

# Chemisches Zentralblatt.

1927 Band I.

Nr. 17.

27. April.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Dalziel Llewellyn Hammick und Winston E. Holt**, *Pseudoternäre Systeme, die Schwefel enthalten*. II. *Das System Schwefel-Benzoesäure*. (Vgl. Journ. chem. Soc. London 1926. 1995; C. 1926. II. 2142.) Es wurden die Gleichgewichte im System *S-Benzoesäure* nach der synthet. Methode bestimmt. Die S-reiche Seite des Gleichgewichtsdiagramms ist von dem von KRUYT (Ztschr. physikal. Chem. 67. 330; C. 1909. II. 1911) vorausgesagten  $\eta$ -Typus; es ist nicht nötig, zur Erklärung der Trübungserscheinungen die Koexistenz von 3 fl. Phasen in der Nähe von  $170^\circ$  anzunehmen. Sowohl nach der synthet. als auch nach der analyt. Methode finden Vff. eine Abnahme der Löslichkeit von Benzoesäure in S zwischen  $169$  u.  $183^\circ$  von  $2,30\%$  auf  $2,04\%$ ; die abweichenden Ergebnisse KRUYTs beruhen darauf, daß bei Ggw. von Luft Oxydation zu  $H_2SO_4$  stattfindet. Auf der benzoessäurereichen Seite hat das Gleichgewichtsdiagramm die für zwei teilweise mischbare Fl. gewöhnliche Form. (Journ. chem. Soc. London 1927. 493—97. Oxford, Dyson Perrins Lab.)

KRÜGER

**J. A. V. Butler**, *Das Gleichgewicht heterogener Systeme, die Elektrolyte enthalten*. II. *Gleichgewicht an den Oberflächen und die Theorie der Elektrocapillarität*. (I. vgl. Proceed. Roy. Soc. London Serie A. 112. 129; C. 1926. II. 1734.) Es wird eine eingehende Unters. gemacht über die Änderung, die durch elektrolyt. Polarisation hervorgerufen wird, an der Oberfläche von Hg u. elektrolyt. Lsg. Auf Grund der Gleichgewichtsformeln von GIBBS wird eine Theorie der Elektrocapillarität aufgestellt, einschließlich der Wrkg. von capillaraktiven Substanzen. Integration der Gleichungen erfordert die Einführung kinet. Hilfsvorstellungen. Eine kinet. Theorie der Ionenadsorption u. ihre Wrkg. auf die Kurven der Elektrocapillarität wird gegeben. Die Gleichungen stehen in guter Übereinstimmung mit den Werten für KJ-Lsgg. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 113. 594—605.)

BENJAMIN.

**Max Bodenstein**, *Oxydation von Phosphordämpfen bei niedrigen Drucken*. Bemerkung zur gleichbenannten Abhandlung von Chariton und Walta. Die Ergebnisse von CHARITON u. WALTA (S. 564), nach denen die bei kleinen Drucken durchgeführte Rk. zwischen P-Dampf u.  $O_2$  zum Stillstand kommt, wenn der  $O_2$ -Druck bis auf einen „krit. Druck“ gesunken ist, stehen nicht in Einklang mit den sonstigen Kenntnissen von chem. Rk.-Geschwindigkeiten; sie sind, wie Vf. zeigen kann, darauf zurückzuführen, daß Druckmessungen an dem verwendeten heißkalten System mit gewöhnlichen Manometern unmöglich sind. (Ztschr. Physik 41. 548—550. Berlin, Physik.-chem. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

**Carlos del Fresno und Jesús Vázquez**, *Potentiometrische Verfolgung der Reaktion zwischen Calciumferrocyanid und Rubidium- und Cäsiumlösungen*. Reagieren 0,2-n.  $Ca_2FeCy_6$ -Lsg. u. ca. 0,1-n. RbCl oder  $CsNO_3$ -Lsgg. miteinander, so gibt die EK.-cm-Kurve im Äquivalenzpunkt einen deutlichen Abfall, so daß die Zus. der gefällten Doppelsalze  $CaMe_2FeCy_6$  sicher ist. Die Messungen ( $Ca_2FeCy_6$ -Lsg. mit etwas Bromwasser in der Bürette, die Rb<sup>+</sup>- oder Cs<sup>+</sup>-Lsg. mit dem gleichen Vol. A. + Netzelektrode im Glas, mit einer Normalelektrode verbunden) sind nicht streng quantitativ; vielleicht eignet sich Li- oder Na-Ferrocyanid in Ggw. von Ca-Salzen besser. (Anales Soc. Espanola Fisica. Quim 25. 42—46. 1926. Ztschr. f. Elektrochem. 33. 149—50. Oviedo, Lab. f. anorg. Chem., Univ.)

