schmieröle. Bei der Entfärbung wird der Säuregehalt der Mineralöle durch die deutschen Bleicherden nicht erhöht. Bei gesäuertem Schmieröl besitzen diese Erden eine entsäuernde Wrkg., ähnlich der von Floridin u. Fullererde. Bei den chem.-aktivierten Erden wird die Entsäuerung durch Adsorption hervorgerufen, bei Fullererde u. Floridin teils auf chem., teils auf adsorptivem Wege. Trockene haben bessere Wrkg. als feuchte Bleicherden. Die hochaktiven Erden üben die günstigste neutralisierende Wrkg. aus. Der Bleichprozeß verläuft im wesentlichen durch Adsorption, daneben kommt der Vorgang der kolloidchem. Ausflockung noch in Betracht. (Petroleum 22. 123 bis 127. 1926. Augsburg.)

C. Bunge, Die Bestimmung des Sandgehaltes in Maschinenfetten. Sie geschieht, den Richtlinien der "Gemeinschaftsstelle Schmiermittel" entsprechend, durch erschöpfende Behandlung von 10 g Fett mit Bzl.-A., Ausziehen des Filterrückstandes mit A. u. mit h. W. u. Wägung. Vf. fand kein handelsübliches Fett, daß "vollständig frei von mechan. Verunreinigungen" war. Ausschlaggebend ist nicht die Menge, die auf 100 g Fett bis zu 370 Stück betrug, sondern die Größe der verunreinigenden Sandkörnchen, die unabhängig vom %-Gehalt ist. (Chem.-Ztg. 51. 64.) Heller.

Ernst Terres und Heinrich Wolter, Über die Verkokungswärmen von Gas- und Kokskohlen. Vff. verstehen unter Verkokungswärme diejenige Wärmemenge in kgcal., die benötigt wird, um 1 kg lufttrockne Kohle von 20° bei irgend einer bestimmten Temp. in Koks zu verwandeln, bezogen auf Koks, fl. W. u. fl. Teer von 200 u. einschließlich der der äußeren Arbeitsleistung der gasförmigen Entgasungsprodd, entsprechenden Energie in kgcal. Eingehende Beschreibung der für die Verss, ausgearbeiteten Apparatur u. Meßmethode; von großem Wert war vor allem der weitgehende Wärmeschutz des Quarz-Entgasungsröhrchens, das durch Wicklung von CrNi-Draht in wenigen Minuten auf 700-1100° gebracht wird, innerhalb der Calorimeterbombe aus Bronze durch 2 ineinander passende Tonzylinder u. Auskleidung des Raums zwischen dem äußeren u. der Bombenwand mit Asbestwolle. Best. der W.-Werte u. Eichung der App., die Arbeitsweise, die zur Best, der Abhängigkeit der spezif. Wärmen von Koks u. Halbkoks von der Entgasungstemp, ausgeführten Messungen u. die mit einer Reihe von Kohlen verschiedener Zechen unternommenen Verss, zur Messung der Verkokungswärmen werden ausführlich geschildert. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse wird die Bedeutung der Verkokungswärmen für die Leistung von Verkokungsöfen erörtert u. empfohlen, bei der Beziehung der Ofengarantien auf Nutzeffekte zu unterscheiden zwischen einem heiztechn. Nutzeffekt aus dem Verhältnis der theoret. Verkokungswärme u. der im Ofen wirklich aufgewandten Wärmemenge u. einem therm. Wirkungsgrad mit Berücksichtigung des Wärmerückgewinns durch Abhitzeverwertung. Der Wärmebedarf für die Verkokung war bei den einzelnen Kohlen bei verschiedenen Tempp, äußerst ungleich, erst bei 1000° wiesen alle Sorten mit Ausnahme der Kokskohle "Präsident" nahezu denselben Wert von etwa 400 bis 420 kcal/kg Trockenkohle auf, die Ursache liegt wahrscheinlich in exotherm. Rkk. Die Best. der Verkokungswärmen dürfte vermutlich zu einer von der bisherigen Auffassung abweichenden Klassifizierung der Kohlen führen. (Gas- u. Wasserfach 70. 1-5. 30-34. 53-58. 81-85. Braunschweig, Techn. Hochsch.)

Sauermann, Einfluß der veränderlichen Zusammensetzung des Kokereigases auf seine wirtschaftliche Verbrennung. Vf. berechnet an Hand von 20 Betriebsgasanalysen die entsprechenden Verbrennungswerte u. folgert daraus: Der Heizwert ist kein Maß für Verbrennungstemp., D. oder CO₂-Gehalt, wohl aber für Luftbedarf u. Abgasmenge, die Beurteilung des Luftüberschusses nach dem CO₂-Gehalt ist ungenau. Bei bestimmtem Verhältnis von Gas zum Luftquerschnitt am Brenner ändert sich der Luftüberschuß mit der Zus. des Gases. Gase gleicher D. verhalten sich bei der Verbrennung gleichmäßiger als Gase gleichen Heizwerts, daher ist auch möglichst geringe Änderung von D. u. CO₂-Gehalt wichtig. (Gas- u. Wasserfach 69. 1135—1141. 1926. Essen.)

Johannes Fischer und Gustav Müller, Dessau, Brikettieren von Kohlenstaub mit Hilfe von Pflanzenmilchsäften als Bindemittel. (D. R. P. 438 741 Kl. 10 b vom 17/11. 1925, ausg. 27/12. 1926. — C. 1927. I. 673.)

OELKER.

L. C. Karrick, Salt Lake City, Utah, Destillation von kohlenstoffhaltigen Substanzen. Kohle, Schiefer u. dgl. werden in einem Strom überhitzten Dampfes der Dest. unterworfen, wobei der Dampf den Retorten etwa in der Mitte u. wenn erforderlich, auch noch am unteren Ende zugeleitet wird. Die Temp. kann zwischen 950 u. 1725° F.

variieren. — Man erhält Wassergas, Öle, Harze u. Koks, der in unterhalb der Retorten angeordneten, trichterförmigen Behältern gelöscht wird. (E. P. 261 362 vom 2/11. 1926, Auszug veröff. 12/1. 1927. Prior. 16/11. 1925.)

OELKER.

Karl Koller, Budapest, Vergasung von backenden Kohlen im Generator. Die Temp. in der Schwelzone des Generators wird durch endotherm. Rkk. ergebende, von fremder Stelle stammende Gase ständig unter der Vercrackungstemp. der Teerprodd. gehalten, wobei diese Gase mit Luft gemischt, in regulierter Menge durch den Rost zugeführt werden, zum Zwecke, das Backen der Kohle im Generator zu verhindern. — Bei solchen Kohlensorten, die auch bei Tieftemperaturschwelung Kolloidstoffe ergeben, kann man außerdem O oder Luft in den Schwelraum einführen, um diejenigen Kolloidstoffe, die trotz der Tieftemperaturschwelung ausscheiden, zu oxydieren u. somit die Backfähigkeit der Kohle zu vernichten. (D. R. P. 439 462 Kl. 10a vom 19/7. 1924, ausg. 12/1. 1927.)

Karl Brockmann, Essen, Schwelen bituminöser, gasdicht abgeschlossener Stoffe im Tunnelofen, dad. gek., daß stehende oder hängende hohlmantelige Zellen, deren Innenwand durchbrochen ist, das Schwelgut in ihrem Mantelraum aufnehmen u. auf der ganzen Länge in den verschiedenen Tunnelzonen jeweils gleichmäßig beheizt werden, wobei die Schwelabgänge im wesentlichen in der Lage ihrer Entstehung aus der dünnen Gutschicht — dadurch den Wärmedurchgang durch diese erleichternd — nach dem inneren Zellenraum austreten u. von hier abgeführt werden. — Zur Durchführung des Verf. dient eine Vorr., bei welcher die Schwelzellen satzartig zu Einheiten verarbeitet sind, die in hängender oder stehender Unterstützung u. in abdichtender Berührung durch den Ofenraum hindurchgefahren werden. (D. R. P. 428 207 Kl. 10a vom 19/8. 1924, ausg. 7/1. 1927.)

Kohlenscheidungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin, Verschwelen von Steinkohle in einem Drehrohrofen o. dgl. Zur Durchführung des Verf. gemäß D. R. P. 437 813 wird eine Vorr. benutzt, die durch einen besonderen Kanal gek. ist, welcher der am hinteren Ende des Drehrohrofens gelegenen Schnellschwelzone eine zusätzliche Menge von Heizgasen zuführt. — Die Vorr. bezweckt, das Schwelgut möglichst schnell auf die Teerbildungstemp. zu erhitzen. (D. R. P. 439 691 Kl. 10a vom 27/5. 1924, ausg. 14/1. 1927. Zus. zu D. R. P. 437813; C. 1927. I. 673.)

Heinz Waibel, Steele, Ruhr, Zerlegung von Teeren bzw. Teerölen in Pechstoffe und Öle ohne Destillation durch Behandlung mit organ., nicht aromat. Lösungsm., dad. gek., daß diesem Vorgang ein Erhitzen des zu behandelnden Gutes am Rückflußkühler vorgeschaltet wird. — 2. dad. gek., daß man während der Erhitzung am Rückflußkühler dauernd oder zeitweise Wasserdampf durch das erhitzte Gut durchleitet u. aus den abziehenden Dämpfen in bekannter Weise die Teeranteile zurückgewinnt. — Die erhaltenen Öle dicken beim Stehenlassen an der Luft nicht nach. (D. R. P. 439 804 Kl. 12r vom 1/7. 1926, ausg. 18/1. 1927.)

A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges., Halle a. S., Raffination und Entschwefelung von benzinartigen Leichtölen, insbesondere von Schwelbenzinen. Als Raffinationsmittel werden Aldehyde, deren Polymerisationsprodd. oder Aldehyd entwickelnde Stoffe bei Ggw. von Polymerisationsmitteln, wie Säuren oder Alkalien, verwendet, wodurch die schwefelhaltigen Verunreinigungen in unl. Form ausgeschieden u. so von den Ölen getrennt werden. (D. R. P. 439 608 Kl. 12r vom 11/6. 1925, ausg. 15/1. 1927.)

Holger Schröder, Kopenhagen, Abdichtung von löcherigen Stellen in gefüllten Gasbehältern durch Anwendung des Metallspritzverfahrens, 1. dad. gek., daß man vor dem Aufspritzen des fl. Weichmetalles auf die löcherigen Stellen von außen biegsame Laschen durch Anpflocken, Anstiften, Anschrauben, Ankitten, Anlöten o. dgl. befestigt. — 2. dad. gek., daß man zum Abdichten winzig kleiner Durchlochungen die diese enthaltenden Flächenteile mit einer vorzugsweise aus einer Mischung von Asbeststaub u. Wasser-

glas bestehenden breiigen Kittmasse bestreicht, die gleichzeitig zum Anheften der Laschen dient. — Das Verf. eignet sich besonders zum Abdichten sehr kleiner Durchlochungen. (D. R. P. 439 868 Kl. 75c vom 25/8. 1925, ausg. 19/1. 1927.) KÜHLING.

Humphreys & Glasgow Ltd., Westminster, Engl., Vorrichtung zum Carburieren von Wassergas durch zerstäubtes Öl. (D. R. P. 439837 Kl. 26a vom 5/12. 1923, ausg. 19/1. 1927. — C. 1925. I. 2204.)

OELKER.

Béla Móry, Budapest. Gewinnung wertvoller Bestandteile aus Schwelwässern, insbesondere aus Braunkohlenschwelereien, unter Ausnutzung der Hitze der Schwelgase in Wärmeaustauschvorr., dad. gek., daß aus den aus dem Schwelwasser in der ersten Wärmeaustauschvorr. entwickelten Dämpfen in zwei über dieser angeordneten Absorptionaspp. durch Waschen mit Ätzlauge u. H₂SO₄ nacheinander Phenole u. NH₃ gewonnen werden, u. daß in einer an diese anschließenden Kühlanlage verd. Acetonlsg. kondensiert wird. (D. R. P. 438 983 Kl. 26d vom 10/10. 1924, ausg. 31/12. 1926. Ungar. Prior. 14/1. 1924.)

Julius Müller, Gerthe-Hiltrop, Verarbeitung von Ölschiefer u. dgl. durch aufeinanderfolgendes Schwelen, Vergasen, Brennen u. Abkühlen von Ölschieferpreßlingen in einem Arbeitsgang zwecks Gewinnung von Destillaten u. Bausteinen, dad. gek., daß die Preßlinge in an sich bekannter Weise gitterwerkartig, mit Zwischenräumen über- u. nebeneinander, gestapelt u. in abgeteilten Mengen von aus den gleichen gepreßten Einzelstücken aufgebauten, dünnwandigen Retorten hohlmantelartig allseitig abdichtend umschlossen werden. — Die Destillate werden restlos u. unzersetzt gewonnen. (D. R. P. 439 464 Kl. 10a vom 25/8. 1925, ausg. 11/1. 1927.) OELKER.

Standard Oil Co., Whiting, Ind., übert. von: Benjamin B. Schneider, Wilmette, Ill., Umwandlung höhersiedender in niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe. Man verwendet einen App., der eine Vielzahl von Einheiten aufweist, die jede ein Heizrohr besitzt, in der das Öl auf die Umwandlungstemp. erhitzt wird, u. eine erweiterte Kammer, die auf der Umwandlungstemp. gehalten u. in die das Öl eingeführt wird; ferner sind Vorr. zum Abziehen der in der Kammer gebildeten Dämpfe nach dem Dephlegmationsturm u. Vorr. vorgesehen zum Drücken des Rückflusses von dem Turm in das Heizrohr. (A. P. 1609 001 vom 12/6. 1925, ausg. 30/11. 1926.)

Leprince & Sieveke A.-G., Herford, Reinigen von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Mineralölen, Braunkohlenölen usw. durch Dest. in Ggw. von an sich zur Ölreinigung brauchbaren Stoffen, dad. gek., daß die reinigenden Stoffe, wie Bleicherde, Entfärbungskohle u. dgl. dem Öl nur in kleinen u. die Entstehung schlammartiger Konsistenz der Mischung ausschließenden Mengen, z. B. bei Bleicherde vorteilhaft in Mengen von wenigen Prozenten zugefügt werden. — Es wird nicht nur das Destillat, sondern auch der Destillationsrückstand in seinen Eigenschaften verbessert. (D. R. P. 438 754 Kl. 23b vom 22/6. 1924, ausg. 24/12, 1926.)

G. E. Heyl, Westminster, Engl., Cracken von Kohlenwasserstoffen. Die Dämpfe, welche durch Cracken von Ölen, Teer, Pech, Kreosot etc. durch Erhitzen auf 600—1000° erhalten werden, fraktioniert man in einer geeigneten Kolonne, um die hochsdd. Bestandteile abzuscheiden, die dann einem weiteren Crackprozeβ unterworfen werden. Die hierbei entstehenden Dämpfe werden ebenfalls von den hochsdd. KW-stoffen befreit, die dann nochmals gecrackt werden. (E. P. 259 493 vom 6/5. 1926, ausg. 4/11. 1926.)