W. A. ROTH.

**F. Wratschko**, *Zahlenmäßige Beziehungen zwischen der Dichte und der chemischen Konstitution flüssiger Stoffe*. III. Die Homologencharakteristik als Isomerensieb. (II. vgl. Pharmaz. Presse 31. 297; C. 1926. II. 2377.) Zur Entscheidung, ob eine Verb. einer bestimmten homologen Reihe angehört, eignet sich besser als die Formel  $R = 3M/D_4 - 16n$  die abgeänderte Gleichung  $R' = 3M/D_4 - n(16 + a)$ . Für n. Alkanole ist  $a = 0,2$  und  $R' = 27$ . Die nach der R-Formel berechneten Werte für die Reihe  $C_1 - C_{19}$  (28,2—39,0) sind zusammengestellt. — Bei isomeren Verb. versagen die bisherigen Formeln. Entweder müssen die DD. unrichtig angegeben sein oder ein großer Teil der Konst.-Formeln trifft nicht zu. — Zur systemat. Gruppierung der höheren KW-stoffe führt Vf. folgende abgekürzte Formulierung ein:  $c$  (alleinstehend) = Methan,  $c$  (in Verb. mit anderen Zeichen) =  $\overset{|}{\underset{|}{C}}$ . Exponenten hierzu

drücken Verknüpfung zu Ketten aus:  $c^5 = \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} = C_5H_{12}$ . Seitenketten

werden durch die Ordnungszahl desjenigen C-Atoms ausgedrückt, an dem sie hängen.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3 = c^4 2 = c^4 3$ . —  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C(C_2H_5)H \cdot CH \cdot CH_3 = c^4 1_2 2 = c^4 3^2 4_2 = c^5 23^2$ .  $1_2$  bedeutet, daß 2  $CH_3$ -Gruppen am ersten C-At. des Skelettes hängen;  $2^2$ , daß am 2. C-At. eine Äthylgruppe hängt.  $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_2H_5)(C_3H_7) \cdot CH \cdot (CH[CH_3]_2) \cdot CH_3 = c^5 23^2 3^3 4(1_2)$ .  $4(1_2)$  heißt, daß am 4-Ketten-C-At. eine Methylgruppe hängt, in der 2 H durch je 1  $CH_3$  ersetzt sind. Klammern werden nur gebraucht, wenn eine zweiziffrige Zahl vorkommt:  $c^{14} 2(12) = CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . 31 nach dieser Methode bezeichnete isomere Paraffine u; ihre Homologencharakteristik sind tabellenmäßig geordnet. Sie läßt folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen: für Typus  $c^x a^3$  ist  $R' = R = ca. 45$ ; für  $c^x a^2$ : ca. 55;  $c^x$ ,  $c^x a$  u.  $c^x ab$ : ca. 60;  $c^x a_2 b$ : ca. 63;  $c^x a_2 b_3$ : ca. 64;  $c^x a^3$ : ca. 68; die vielleicht auch nur eine Reihe von Zufälligkeiten darstellt. Für 1. Alkene (Olefine), 2. Alkine u. Alkadiene wird nach der Formel: 1.)  $R' = 3M/D_4 - 16,05n$  bzw. 2.)  $3M/D_4 - 16,1n$  berechnetes Material zusammengestellt, das nur schwierig Gesetzmäßigkeiten erkennen läßt. — Die Doppelbindung deutet Vf. durch einen Strich an, unter dem eine Zahl ihre Stellung angibt.  $c^6/3 = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$ ;  $c^6/2 2 = CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$ ;  $c^6 2^3/2 = CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . Die Stellung der Doppelbindung scheint auf den Wert von  $R'$  keinen merkbaren Einfluß auszuüben. Er ist für  $c^x/m a^2$  ca. 63; für  $c^x/m$  ca. 72—76, für  $c^x/m a_2 b$  ca. 82. — In Alkinen wird die 3-fache Bindung durch doppelte Unterstreichung ausgedrückt.  $c^5//2 = CH_3 \cdot C : C \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Zwei Doppelbindungen der Alkadiene werden durch Zahlen unter dem einfachen Strich bezeichnet  $c^6/12 = CH : C : CH(CH_2)_2 \cdot CH_3$ . Die Zahlen sind also als 1 u. 2 zu lesen. Dagegen  $c^{16}/3(12) = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2[CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$ . Für diese Gruppe gilt vielleicht: für  $c^x/m a^2$  ist  $R'$  ca. 72; für  $c^x/m$  ca. 74, für  $c^x/m 0$  ca. 82 u. für  $c^x/m 0 \cdot a_2 b$  ca. 88. (Pharmaz. Presse 31. 434—36. 450—51. 1926.) HARMES.

**S. F. Pickering**, *Eine Übersicht über die Literatur der kritischen Konstanten verschiedener Gase*. Krit. Besprechung der in der Literatur vorhandenen Daten. (Dpt. Commerce. Scient. Papers Bureau Standards 1926. Nr. 541. 33 Seiten. Sep. Washington.) E. JOSEPHY.