Atlantic Refining Co., Philadelphia, übert. von: Richard B. Chillas jr., Philadelphia, Fraktionierte Destillation insbesondere von Kohlenteerdestillaten o. dgl. u. Petroleum. Man führt einen Austausch zwischen herabfließender (Rückfluß-) Fl. u. den emporsteigenden Dämpfen herbei. Dabei entfernt man einen bestimmten Prozentgeh. der gesamten Rückflußfl. u. bringt den Rest als Rückflußfl. in ein Fraktionierverhältnis zu den aufsteigenden Dämpfen. (A. P. 1612572 vom 30/6. 1925, ausg. 28/12 1926.)

Zieley Processes Corp., New York, übert. von: James C. Ryder, Passaic, N. J., David T. Williams, Paterson, N. J., John D. Zieley, New York, Archibald D. St. John, Millburn, N. J., und Thomas T. Gray, Elizabeth, N. J., Destillation unter Hochvakuum. (Aust. P. 21 406 vom 15/1. 1925, ausg. 20/8. 1925. — C. 1926. II. 2862.) KAUSCH.

Zeche Mathias Stinnes, Essen, Ruhr (Erfinder: F. Müller und Peter Hützen, Karnap), Reinigung von Schwelbenzinen. Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß an Stelle des A. Aceton als Waschfl. benutzt wird. — Es wird ein Reinbenzin erhalten, das dem durch A. gereinigten in Qualität nicht nachsteht. (D. R. P. 439 006 Kl. 12r vom 8/11. 1923, ausg. 31/12. 1926. Zus. zu D. R. P. 437048; C. 1927. I. 675.)

Bernard Ormont Associates Inc., New York, übert. von: Bernard Ormont, New York, Gasolin und andere Kohlenwasserstoffe. Man erhitzt ein KW-stofföl auf die Verdampfungstemp., aber nicht derart, daß alles verdampft. Unabhängig davon verdampft man W. u. führt den nicht verdampften Ölrest in den Wasserdampf, wo er gänzlich verdampft. Das Gemisch von Öldämpfen u. Wasserdampf wird einer zusätzlichen Erhitzung unterworfen. (A. P. 1608 664 vom 27/5. 1921, ausg. 30/11. 1926.) KAUSCH.

Lester Kirschbraun, Chicago, Illinois, V. St. A., Bituminöse Massen. Man vermischt ein geschmolzenes Bitumen mit einem Gemisch von Ton in W., bis eine Emulsion entstanden ist; die so erhaltene feuchte plast. M. kann ohne Anwendung von Wärme durch bloßen Zusatz von W. fl. gemacht werden. (Can. P. 245 710 vom 23/5. 1924, ausg. 30/12. 1924.)

La Trinidad, Soc. an., Frankreich, Emulsionen asphaltischer, bituminöser usw. Massen. Gegebenenfalls gepulverte mineral. Füllstoffe enthaltender Asphalt, natürliches oder künstliches Bitumina, Petroleumpech, Steinkohlen- oder Gasteer u. dgl. wird mit einem emulgierenden Mittel, z. B. Seife o. dgl., vermischt. Die bei Wasserzusatz entstehenden Emulsionen werden zum Bau u. zur Ausbesserung von Straßen verwendet. (F. P. 609 966 vom 25/1. 1926, ausg. 27/8. 1926.) KÜHLING.

Werschen-Weißenfelser Braunkohlen Akt.-Ges., Halle a. S., und Arthur Fürth Köpsen b. Webau, Bez. Halle, Vorrichtung zum Spalten von Mineralölen. Bei der Umwandlung von Mineralölen u. ähnlichen, vorwiegend aus Paraffin-KW-stoffen bestehenden hochsd. Ölen in leichtsd. Benzine oder benzinartige Stoffe durch Druckdest, in Ggw. im Dampfraum befindlicher Katalysatoren unter Rücklauf der höhersd. Kondensate in den Verdampfer u. Vermeidung der Berührung des Rücklaufes mit dem Katalysator, wird der letztere in einem ringförmigen, durch konzentrische Zylinder gebildeten Raum in einem auf einen Autoklaven aufgedichteten Zersetzungsaufsatz angeordnet. — Die Ausbeute an leichtsd. Ölen wird erhöht. (D. R. P. 439 010 Kl. 23 b vom 12/12. 1922, ausg. 31/12. 1926.)

Erwin Blümner, München, Kontinuierliche Destillation von Mineralölen u. dgl. Die zu destillierenden Fll. werden im Gemisch mit Gasen, z. B. H, durch eine von außen beheizte Metallschmelze in fein verteiltem Zustande hindurchgeleitet u. dabei mit Katalysatoren in Berührung gebracht, die in der Metallschmelze als verteilend wirkende Füllkörper oder als Einsatz enthalten sind. — Das Verf. ist auch besonders geeignet zur Vornahme von chem. Rkk. zwischen Fll. u. Dämpfen oder Gasen. (D. R. P. 439 712 Kl. 23b vom 31/7. 1921, ausg. 17/1. 1927. Zus. zu D. R. P. 338 846; C. 1922. II. 1072.)

Ölwerke Stern-Sonneborn A.-G., Hamburg, und Hans Vogel, Blankenese Erhöhung der Zähflüssigkeit von Mineralölen, dad. gek., daß trocknende oder halbtrocknende Öle unter Erhitzen vorgeblasen u. vor Bldg. von Ausscheidungen im Mineralöl aufgenommen werden u. das Gemisch weiter geblasen wird. — 2. dad. gek., daß der Zusatz des Mineralöls zu dem vorgeblasenen trocknenden oder halbtrocknenden Öl stufenförmig erfolgt. — Die Prodd. sollen für Schmierzwecke verwendet werden. (D. R. P. 439 103 Kl. 23c vom 2/11. 1924, ausg. 4/1. 1927.)

OELKER.

Ernest Schulz, Australien, Verfahren zur Gewinnung und Umwandlung von Leichtöl oder Motortreibmittel, rohem Mineralöl, Öl aus Tonen, Teerölen usw. Man läßt die Gase aus den Retorten für die genannten Öle durch einen zwischen der Retorte u. dem Kondensator angeordneten Fraktionierapp. gehen u. führt sie dann in den Kondensator. (F. P. 613 817 vom 31/3. 1926, ausg. 30/11. 1926.)

Walter Baker Clifford, Framingham, V. St. A., Reinigen von Schmierölen von Kohlenwasserstoffmotoren. (D. R. P. 439 220 Kl. 23a vom 9/5. 1925, ausg. 7/1. 1927. A. Prior. 16/5. 1924. — C. 1926. II. 851.)

OELKER.

Compagnie Industrielle des Moteurs à Explosion (C. I. M. P.), Paris, und Daniel Perrier, Unieux, Frankr., Reinigungsapparat für Öle, insbesondere Schmier-öle, von Explosionsmotoren u. dgl. nach D. R. P. 417 862, gek. durch die besondere Anordnung von konzentr., kreisringförmige Kammern bildenden Rippen, die alle mit der unteren Wandung des Verteilers aus einem Stück bestehen können oder die in solcher Weise ausgebildet sind, daß von je zwei benachbarten Rippen die eine mit der unteren Wandung des Verteilers u. die andere mit der oberen Wandung aus einem Stück besteht. — 2. gek. durch die Anordnung von Öffnungen, die dazu bestimmt sind, die erste Kammer des Reinigers mit dem eigentlichen Verteiler zu verbinden, sei es oberhalb der äußeren Rippe, sei es in der Nähe der der Mitte des App. zunächstliegenden Rippe. — Die Wirkungsweise des durch das Hauptpat. geschützten App. wird durch diese Einrichtungen verbessert. (D. R. P. 439 711 Kl. 23a vom 1/12. 1925, ausg. 18/1. 1927. Zus. zu D. R. P. 417862; C. 1926. I. 1088.)