**Richard Winton Knight** und **Cyril Norman Hinshelwood**, *Die Verteilung von Chlorwasserstoff zwischen Wasser und Benzol*. Vf. finden bei  $20^\circ$  u. 760 mm Hg: Löslichkeit von HCl in W. 718,8 g/l; Löslichkeit von HCl in trockenem Bzl. 16,80 g/l; Löslichkeit von HCl in Bzl., das vorher mit W. gesätt. worden ist 18,31 g/l; Löslichkeit von HCl in Bzl., das gleichzeitig mit HCl u. W. gesätt. wird 18,50 g/l. Best. der Verteilung von HCl zwischen W. u. Bzl. bei  $20^\circ$  ergibt einen raschen Anstieg der HCl-Konz.  $c_B$  in der Bzl.-Phase, wenn die Konz.  $c_w$  in der wss. Phase 400—550 g/l beträgt; danach ist das Verteilungsverhältnis fast konstant. Sieht man die Konz. in Bzl. als ein Maß für die Menge nichtionisierter HCl in W. an, so zeigt die  $c_B - c_w$ -Kurve, daß

der Übergang der ionisierten in die nicht ionisierte Form sich bei  $c_w = 490$  g/l etwa zur Hälfte vollzogen hat. (Journ. chem. Soc. London 1927. 466—72. Oxford, BALLIOL Coll. u. Trinity Coll.)

KRÜGER.

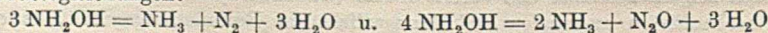
**Jerome Alexander**, *Kinetische Aktivität, orientierte Adsorption und molekulare Deformation als Faktoren bei der Katalyse*. Vf. entwickelt aus molekulartheoret. Überlegungen folgende Vorstellungen über die Funktionen eines Katalysators: 1. der Katalysator bindet oder adsorbiert einen der reagierenden Bestandteile u. hält ihn relativ fest. 2. Werden die gebundenen Teilchen derart orientiert, daß sie die anderen reagierenden Teilchen anziehen, oder sich mit ihnen verbinden. 3. Die elektromagnet. oder elektrostat. Felder der so verbundenen Teilchen wirken derart aufeinander, daß die Bindung zwischen dem inneren Teilchen u. dem Katalysator aufgelöst wird, während die zwischen den reagierenden Teilchen bestehen bleibt. Wenn ein Teilchen an einer wirksamen Katalysatorstelle adsorbiert ist, dann werden die Felder der dieser Stelle benachbarten Teilchen durch das entgegengesetzte Feld der Katalysatoroberfläche ausgeglichen. Diese Neutralisation führt zu einer Neuverteilung der Ladungen der Teilchen, so daß der äußere, der Lsg. ausgesetzte Teil des Teilchens eine andere elektromagnet. oder elektrostat. Konfiguration erhält als vorher. Wenn diese neue Konfiguration die Anziehung einer anderen Teilchenart zuläßt, tritt wieder ein Ausgleich der Felder ein mit den beiden folgenden Möglichkeiten. 1. Wenn die Bindung zwischen den beiden Teilchen bestehen bleibt, während die zwischen Katalysator u. Doppelteilchen zerissen wird, wird in der Lsg. dieses Doppelteilchen wieder eine Neuordnung, der Felder herrufen. Die akt. Katalysatorfläche wird dann frei, u. der Prozeß beginnt von neuem. 2. Wenn das Doppelteilchen an der Katalysatorfläche haften bleibt, wird diese inakt., ebenso wenn ein nicht reagierendes Teilchen daran haftet. — Wenn der Feldausgleich nach der Bindung eines Teilchens an eine akt. Katalysatorfläche oder nach der Loslösung eines Doppelteilchens derart wirkt, daß das betreffende Partikel aufgespalten wird, so wird eine Zers. katalysiert. Wenn das zusammengesetzte Teilchen zusammenbleibt, wird eine Synthese katalysiert. Diese Auffassungen stehen auch im Einklang mit dem Einfluß der Temp. auf die Katalyse. (Science 65. 62—63. New York.)

E. JOSEPHY.

**A. Kurtenacker und Felicitas Werner**, *Die Katalyse des Hydroxylamins*. III. (Vgl. KURTENACKER u. WENGEFELD, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 140. 301; C. 1925. I. 477.) In Fortsetzung früherer Vers. untersuchen Vff. die Einw. von V(V)-, Mo(V)-, Cu(I)- u. Fe(II)-Salz auf *Hydroxylamin* unter stufenweiser Änderung der Säure- bzw. Laugekonz. — *Vanadylsulfat* reduziert  $\text{NH}_2\text{OH}$  in stark alkal. Lsg. quantitativ zu  $\text{NH}_3$ . Beim Übergang in die neutrale Lsg. entstehen neben  $\text{NH}_3$  in steigender Menge  $\text{N}_2\text{O}$  u.  $\text{N}_2$  u. in schwach saurer Lsg. stellt sich der Vorgang als eine durch Vanadylsalz katalysierte Zers. des Hydroxylamins in  $\text{NH}_3$  einerseits u.  $\text{N}_2\text{O}$  bzw.  $\text{N}_2$  andererseits dar. In stark saurer Lsg. hört die Einw. auf. — *Molybdän-(V)-sulfat* wirkt auf  $\text{NH}_2\text{OH}$  von stark alkal. Lsg. angefangen bis in das Gebiet stark saurer Lsg. ausschließlich reduzierend. In sehr stark saurer Lsg. nimmt die Rk.-Geschwindigkeit ab. — *Kupferoxydul* verursacht in alkal. Lsg. eine ziemlich langsam verlaufende Zers. des  $\text{NH}_2\text{OH}$ ; in schwefelsaurer Lsg. reduziert *Cuprosulfat* quantitativ zu  $\text{NH}_3$ . Eine salzsaure Lsg. von *Kupferchlorür* ist ohne Einw. — *Ferrosulfat* reduziert in alkal. Lsg. quantitativ zu  $\text{NH}_3$ , in saurer Lsg. hört die Rk. auf. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160. 333—46.)