Doherty Research Co., New York, übert. von: Henry N. Lyons, East Orange, N. J., V. St. A., Schmieröl für Blattfedern u. dgl., welches aus einem Mineralschmieröl, sekundärem Butylalkohol, Petroleum u. gegebenenfalls Graphit zusammengesetzt ist. (A. P. 1610 458 vom 22/1. 1925, ausg. 14/12. 1926.)

Standard Development Co., New York, übert. von: A. E. Becker, Elizabeth, N. J., Schmiermittel, insbesondere für die Zylinder u. Transmissionen von Automobilen u. dgl., welches aus einer Auflsg. von Seife, z. B. von Natriumoleat, in einem Zylinderöl besteht. (E. P. 260 602 vom 28/10. 1926, Auszug veröff. 30/12. 1926. Prior. 29/10. 1925.)

OELKER.

M. Watkins, Manhattan, N. Y., Schmierverfahren. Die Schmierung von Metallflächen, welche bei hohen Tempp. einer Reibung ausgesetzt werden, wird dadurch bewirkt, daß man den betreffenden Teilen in der Kälte ein asphaltartiges Mineralöl zuführt u. sie danach unter Vermeidung einer Oxydation so hoch erhitzt, daß die leichteren Bestandteile des Öles verdampfen u. auf den Metallteilen eine schmierend wirkende Schicht von C zurückbleibt. (E. P. 261 214 vom 11/1. 1926, ausg. 9/12. 1926.) OELKER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: Albert Hinze, Parlin, N. J., Füllmittel für Holz und Metall, insbesondere bei der Aufbringung von Nitrocelluloselsgg. auf diese Stoffe zwecks Erzeugung ebener Überzüge, bestehend aus Silex (gepulverter Quarz), einem weichen Ölharz, Nitrocellulose u. einem flüchtigen Lösungsm. für die beiden letztgenannten Stoffe. (A. P. 1594521 vom 13/3. 1922, ausg. 3/8. 1926.)

Louis Bringer, Paris, Imprägnierungsverfahren für Holz. Mit den üblichen Imprägnierungsmitteln wird derart gearbeitet, daß die Hölzer u. das benutzte Imprägnierungsmittel vor dem Zusammenbringen auf möglichst verschiedene Tempp. gebracht werden. So wird z. B. das Holz in einem Trog oder in einem Kessel mittels einer Dampfschlange o. dgl. erhitzt, dann die gut gekühlte Imprägnierungsmasse zugesetzt, oder man kühlt die Hölzer ab u. setzt die Imprägnierungsmittel h. zu. Das Verf. kann je nach Bedarf mehrmals hintereinander angewendet werden u. ermöglicht eine tiefere Imprägnierung als die bisher übliche Arbeitsweise. Es eignet sich besonders für Telegraphenstangen. (F.P. 600 696 vom 11/7. 1925, ausg. 12/2. 1926.) SCHOTTL.

Maurice Davène, Frankreich, Apparate zur Verkohlung von Holz in geschlossenen Gefäβen. Die vom Herd kommenden h. Gase erreichen den Schornstein nur nach Passieren eines verhältnismäßig langen Weges in den ringförmigen Räumen der Retorte. (F. P. 612 310 vom 25/2. 1926, ausg. 21/10. 1926.) KAUSCH.

Eugène Désiré Deperrois, Paris, Verfahren zur Herstellung von Essigsäure unmittelbar aus rohem Holzessig. Das Verf. besteht darin, die entteerten Holzessigdämpfe
bei Tempp., bei denen die CH₃CO₂H gerade schon flüchtig wird, durch einen App.
zu schicken, in dem in verschiedenen Kammern sich die CH₃CO₂H durch bestimmte
Anordnung von Heiz- u. Kühlschlangen mehr oder weniger verd. niederschlägt, während
die niedrigsd. Anteile nicht kondensiert werden u. entweichen. Die Vorr. ist auch für
alle anderen derartigen Trennungen analog zu gebrauchen. (F. P. 601 156 vom 18/10.
1924, ausg. 24/2. 1926.)

Robert M. Gerlach, Berlin-Halensee, Motortreibmittel, das im wesentlichen aus Benzolspiritus besteht, gek. durch einen Zusatz sehr geringer Mengen (etwa ½000) von Naphthensäure, um die Schädigung von Metallteilen zu verhüten. (D. R. P. 438 889 Kl. 23b vom 28/5. 1924, ausg. 29/12. 1926. Zus. zu D. R. P. 414246; C. 1925. II. 1925.)

Robert Maria Gerlach, Berlin-Halensee, Motortreibmittel. Den durch das D. R. P. 414 246 geschützten Motortreibmitteln, die im wesentlichen aus Benzolspiritus bestehen, werden sehr geringe Mengen (etwa ½0/0) gesätt. oder ungesätt. Fettsäuren, mit Ausnahme der Ölsäure, sowie von Fettsäuremischungen oder von Mischungen von Fettsäuren mit Naphthensäure zugesetzt. — Es wird die gleiche Wrkg. wie mit Ölsäure gemäß dem Hauptpat. erzielt. (D. R. P. 439 549 Kl 23b vom 12/10. 1924, ausg. 13/1. 1927. Zus. zu D. R. P. 414246; C. 1925. II. 1325.) OEL.

Hans Herzog, Basel, und W. Hüssy-Bühler, Aarburg, Schweiz, Herstellung eines Motortreibmittels, insbesondere für Explosionsmotoren, dad. gek., daß man ein Gemisch von Roh- oder Leuchtpetroleum u. wasserhaltigem oder reinem A. unter Druck u. erhöhter Temp. über oder durch einen Katalysator leitet u. der durch Kondensation erhaltenen u. nach Entfernung der festen KW-stoffe zurückbleibenden fl. Fraktion 20—50% Bzn. zumischt. — 2. dad. gek., daß das Mischungsverhältnis von Petroleum zu A. 9:1 beträgt. — Als Katalysator kann man z. B. geschmolzenes Pb verwenden, dem man zwecks Erniedrigung des F. Bi oder Cd zumischen kann. (D. R. P. 439 550 Kl. 23b vom 11/3. 1926, ausg. 13/1. 1927.)

Edward J. Smith und Elmer E. Smith, Canton, Ohio, übert. von: John W. Cain, Wilmont, Ohio, V. St. A., *Motortreibmittel*, welches aus 100 Gallonen Gasolin, 30 Gallonen Petroleum, ¹/₂ Gallone Terpentin u. 4 Unzen Fichtenteer zusammengesetzt ist. (A. P. 1610 998 vom 1/6. 1922, ausg. 14/12. 1926.)

OELKER.

Asiatic Petroleum Co., Ltd., und J. Kewley, Great St. Helens, London, Motortreibmittel, welches aus Gasolin o. dgl. mit einem Zusatz von Nickelcarbonyl besteht, z. B. aus 997 Pfund Gasolin u. 3 Pfund Nickelcarbonyl. Letzteres soll als Antiklopfmittel wirken. (E. P. 259 314 vom 10/7. 1925, ausg. 4/11. 1926.)

OELKER.

Elektro-Technisches Unternehmen W. A. Parschin, Leningrad, Elektrischer Rauchgasprüfer, beruhend auf der durch die Gasart bedingten verschiedenen Abkühlung eines geheizten elektrischen Widerstandskörpers, dad. gek., daß anstatt des üblichen runden, drahtförmigen Widerstandskörpers mit einer Federspannvorr. in den Kammern des Prüfers ein fest angespanntes, mehrmals umgebogenes flaches Metallband angewandt ist, welches an einem Rahmen fertig montiert u. in die spaltförmige Kammer des Gebers eingesetzt ist. — Die Bandform der Widerstandskörper bewirkt eine viel größere Wärmeableitung als sie durch Drähte zu erzielen ist. (D. R. P. 439 525 Kl. 421 vom 7/8. 1925, ausg. 13/1. 1927.)

Jessy Lindsay and V. H. Mottram, Manual of modern cookery. London: Univ. of London 1927. (316 S.) 8°. 4 s. 6 d.

Rules for burning coal in small furnaces. Lafayette, Ind.: Purdue Univ. 1926. (6 S.) (Engeneering extension dept, circ. no. 9.)

Studi geologici per la ricerca del petrolio in Italia (Ministero dell'Economia Nazionale; r. Ufficio geologico.) Rom: Provveditorato generale dello Stato, Libreria (E. Cuggiani) 1926. (VIII, 288 S.) 8°. con atlante de 18 tavole. L. 120.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Howard T. Barnes, Theorie und Anwendung von Thermit zur Beseitigung von Eisbildungen. Thermit ist zur Sprengung von Eisbergen u. Eisschollen gut geeignet. (Journ. New England Water Works Assoc. 40. 312—21. 1926. Montreal, Mc Gill-Univ. Physikal. Inst.)

Splittgerber.

H. Muraour, Bemerkung über die Theorie der explosiven Reaktion. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 981; C. 1926. II. 2764.) Die Zers. der Explosivstoffe kann auf drei verschiedene Arten vor sich gehen. Man unterscheidet eine Zers, durch langsames Erhitzen, Entzündung in geschlossenem Gefäß u. die Detonation. Im ersten Falle beobachtet man bereits unterhalb der eigentlichen Explosionstemp. eine Zers., so beim einfachsten Beispiel beim Pb(N₃)₂ eine Entw. von N₂. Dies erklärt Vf. daraus, daß nicht alle Moll. die gleiche Temp. besitzen u. daß diejenigen, welche die Zers.-Temp. erreicht haben, N2 entwickeln. Dabei wird Energie frei, welche, wenn sie nicht abgeleitet wird, das Gemisch zur Entzündung bringen kann. Andere Explosivstoffe, wie Nitroglycerin usw., können sich auch langsam zersetzen, u. zwar entstehen dabei andere gasförmige Prodd, als bei der Explosion, u. ein fester, nicht explosiver Rückstand hinterbleibt. Häufig entsteht dabei NO, welches eine auf die Zers, katalyt. Wrkg, ausübt. Gasförmige HCl verzögert die Zers. Bei der Zers. im geschlossenen Gefäß unter Druck sind die beiden wichtigsten Faktoren der Druck der entwickelten Gase u. die Oberfläche des Explosivstoffs. Denn die Anzahl der Schwingungen der Moll. pro qcm ist proportional dem Druck u. die Stöße der Moll. erfolgen nur auf die Oberfläche. Die Oberfläche ist nur schwer zu bestimmen, denn sie kann nicht als undurchlässig für die Gase angesehen werden. Man kann daher für jedes Pulver nur empirische Koeffizienten aufstellen. Genaue Messungen können nur für Pulver ohne Zusätze angestellt werden u. bei ihnen hat sich gezeigt, daß die Verbrennungsgeschwindigkeit proportional dem Druck ist. Bei der Detonation wird das Mol. nicht durch Stöße von gasförmigen Moll. auf seine Explosionstemp. gebracht, sondern die Energie wird von der Explosionswelle geliefert, welche wiederum durch die Zers. des Stoffes unterhalten wird. Es besteht daher gegenüber dem zweiten Fall der Unterschied, daß das Explosionsmittel rascher auf seine Explosionstemp, gebracht wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1711—16. 1926.) ENSZLIN.

Jacques Delpech, Frankreich (Ille-et-Vilaine), Erhöhung der Treibkraft rauchloser Pulver. Die Pulverblättchen oder -röhrchen werden mit Hilfe einer Nadel mit zahlreichen feinen Perforierungen versehen. (F. P. 613 794 vom 22/3. 1926, ausg. 29/11. 1926.)

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: Wendell R. Swint, Wilmington, Del., V. ST. A., Sprengstoff, welcher aus Nitroglycerin, NH₄NO₃, NaNO₃, NaCl u. Bagassepech zusammengesetzt ist. Der Zusatz der zuletzt genannten Substanz bezweckt, die D. des Sprengstoffs zu verringern. (A. P. 1609 221 vom 13/4. 1922, ausg. 30/11. 1926.)

Liquid Oxygen Explosives Ltd., London, übert. von: Les Petits-Fils de François de Wendel et Cie., Hayange, Moselle, Frankreich, Sprengpatronen. (E. P. 257 828 vom 26/2. 1926, ausg. 30/9. 1926. — C. 1926. II. 3087.)

OELKER.

Leopold Parodi-Delfino, Rom, Nitroglycerin-Nitrocellulosepulver. Man löst in

4—6 Teilen Nitroglycerin 1—4 Teile Phthalid oder dessen Homologe auf u. imprägniert 12 Teile Nitrocellulose mit dieser Lsg. (A. P. 1609 303 vom 22/9. 1925, ausg. 7/12. 1926. Ital. Prior. 18/11. 1924.)

Wilhelm Eschbach und Walter Friederich, Troisdorf b. Köln a. Rh., Herstellung von Aluminiumsprengkapseln. (D. R. P. 439 582 Kl. 78e vom 17/11. 1920, ausg. 14/1. 1927. Zus. zu D. R. P. 420012; C. 1926. I. 1493. — C. 1926. I. 3202. [N. P. 39 446].)

OELKER.

Henrietta Mamie Slade, Oakfield, Georgia, V. St. A., Masse für Feueranzünder, welche aus Sägemehl, Harzen u. Gasolin zusammengesetzt ist. Die M. ist plast. u. läßt sich daher leicht in beliebige Form bringen. (A. P. 1610624 vom 18/9. 1925, ausg. 14/12. 1926.)

Wilhelm Denker, Unfallverhütung bei Sprengarbeiten in Steinbrüchen mit bes. Berücks.
d. wichtigsten Spreng- u. Zündmittel u. d. in Frage kommenden gesetzl. Bestimmgn.
3., nenbearb. Aufl. Berlin: Carl Heymann 1927. (XII, 204 S.) kl. 8°. M. 7.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Voß, Abgastrocknung von Lohe in Lederfabriken. Vf. hebt die großen techn. u. wirtschaftlichen Nachteile der in Lederfabriken üblichen Verfeuerung von Naß-Lohe, wie sie aus den Extrakteuren anfällt, hervor, da sie (bei der üblichen Mischung mit 20% Kohle) bis 82%, bei Benutzung einer geeigneten Walzenpresse immer noch 60—65% zu verdampfendes W. enthält, u. empfiehlt dringend die Vortrocknung der Lohe auf 10—15% W. durch die Wärme der Rauchgase. Der untere Heizwert der Lohe beträgt bei 65% W. 1000 W.-W., bei 10% 3700 W.-E. Der Trommeltrockner mit Abgasverwertung der BÜTTNER-Werke A.-G., Uerdingen, wird eingehend beschrieben; in seinem aus Kreuzen bestehenden Rieseleinbau bewirkt jede Trommeldrehung vierfache Wendung der Lohe. (Arch. f. Wärmewirtsch. 8. 23—24. 1927. Berlin.)