ULMANN.

**A. Kurtenacker und Felicitas Werner**, *Die Katalyse des Hydroxylamins*. IV. *Der Zerfall des Hydroxylamins in alkalischer Lösung*. (III. vgl. vorst. Ref.) Betrachtungen der Vff. an Hand eigener Beobachtungen u. auf Grund von Vers. anderer Autoren zeigen, daß sich der Zerfall des *Hydroxylamins* in alkal. Lsg. wohl durch die Bruttogleichungen:



darstellen läßt, daß aber diese beiden Rkk. aus einer Reihe von Teilrkk. zusammengesetzt sind. Darüber, in welcher Weise das Alkali in die Teilrkk. eingreift, läßt sich vorläufig nichts Sicheres aussagen. — Wie Verss. der Vff. zeigen — es werden 0,1-molare Lsgg. von Hydroxylaminsulfat u. NaOH angewandt —, nimmt mit sinkender Alkalität die N<sub>2</sub>O-Ausbeute beträchtlich zu. Die gleiche Gesetzmäßigkeit zeigt sich auch bei Verss. in Ggw. von *Bimsstein*, welches die Zers. um ein Vielfaches beschleunigt, ohne daß die Gaszus. dabei geändert wird. Ggw. von Pt-Bimsstein, Pt-Netz oder Pt-Schwamm ergeben keine weitere Ablenkung der Rk. Dagegen wird bei Ggw. von *Platinschwarz* die N<sub>2</sub>O-Ausbeute wesentlich erhöht. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160. 387—94. Brünn, Techn. Hochsch.)

ULMANN.

**Orest Danilović Chwolson**, Die Physik 1914—1926. 17 ausgew. Kapitel. Übers. von Georg Kluge. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1927. (XI, 696 S.) gr. 8°. Bildet gleichzeitig e. Erg. zu: Chwolson: Lehrbuch d. Physik. M. 35.—; geb. M. 38.—.

**William J. Hale**, A survey of American chemistry; v. I. New York: Chemical Catalog Co. 1927. (257 S.) 12°. \$ 2.

#### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

**E. Schrödinger**, *Eine Wellenmechanik der Atome und Moleküle*. (Physical Rev. [2] 28. 1049—70. 1926. Zürich.)

E. JOSEPHY.

**Linus Pauling**, *Theoretische Voraussage der physikalischen Eigenschaften von Atomen und Ionen, die viele Elektronen enthalten. Molrefraktion, diamagnetische Suszeptibilität und räumliche Ausdehnung*. Es wird versucht, aus den SCHRÖDINGERSCHEN Atommodellen die Werte der Abklingkonstanten für verschiedene Elektronenschalen zu berechnen u. auf diese Weise die im Titel erwähnten Eigenschaften vorauszusagen. Die Berechnungen stimmen mit experimentellen Ergebnissen recht gut überein. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 114 181—211.)

BENJAMIN.

**Ronald G. J. Fraser**, *Der wirksame Querschnitt von orientierten Wasserstoffatomen*. Es wird ein Kanalstrahl aus H + H<sup>+</sup>-Teilchen erzeugt. Durch Anbringen eines magnet. Feldes müssen die H-Teilchen nach der räumlichen Quantelungstheorie sich mit den Elektronenebenen senkrecht zur Kraftlinie einstellen. Dadurch wird ihr mittlerer wirksamer Querschnitt u. die Anzahl der Zusammenstöße mit den Moll. des Füllgases vergrößert. Das Verhältnis der Anzahl von H-Teilchen zu demjenigen der H<sup>+</sup>-Teilchen in einer bestimmten Entfernung hinter der Kathode müßte daher mit Magnetfeld kleiner sein als ohne Magnetfeld. Es wird experimentell gezeigt, daß ein solcher Effekt nicht auftritt. Die H-Atome zeigen also im Gegensatz zu der elementaren Vorstellung von BOHR u. SOMMERFELD eine Kugelsymmetrie. Es wird gezeigt, daß ein solches Verh. der SCHRÖDINGERSCHEN Mechanik entspricht. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 114. 212—21.)

BENJAMIN.