H. S. Chaturvedi und E. R. Watson, Bemerkung über den schwankenden Tanningehalt im Holz der Kumaoneiche. Das Holz der Kumaoneiche hat sehr schwankenden Tanningehalt u. kommt als Ausgangsmaterial für die techn. Gewinnung von Gerbextrakt nicht in Frage. (Quarterly Journ., Indian Chem.-Soc. 3. 211—12. 1926. Cawnpore [U. P.], Techn. Inst.)

Albert Sautot, Paris, Chromgerbverfahren. Dieses wird in einem einzigen Bade in der Kälte unter Verwendung einer aus W., K₂Cr₂O₇, Cr-Alaun, H₂SO₄ u. fl. NaHSO₃ bestehenden Brühe durchgeführt. — Man löst z. B. in sd. W. K₂Cr₂O₇ u. Cr-Alaun, kühlt die Lsg. ab u. setzt unter Rühren in dünnem Strahl H₂SO₄ u. schließlich eine NaHSO₃-Lsg. bis zur deutlich grünen Färbung der Brühe hinzu. In das völlig erkaltete Gerbbad taucht man die sorgfältig entkalkten Blößen u. beläßt sie darin, je nach ihrer Dicke, 2—24 Stdn. (F. P. 579 207 vom 2/6. 1923, ausg. 13/10. 1924.) SCHOTTL.

Elektro-Osmose A.-G., Wien, Verfahren zur vegetabilischen Gerbung. Die n. vorbehandelten Blößen werden in Gerbstofflsgg, gebracht, die vor ihrer Verwendung zum Angerben einem elektroosmot.Reinigungsprozeß nach bekanntem Verf. unterworfen wurden, wobei eine Einw. des elektr. Stromes in Ggw. der Blößen nicht mehr erfolgt. — Durch die elektroosmot. Behandlung wandern gewisse Stoffe, die gerbverzögernd wirken, aus der Gerblsg. durch die Diaphragmen hindurch, so daß die Gerbwrkg. so vorbehandelter Brühen eine wesentlich raschere ist. (Oe. P. 104 393 vom 24/8. 1925, ausg. 11/10. 1926.)

Edmond Chicoineau, Paris, Verfahren zum Gerben tierischer Häute mit Metallsalzen. Die Hautblößen werden in neutraler, saurer oder alkal. Isg. mit Salzen des Sb bezw. des Zn behandelt u. nach erfolgter Durchgerbung mit stark verd. H₂O₂-Isg.

u. einem Alkalisalz nachbehandelt. — Z. B. bringt man die Häute in eine wss. Brühe, enthaltend $4-6^{\circ}/_{0}$ eines Oxyds, Sulfats oder zweckmäßig eines Chlorids des Sb, bzw. Zn u. $5-10^{\circ}/_{0}$ NaCl, gegebenenfalls unter Zusatz gringer Mengen HCl oder $\rm H_{2}SO_{4}$ oder anderer Salze des Na, K oder Al, je nach Art u. Beschaffenheit der zu gerbenden Häute. Nach 6-24 Stdn. läßt man die Blößen 1-2 Tage lagern, führt sie dann durch reines oder mit geringen Mengen $\rm H_{2}O_{2}$ versetztes W. u. legt sie zum Schluß in eine stark verd. wss. Na $_{2}\rm CO_{3}$ -Lsg. oder eines anderen Alkalisalzes. Diese Lsg. wird langsam verstärkt, bis sich die Metallsalze als unl. bas. Verbb. in der Hautfaser niedergeschlagen haben. (F. PP. 587 202 u. 587 203 vom 19/12. 1923, ausg. 14/4. 1925.) Schottl.

Max Bergmann, Eugen Immendörfer und Hermann Loewe, Dresden, Verfahren zur Erhaltung und Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von tierischer Haut. Kurzes Ref. nach E. P. 208 563; C. 1924. I. 1603. Nachzutragen ist folgendes: Das Verf. eignet sich besonders zur Behandlung von tier. Häuten oder Fellen mit diese ohne die erwähnten Schutzmittel leicht schädigenden Stoffen, außerhalb des eigentlichen Gerbvorgangs. Als solche Stoffe lassen sich auch gebrauchte Ablaugen der Gerberei verwenden. Z. B. schützt beim Äschern von Schaffellen den Narben gegen die schädigende Wrkg. von 1/2-10/oig. Na2S-Lsg. ein Zusatz von 10-200/o gebrauchter Gerbbrühe, ohne die Haarlässigkeit dieser alkal. Lsg. zu beeinträchtigen. Die gebrauchte Gerbbrühe läßt sich durch frischen Eichen-, Valonea- oder Myrobolanengerbstoff, durch synthet. Gerbstoffe, wie Neradol oder Ordoval-, - durch in Alkali gel. Torfhumus, sowie Prodd. der Chlorierung oder Oxydation von Huminstoffen ersetzen. Die letzteren verhindern die sonst leicht eintretende Anschmutzung der Haut durch die ursprünglichen Huminstoffe, so daß die gleichzeitige Mitverwendung von Bleichmitteln entfällt. (Schwz. P. 108 934 vom 17/12. 1923, ausg. 16/2. 1925. D. Priorr. 18/2. 1922, 8/2., 28/2., 1/3., 2/3., 23/3., 28/3., 16/5. u. 19/10. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Ernst Knecht, Elmshorn b. Hamburg, Vereinigung von Leder und Gummi, gegebenenfalls unter Vulkanisation, dad. gek., daß man das Leder zuvor in einem Luftbade von etwa 50° trocknet. — Nach dem Trocknen muß das Leder sofort mit dem Gummi vereinigt oder unter Luftabschluß aufbewahrt werden; man kann das getrocknete Leder auch sofort in eine Gummilsg. tauchen u. hierdurch die feinen Poren des Leders gegen den Zutritt von Feuchtigkeit abschließen. (D. R. P. 435 700 Kl. 39a vom 2/8. 1923, ausg. 16/10. 1926.)

Wolf Kritchevsky, Harold C. Prutsman und Mabel G. Smith, Chicago, Illinois V. St. A., Färbende Lederpolitur. Die Paste besteht aus einem organ. Farbstoff, Wachs, einem Lösungsm. für den Farbstoff, das aber kein Lösungsm. für das Wachs sein darf, u. einem zweiten Lösungsm. für den Farbstoff u. das Wachs. (Can. P. 254876 vom 12/3. 1925, ausg. 20/10. 1925.)

Louis Daugy, Paris, Vervollkommnung in der Lederbearbeitung. Die Häute werden vor oder während der Gerbung einer Streckung unterworfen, in dem man sie auf Rahmen oder in sonst üblicher Weise aufspannt. Die Gerbung u. Weiterverarbeitung erfolgt nach den bekannten Methoden. Das so gewonnene Leder ist unausdehnbar u. fest u. bewahrt seine Form auch unter dauerndem starken Druck. Es ist daher z. B. für die Fuβballfabrikation sehr geeignet. (F. P. 581 165 vom 6/8. 1923, ausg. 24/11. 1924.)

Älfred Joseph Clermontel, Limoges, Herstellung von Sämischleder. Rohe Ziegenoder Schaffelle werden einer 12-std. Vorbehandlung mit CaO unterworfen u. alsdann in üblicher Weise entfleischt u. enthaart. Hierauf werden die Hautblößen auf der Fleischseite 2-mal innerhalb von 5 Stdn. mit einer 150/ojg. wss. Na₂CO₃-Lsg. bestrichen u. während 6 Stdn. aufeinandergeschichtet, worauf die Sättigung der Häute mit der Lsg. vollständig ist. Man wäscht dann mit W. aus u. läßt 20 Minuten abtropfen. Zur teilweisen Trocknung werden die Blößen 2 Stdn. in einer dicht geschlossenen, rotierenden Trommel mit Sägespänen oder CaSO₄-Mehl behandelt. Man ölt die Häute

IX. 1.

hierauf ein- oder mehrere Male mit Lein"oll u. breitet sie entweder an der freien Luft im Sonnenlicht aus oder dämpft sie bei ca. 40° . Für die Gerbung sind ca. 24 Stdn. erforderlich. Schließlich werden die gegerbten Häute durch nochmaliges Behandeln mit $CaSO_4$ oder Sägespänen während 3 Stdn. im rotierenden Faß entfettet. Die Na_2CO_3 -Beize der Hautblößen ermöglicht eine Verkürzung der gesamten Arbeitsdauer auf 48—50 Stdn. Man erhält so ein gutes Handschuhleder. (F. P. 595 954 vom 31/3. 1925, ausg. 13/10. 1925.)

- I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von Gerbmitteln durch Einw. von HNO3 oder N-Oxyden auf Holzkohle, dad. gek., daß man Holzkohle verwendet, deren O2-Geh., bezogen auf wasser- u. aschefreie Holzkohle, bei 9% u. darüber liegt. — Derartige Holzkohlesorten geben sehr leicht u. unter verhältnismäßig geringem HNO3- oder N-Oxydverbrauch durch besonders helle Farbe ausgezeichnete Gerbstoffe. Z. B. wird feingepulverte Holzkohle mit 14,8% O. Geh. in W. angerührt, mit 95% ig. HNO3 versetzt u. langsam zum Sieden erhitzt. Nach 12-std. Kochen dest. man den größten Teil der Fl. ab, läßt wieder 95% ig. HNO3 langsam zufließen, erhitzt 2 Tage zu schwachem Sieden u. dest. fast sämtliche noch vorhandene wss. HNO. zuletzt in schwachem Vakuum, ab. Nach mehrmaligem Eindampfen mit W. zur Trockne wird der Rückstand gepulvert. Das orange- bis gelbgefärbte, in W. vollkommen 1. Prod. besitzt gute Gerburkg. — Trockene, gepulverte Holzkohle mit 13,7% O2-Geh. gibt nach dem Anrühren mit W. u. Einleiten von mit Luft gemischten N-Oxyden bis zur völligen Lsg. der Kohle bei 70-90°, was mehrere Tage erfordert, sowie Abdest, der verd, HNO₃ innerhalb 30 Stdn, unter Vermeidung von Überhitzung ebenfalls ein in W. klar l. Prod., das unmittelbar oder nach vorherigem Anneutralisieren zum Gerben verwendet wird. (D. R. P. 438 199 Kl. 28a vom 24/7, 1924, ausg. 10/12. 1926.) SCHOTTLÄNDER.
- I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Gerbmitteln, 1. dad. gek., daß man die Einwirkungsprodd. von Oxydationsmitteln, wie HNO3 oder nitrose Gase, auf verkohlte pflanzliche Stoffe, wie Holzkohle, bis zur schwach sauren Rk. abstumpft. — 2. dad. gek., daß man den zu entsäuernden oder entsäuerten Einwirkungsprodd, andere synthet, oder natürliche vegetabil. Gerbstoffe zugibt. - Bei der Gerbung mit den neutralisierten Prodd. wird eine zu große Schwellung der Härte schon anfangs vermieden u. eine Beschleunigung des Gerbvorgangs, eine sattere Durchgerbung u. eine Aufhellung der Lederfarbe erzielt. Durch Zusatz von anderen synthet. Gerbstoffen, wie CH₂O-Kondensationsprodd. von Naphthalinsulfonsäuren oder deren Salze oder andere Gerbstoffe mit mehreren SO₃H-Gruppen oder deren Salzen, bzw. von vegetabil. Gerbstoffen, wie Quebrachoextrakt, wird die Haltbarkeit des Narbens wesentlich verbessert. Z.B. wird eine wss. 20% ig. Lsg. des durch Oxydation von Holzkohle gewonnenen Gerbstoffs mit n. Na₂CO₃-Lsg. versetzt. In die mit W. verd. Gerbbrühe legt man gut entkalkte Blöße ein. Nach 8-10 Tagen ist Durchgerbung zu einem gutgefüllten weichen Leder von rotbrauner Außenfarbe erfolgt. — Versetzt man die mit Na₂CO₃ neutralisierte Lsg. mit Kastanienholzextrakt u. verd. dann mit W., so erhält man eine Gerblsg., die Hautblößen in ca. 10-14 Tagen in ein hellbraunes, volles Leder mit haltbarem Narben überführt. (D. R. P. 438 200 Kl. 28a vom 7/9. 1924, ausg. 13/12. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, übert. von: Otto Schmidt, Ludwigshafen a. Rh., Darstellung von Gerbmitteln. (A. P. 1583 801 vom 24/8. 1925, ausg. 11/5. 1926. F. P. 601 062 vom 21/7. 1925, ausg. 22/2. 1926. D. Priorr. 23/7. u. 6/9. 1924. — vorst. u. vorvorst. Ref.)

SCHOTTLÄNDER.

Josef Häusler, Wien, Herstellung fester Gerbextrakte. (D. R. P. 438 756 Kl. 28 a vom 31/12. 1918, ausg. 23/12. 1926. — C. 1925. I. 1260.)

SCHOTTLÄNDER.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Hermann Stadlinger, Fehlerhafte Behandlungsweise von Leim. (Seifensieder-Ztg. 53. 873—74. 892. — C. 1927. I. 677.)

Heller.

Léon Bouvier, Die Verwendung von Gelatine in der Fabrikation künstlicher plastischer Massen. (Vgl. VILLFORTH, Kunststoffe 16. 1; C. 1926. I. 2280.) (Rev. gén. des Matières plastiques 2. 685—91. 1926.)

Brauns.

—, Adhäsionsprüfung von Klebstoffen. Es werden die Ergebnisse der von S. B. Schryver, von Kernot, von Mc Bain u. Hopkins im engl. Departement of Sientific and Industrial Research Committee durchgeführten Arbeiten über Adhäsion von Klebstoffen berichtet, die ergaben, daß alle gegenwärtigen Klebstoffprüfmethoden differierende Resultate geben. Es werden Vorschläge für neue Prüfungsmethoden gemacht, wie die Messung der Kraft, die nötig ist, um ein auf ein Stück Walnußholz geklebtes Baumwollgewebe abzureißen. (Farbe u. Lack 1926. 539. 564.) Brauns.

Mantle Lamp Co. of America, Chicago, Herstellung einer Verbindung zwischen zwei Teilen eines Gegenstandes. Als Bindemittel dienen Harze oder deren Derivv. (z. B. Schwermetallresinate), die unter Luftzutritt nach dem Schmelzen so lange erhitzt werden, bis sie sich in eine starre unl. M. umgewandelt haben. (Oe. P. 104 706 vom 8/3. 1920, ausg. 25/11. 1926. A. Prior. 1/6. 1918.)