**Arthur E. Ruark**, *Die Wirkung intensiven Lichts auf die Energieniveaus der Atome*. Vf. weist darauf hin, daß die von W. KUHN u. KRONIG (Ztschr. Physik. 38. 440; C. 1926. II. 2771) durch das Studium der D-Linienabsorption von Na-Dampf bei Beleuchtung mit D-Linien aus einer sehr intensiven Na-Quelle als nicht vorhanden erkannte Wrkg. intensiver Lichtstrahlung auf die Energieniveaus der Atome sich bei eventuellem Vorhandensein im Sonnenspektrum oder in den Spektren sehr heißer Sterne nachweisen lassen müßte. (Nature 119. 389—90. Yale Univ. New Haven [Conn.])

BEHRLE.

**H. Rothe**, *Eine neue Schaltung zur Messung des Abkühlungseffektes*. Es wird eine Schaltung angegeben, die es ermöglicht, die bei der therm. Emission geladener Teilchen umgesetzte Wärmeleistung mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Verss. mit Wo-Kathoden zeigten zunächst den bereits früher (Ztschr. Physik 39. 737; C. 1926. II. 1832) beobachteten anormalen Abkühlungseffekt im Raumladungsgebiet; es ergab

sich jedoch, daß dieser durch Elektronen verursacht wird, die zu den Haltedrähten der Glühkathode fliegen u. dabei Wärmeleistung fortführen, die nicht mitgemessen wird. Diese Fehlerquelle ist durch Verwendung kurzer, nicht zu dünner Heizdrähte oder durch Abschirmung der Kathodenhalter durch übergeschobene Glasröhrchen zu vermeiden. Bei Wo-Kathoden ist sowohl im Raumladungs- wie im Sättigungsgebiet die aus der Abkühlung berechnete Austrittsarbeit für Emissionsströme von  $10^{-5}$  bis  $10^{-2}$  Amp. unabhängig von dieser Stromstärke. Vf. weist darauf hin, daß die neue Schaltung zur Messung der beim Eintritt von Elektronen in Atomverbände freierwerdenden Wärmeleistung geeignet erscheint. (Ztschr. Physik **41**. 530—34. Rostock.) LESZYNSKI.

**A. Dauvillier**, *Untersuchungen über die elektrische Entladung und die von Gasen und festen Körpern unter der Wirkung langsamer Elektronen emittierte Strahlung*. Nach der Theorie des Vf. wird die negative Säule als gasförmige Antikathode aufgefaßt, die aus positiven Ionen u. Elektronen im Zustande der Rekombination besteht, während die Ionisation durch photoelektr. Emission der Kathode unter der Wrkg. der ultravioletten Strahlung der negativen Säule erklärt wird. Über die zur Stützung dieser Theorie ausgeführten Verss. ist bereits berichtet worden, ebenso über die unter der Wrkg. langsamer Elektronen von Gasen u. festen Stoffen emittierte Strahlung (Compt. rend. Acad. Sciences **182**. 575. 927; C. **1926**. I. 2877. II. 927). (Journ. Physique Radium [6] **7**. 369—89. 1926.) LESZYNSKI.

**E. Bodin**, *Beitrag zur Kenntnis der Emission von kurzwelliger Strahlung durch schwach leitende Körper*. (Vgl. REBOUL, Journ. Physique Radium [6] **3**. 341; C. **1923**. III. 974.) Ein zwischen 2 Elektroden (wovon eine zweckmäßig eine Netzelektrode ist) ausgebreiteter, vorher mit verd.  $H_2SO_4$  getränkter u. getrockneter Papierstreifen emittiert beim Anlegen des Feldes kurzwellige Strahlen, die die umgebende Luft ionisieren. Die Intensität der Emission nimmt mit der Zeit hyperbol. ab. Die Absorption durch die Luft (d. h. die Frequenz) sinkt mit der Zeit u. mit steigender Spannung. Die Strahlung ist stets sehr inhomogen. — Ersetzt man den Papierstreifen durch eine 5—10 mm dicke Pastille eines anderen Stoffes, so findet man eine intensive Strahlung bei  $HgSO_4$ ,  $Hg_2SO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $Sn(OH)_2$ , Kupfercarbonat u. *Hg-Chromat*, eine schwächere bei *Kupfersulfat*,  $BaSO_4$ , *Kaliumalaun*, *gelbem HgO* u.  $Cu_2Cl_2$ , keine bei  $Fe_2O_3$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $CuO$  usw. (vgl. REBOUL u. BODIN, Compt. rend. Acad. Sciences **179**. 37; C. **1924**. II. 2447). Unters. des elektr. Leitvermögens u. der Potentialverteilung in den Pastillen zeigte, daß die Verb. der dritten, inakt. Gruppe entweder überhaupt keinen Strom lassen oder ( $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Mn_3O_4$ ) bei sehr hohem spezif. Widerstand ( $4 \cdot 10^7$ ,  $5 \cdot 10^6$ ,  $1,2 \cdot 10^5$  Ohm/cm) dem OHMSchen Gesetze folgen u. daß dementsprechend die Potentialverteilung darin entweder ganz zufällig oder aber linear ist. Die gepreßten Pulver der aktiven Verb. haben einen mit der Zeit zunehmenden, beim Umkehren der Stromrichtung abnehmenden Widerstand, der außerdem von der angelegten Spannung abhängt. Das Potentialgefälle darin ist sehr stark an einer oder den beiden Elektroden u. nur schwach in der Hauptmasse der Pastille. Diese Potentialsprünge an der Kontaktstelle Elektrode—Pulver hält Vf. für verantwortlich für die Strahlung. Findet der Potentialsprung nur an einer Elektrode statt, so wird die Strahlung nur von dieser Seite der Pastille emittiert. Die Strahlung wird offenbar — ähnlich wie die Röntgenstrahlung — dadurch erzeugt, daß Elektronen beim Übergang aus einem starken in ein schwaches Feld ihre Geschwindigkeit sprunghaft ändern, z. B. von  $v_1$  zu  $v_2$ . Die nach der Gleichung  $h\nu = e(v_1^2 - v_2^2)$  berechnete Wellenlänge der Strahlung stimmt mit der experimentell gefundenen (50—350 Å) in der Größenordnung überein. (Ann. Physique [10] **7**. 35—102.) BIKERMAN.