Paul Anft, Thalitter, Bez. Cassel, Masse zum luftdichten Verschließen verkorkter Flaschen, dad. gek., daß Portlandzement mit gemahlenem Quarzsand oder Marmormehl oder ölhaltigem Schiefermehl u. Farbe gut trocken gemischt u. mit W. verrührt wird. — 2. dad. gek., daß der trockenen Masse vor dem Anrühren kleingeriebenes Hartpech oder Hartwachs zugesetzt wird. (D. R. P. 438 480 Kl. 22 i vom 7/11. 1922, ausg. 18/12. 1926.)

XXIV. Photographie.

Julius Alois Reich, Zur Theorie der photographischen Vorgänge. Bei den photograph. Verff. mit Ag-Salzen muß die Bldg. positiver Metallionen angenommen werden. (Chem.-Ztg. 51. 38. Wien.)

—, Sulfitlösungen. Es wird empfohlen, Sulfitlsgg. in einer als Spritzflasche eineingerichteten Woulffschen Flasche unter einer Ölschicht aufzubewahren. Es muß dabei nur dafür gesorgt werden, daß das lange Rohr, aus dem die Lsg. entnommen wird, stets bis unter die Ölschicht reicht. Das kurze Rohr, in das hineingeblasen wird, wird erst in einen kleinen zylindr. Trichter eingesetzt, der in dem Korken der Flasche sitzt. Auf diese Weise kann das Öl niemals in der Lsg. emulgiert werden, u. auch das Füllen kann so vorgenommen werden, daß das Öl sich nicht in der Lsg. verteilt. Diese Art der Aufbewahrung von Sulfitlsgg. ist für Entwickler besonders geeignet. (Brit. Journ. Photography 73. 770—71. 1926.)

Otto R. Croy, Prag, Beeinflussung kolloider Lösungen und Emulsionen, Gelatine und anderer organischer Kolloide sowie zur Kolloidisierung überhaupt, 1. gek. durch die Verwendung von Verbb. des Th oder Zr. — 2. gek. durch Mitverwendung von Erythrosin. — 3. gek. durch die Kombination des Silberoxydammoniakverf. mit dem Siedeverf. — 4. gek. durch die Herst. von Emulsionen mit halbem Ammoniakgeh. in einer Lsg. — Besonders wichtig ist das Verf. für photograph. Zwecke. Zusatz einer Verb. des Zr oder Th zu lichtempfindlichen Emulsionen verhindert die Schleierbdg. (D. R. P. 438 865 Kl. 57b vom 30/7. 1925, ausg. 30/12. 1926.) KÜHLING.

Johannes Herzog & Co., Photochem. Fabrik, Hemelingen b. Bremen, Beeinflussung des Lichtes bei photographischen Schichten durch Farbstoffe, dad. gek., daß über, in oder unter der lichtempfindlichen Schicht organ., wasserl. u. Gelatine o. dgl. anfärbende, aber nicht diffundierende Farbstoffe aus der Reihe der substantiven

Dis- oder Tetrazofarbstoffe, der Schwefel- oder Küpenfarbstoffe, welche durch Hydrosulfite oder Hydrosulfitverbb. in lichtunschädliche Verbb. aufspaltbar sind, angeordnet werden. — Geeignete Farbstoffe sind Benzopurpurin, Dianilrot, Dianilrubin, Indigorot u. -blau, Baumwollgelb u. dgl. (D. R. P. 439 206 Kl. 57b vom 11/12. 1924, ausg. 6/1. 1927.)

KÜHLING.

Eastman Kodak Co., Rochester, V. St. A., Herstellung einer lichtempfindlichen Emulsion. (D. R. P. 439 372 Kl. 57b vom 4/6. 1925, ausg. 12/1. 1927. A. Prior. 6/6. 1924. — C. 1926. I. 2996.)

KÜHLING.

Edwin Ernest Jelley, Malvern, Natal, Herstellung von lichtempfindlichen Silbersalzpapieren o. dgl. (D. R. P. 439373 Kl. 57b vom 16/8. 1925, ausg. 11/1. 1927. — C. 1926. II. 1920.)

KÜHLING.

Wadsworth Watch Case Co., Dayton, V. St. A., Sensibilisierung einer lichtempfindlichen Schicht aus Asphalt oder anderen Naturharzen. (D. R. P. 439 667 Kl. 57b vom 16/2. 1926, ausg. 15/1. 1927. — C. 1926. II. 1232.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: A.-G. für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Photographische Emulsionen*. (E. P. 259 538 vom 13/7. 1926, Auszug veröff. 8/12. 1926. Prior. 7/10. 1925. — C. 1927. I. 680 [D. R. P. 437 900].)

Zoltán Zelizy, Budapest, Herstellung lichthoffreier photographischer Platten, 1. dad. gek., daß vor Aufbringen der lichtempfindlichen Emulsion beide Seiten des Glases, u. zwar sowohl die gegen das Objektiv als auch die gegen die Kassettenseite liegende mit einer transparenten, chem. reinen Gelatine- oder Collodiumlsg. bestrichen werden. — 2. dad. gek., daß zu der Gelatine- oder Collodiumschicht weißes, die ultravioletten Strahlen absorbierendes Pulver (salzsaures Chinin, Morphin, Harnstoff, Staubzucker) in durchsichtiger wss. oder alkoh. Lsg. gegeben wird. — Man kann auch noch vor u. hinter dem Objektiv ultraviolette Strahlen absorbierende Filter anbringen. (D. R. P. 439 484 Kl. 57b vom 5/4. 1925, ausg. 12/1. 1927. Zus. zu D. R. P. 393762; C. 1924. II. 268.)

Erich Lehmann, Berlin-Charlottenburg, Herstellen substraktiver Mehrfarbenbilder, 1. dad. gek., daß ein oder mehrere Teilbilder durch Farbstoffgemische oder aufeinanderfolgende Verwendung verschiedener Farbstoffe in der Weise angefärbt werden, daß den verschiedenen Helligkeitsgraden verschiedene Farbnuancen entsprechen. — 2. dad. gek., daß die Teilbilder zum Übertragen des Farbstoffs auf andere Bilder dienen. — Z. B. läßt sich bei Lichtbildern von Landschaften das Grünblaubild so anfärben, daß die dunklen Stellen grüne, die hellen Stellen blaue Töne zeigen, wodurch ein scharfer Unterschied von Himmel u. Laub erzielt wird. (D. R. P. 439 485 Kl. 57b vom 30/6. 1926, ausg. 11/1. 1927.)

F. Schoeller & Bausch und V. Bausch, Neu-Kaliss, Mecklenburg, Papierfilme für Photographie und Kinematographie. Als Unterlage für die lichtempfindliche Schicht verwendet man an Stelle des Celluloids ein mit einer Lsg. von Kunstharzen imprägniertes Papier; als Harze kann man die bei der Dest. von Harzsäuren mit A. erhältlichen Harzester, Cumaronharze, die unter dem Namen "Bakelite" im Handel befindlichen Phenolformaldehydkondensationsprodd. usw. verwenden. Um die Härte der Harze zu erhöhen, setzt man den Imprägnierungslösungen Schellack zu. Die imprägnierten Papiere werden mit heißen Pressen behandelt. (E. P. 260 306 vom 26/10. 1926, Auszug veröff. 22/12. 1926. Prior. 26/10. 1925.)

Walter u. Erich Schatter, Der Photo-Unterricht. 2. Aufl. Leipzig: Verlag (Photohaus) "Bezee" 1926. (130 S.) 8°. M. 2,50.