**F. M. Penning**, *Messungen über die Potentialdifferenz zwischen den positiven Schichten in Argon und Neon*. Stehende Schichten in reinen Edelgasen sind nur in

einem geringen Gebiet von Druck u. Stromstärke zu verwirklichen. Die Messungen über Argon werden in einer Röhre mit einer Glühkathode (BaO) ausgeführt. Diese befindet sich in einem Ballon, an den angeschlossen eine Glasröhre von 3 cm Durchmesser die Säulentladung führte. Vor der Säule war eine Cu-Platte mit einer Kreisöffnung von 0,5 cm angebracht. Die Anode war eine kreisförmige Cu-Platte, welche die Röhre nahezu ausfüllte u. elektromagnet. verschoben werden konnte. Die Potentialdifferenz zwischen den stehenden positiven Schichten in Ar u. Ne zeigte sich nahezu unabhängig von Druck u. Stromstärke. Für Ar betrug die Spannung 11,9 V u. ist ungefähr gleich der Anregungsspannung der  $1s$ -Zustände, für Ne 18,5 V, u. entspricht ungefähr der Anregungsspannung der  $2p$ -Zustände. Für die Potentialdifferenz zwischen den laufenden Schichten in Ar ergeben sich Werte, die starke Abhängigkeit von der Stromstärke (7 V bei 0,05 Amp., 3 V bei 0,4 Amp.) zeigten. Ne, Kr, Xe ergaben nur vorläufige Werte. (Ztschr. Physik 41. 769—74.) BENJAMIN.

**A. Güntherschulze**, *Der Gradient in der positiven Säule der Glimmentladung. I. Stickstoff, Wasserstoff, Neon.* (Vgl. S. 399, 848.) Bei den Unterss. über Gasentladung war es bisher üblich, statt der mittleren freien Weglänge der Gasmoll., die nicht unmittelbar meßbar ist, den Druck als unabhängige Variable zu wählen, mit dem die Gasentladung eigentlich nichts zu tun hat. Zulässig ist eine solche Variablenvertauschung nur dann, wenn die Temp. konstant u. gleich der Temp. im Manometer bliebe. Das ist bei Gasentladung jedoch nie der Fall. Es wird ein Vers. von NEUBERT (Ann. Physik 42. 1454 [1913]) diskutiert, der hierdurch eine um 72% abweichende Variable erhält, während die Abweichung mit kleinen Stromstärken u. kleinen Drucken nur wenige Prozente beträgt. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb als Variable die mittlere freie Weglänge  $l$  eingeführt, die aus dem gemessenen Druck u. der teils gemessenen, teils berechneten Temp.-Erhöhung in der Entladungsstrecke gemessen wird. Hierzu wird die folgende Versuchsanordnung benutzt: Die Glühkathode (Wolf-ram- u. Wehneltkathoden) befindet sich in einer angeblasenen größeren Kugel. Die Röhren sind sämtlich 1,20 m lang, die Anode war teils in einem Abstand von 1 m von der Kathode fest angeordnet, teils war sie mit Drehschliff verschiebbar. Die Temp. der Rohrwände werden mit einem geeichten Thermoelement gemessen. Zur Messung des Gasdruckes diente ein Hg-Manometer nach v. REDEN. Vf. findet so, daß der Gradient bei konstanten  $l$  von der Stromstärke der Glimmentladung in  $N_2$  u.  $H_2$  unabhängig ist, während er in Ne bei höheren Stromdichten mit zunehmender Stromdichte ein wenig abnimmt. Es gilt für alle 3 Gase die Gleichung  $\text{Grad.} = C l^m - 1/r^m$ ; dabei ist  $m$  für  $N_2$  u.  $H_2 = 1/3$ , für Ne  $m = 1$ . Für Ne lassen sich die Ergebnisse durch die Formel  $\text{Grad.} = C l^0/r$  zusammenfassen. Der Gradient ist vom Gasdruck bzw. Weglänge unabhängig u. dem Rohrdurchmesser umgekehrt proportional.  $C$  ändert sich mit der Stromdichte. Zum Schluß wird die Abhängigkeit des Gradienten von  $r$  diskutiert u. die Ergebnisse der Messung mit der von SCHOTKY aus seiner Theorie der ambipolaren Diffusion der positiven Säule abgeleiteten Gleichung ( $\text{Grad} = C/r$ ) in Übereinstimmung gefunden, jedoch scheinen für  $N_2$  u.  $H_2$  kompliziertere Verhältnisse vorzuliegen. Die angegebenen Gesetzmäßigkeiten werden ungültig 1. wenn der Gasdruck abnimmt, wenn die freie Weglänge im Vergleich zum Rohrdurchmesser so groß wird, daß die Diffusionsgesetze nicht mehr gelten u. 2. wenn der Druck zunimmt, d. h. die Gesetzmäßigkeit gilt im ganzen Druckgebiet der eigentlichen Glimmentladung. (Ztschr. Physik 41. 718—36.) BENJAMIN.

**Irène Curie**, *Über die Schwankung der Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen in Luft.* Die Arbeit enthält eine Diskussion der Ergebnisse der früheren Arbeiten der Verfasserin (Ann. Physique [10] 3. 299; C. 1926. I. 306 u. S. 233) über das obige Thema. Die experimentell gefundenen Werte für den Schwankungskoeffizienten  $\rho$  werden nun auch noch mit den aus der BOHRschen Theorie folgenden Werten u. ferner mit dem Anteil  $\rho_1$  aus der FLAMMSchen Theorie verglichen, der sich auf die Beteiligung der

Elektronen bei der Bremsung bezieht. Für beide Theorien ergibt sich bei RaA u. RaC eine außerordentlich gute Übereinstimmung mit den Messungen der Verfasserin. Die starke Abweichung des Wertes für Po führt Verfasserin auf eine nicht zu vernachlässigende Absorption in der radioaktiven Schicht des Präparates (durch Elektrolyse auf Ni gewonnen) selbst zurück. Der in der FLAMMSchen Theorie auftretende Faktor  $\rho_2$  soll noch die Beteiligung der Atomkerne an der Abbremsung zum Ausdruck bringen.

$\sqrt{\rho_1^2 + \rho_2^2}$  ergibt dann den von der Verfasserin früher benutzten FLAMMSchen Schwankungskoeffizienten  $\rho$ . (Journ. Physique Radium [6] 8. 25—28.) PHILIPP.

**Lise Meitner**, *Experimentelle Bestimmung der Reichweite homogener  $\beta$ -Strahlen*. Nach gemeinsamen Verss. mit **W. Santholzer**. Nach der WILSONschen Nebelmethode wurden photograph. Aufnahmen von  $\beta$ -Strahlbahnen gemacht u. ihre Reichweiten ausgemessen. Im Gegensatz zu C. T. R. WILSON (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 104. 1. 192; C. 1924. I. 1148. 1149), der von Röntgenstrahlen in Luft erzeugte sekundäre  $\beta$ -Strahlen verwandte, wurden hier  $\beta$ -Strahlen definierter Geschwindigkeit benutzt u. zwar die des Ra D mit 34% bzw. 39% Lichtgeschwindigkeit entsprechend einer Energie von 31200 bzw. 43100 Volt. Die stereoskop. Aufnahmen wurden bei Drucken zwischen 20 u. 10 cm ausgeführt, u. es wurden diejenigen Bahnen (83) ausgesucht, die nicht zu stark räumlich gekrümmt verlaufen. Die erhaltene Reichweitekurve zeigt tatsächlich das Vorhandensein der aus den magnet.  $\beta$ -Strahlspektren bekannten zwei Geschwindigkeitsgruppen an, deren mittlere Reichweiten 0,9 cm u. 1,2 cm (bei 760 mm u. 15°) betragen. Korrigiert man auf die Verkürzung infolge des nicht ganz ebenen Verlaufes u. auf die bei der Ausbildung der Strahlen mögliche Druckschwankung, so erhält man als Maximalwerte bei einer Korrektur von zusammen 40% etwa 1,2 cm bzw. 1,7 cm Reichweite. Diese Reichweiten sind aber erheblich kleiner als die aus den WILSONschen Verss. folgenden. Nach der von WILSON auf Grund seiner Messungen aufgestellten Formel müßte das Ra D  $\beta$ -Strahlen von 2,2 bzw. 4,2 cm Reichweite ausenden. Wenn auch die Messungen von MEITNER u. SANTHOLZER noch nicht sehr genau sind, so sprechen sie jedoch deutlich gegen die WILSONsche Formel. — Bei einigen der bei 10 cm Druck ausgeführten Aufnahmen konnten innerhalb der schärferen Bahnbereiche die primär erzeugten Ionen ausgezählt werden. Für die schnelleren  $\beta$ -Strahlen (43100 Volt) betrug die pro cm erzeugte Primärionenanzahl 130—140. Unter Berücksichtigung der Sekundärionisation würde sich als Gesamtzahl der von einem solchen  $\beta$ -Strahl längs seiner ganzen Reichweite in Luft gebildeten Ionen etwa 1000 ergeben, d. h. die pro Ion aufgewendete Energie würde etwa 45 Volt betragen, was größenordnungsmäßig mit den aus Röntgen- u.  $\alpha$ -Strahlenmessungen erhaltenen Werten übereinstimmt. (Naturwiss. 14. 1199—1203. 1926. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie. Berlin Dahlem.) PHILIPP.

**R. Glocker**, *Comptoneffekt und Röntgenstrahlenmessung*. Es wird festgestellt, daß der Comptoneffekt auf die Auswertung der Messungen der Intensität kurzwelliger Röntgenstrahlen einen starken Einfluß ausübt. Der von KIRCHER u. SCHMITZ (Ztschr. Physik 36. 483; C. 1926. II. 1241) beobachtete Anstieg der Ionisationsarbeit im kurzwelligen Gebiet kann durch den Comptoneffekt erklärt werden, wodurch die Ionisationsmessung als Methode zur Best. der Röntgenstrahlenintensität sichergestellt ist. Der Ionisationsstrom ist ein Maß für den in Elektronenenergie umgesetzten Bruchteil der absorbierten u. gestreuten Strahlungsintensität. Die Methode bleibt allerdings auf homogene Strahlung beschränkt, da die Ermittlung der mittleren Absorptionskoeffizienten für heterogene Strahlung durch Ionisationsmessung nicht streng lösbar ist. — Die von BERTHOLD u. GLOCKER (Ztschr. Physik 31. 359; C. 1925. I. 1844) mitgeteilten Messungen des Verhältnisses  $S/i$  (photograph. Schwärzung/Ionisation) in Abhängigkeit von der Wellenlänge werden unter Berücksichtigung genauerer Werte der Absorptionskoeffizienten neu ausgewertet. Es ergibt sich, daß  $S/i$  von der Wellenlänge unabhängig wird, wenn bei der Umrechnung auf gleiche absorbierte Energie

nur der in Elektronenenergie umgesetzte Bruchteil der gesamten absorbierten u. gestreuten Energie berücksichtigt wird. Die *S/i*-Kurve (bezogen auf gleiche absorbierte Gesamtenergie) zeigt Unstetigkeiten an der Brom- u. Silberabsorptionskante, die dadurch hervorgerufen sind, daß auf der langwelligen Seite der volle Beitrag des Absorptionskoeffizienten auf der kurzwelligen nur ein Bruchteil desselben in Elektronenenergie transformiert wird. Es kann geschlossen werden, daß die *photolyt.* Aufspaltung der *AgBr*-Molekel ein ganz ähnlicher Vorgang ist wie die Ionisierung eines Gases. — Es wird eine kleine, fingerhutförmige Kammer beschrieben, deren Ionisation in einem sehr großen Wellenlängenbereich stets proportional der Ionisation einer reinen „Luftwändekammer“ ist. Die Kammer besteht aus *Bakelit* ( $\frac{1}{2}$  mm Wandstärke) u. trägt auf der Innenseite einen 0,1—0,2 mm dicken Überzug aus *Achesongraphit* + 3% Si. Bei Messungen der Rückstreuung eines W.-Volumens mit zwei gleichen Kammern aus verschiedenem Wandmaterial läßt sich die Wrkg. des Comptoneffektes eines ausgedehnten Streukörpers zahlenmäßig bestimmen. Der beobachtete Wert stimmt befriedigend mit der aus der COMPTONSchen Formel errechneten Wellenlängenänderung überein. Aus den Verss. folgt, daß es notwendig ist, zu allen Intensitätsmessungen nur Kammern mit reiner Luftionisation zu verwenden, da sonst von verschiedenen Beobachtern gewonnene Ergebnisse nicht miteinander vergleichbar sind. (*Ztschr. techn. Physik* 7. 571—77. 1926.)

LESZYNSKI.

H. M. Randall, *Infrarote Spektroskopie*. Übersicht. (*Science* 65. 167—73. Univ. of Michigan.)

BEHRLE.

Jean Dutheil und Madelaine Dutheil, *Die Lichtabsorption durch Ozon zwischen 3050 und 3400 Å (Gebiet der Hugginsbanden)*. Zwischen 3050 u. 3400 Å werden mit einer Genauigkeit von 0,5 Å die Lagen der Absorptionsmaxima des  $O_3$  u. mit einer Genauigkeit von 1 Å die der Minima angegeben, ferner mit einem Fehler von weniger als 5% die entsprechenden Werte der Absorptionskoeffizienten  $k$ . Für 3045 Å wird  $k$  zu 3,60 u. für 3403 Å zu 0,054 bestimmt. (*Journ. Physique Radium* [6] 7. 414—16. 1926.)

LESZYNSKI.

T. L. de Bruin, *Über das Bogenspektrum von Fluor (F I)*. (Vgl. S. 697 u. 1267.) Das aus dem Bogenspektrum von Fluor gewonnene Termschema für das Fluoratom wird mit dem aus der HEISENBERG-HÜNDschen Theorie abgeleiteten verglichen u. zwischen beiden befriedigende Übereinstimmung gefunden. (*Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd.* 35. 1199—1206. Amsterdam.) E. JOSEPHY.

H. B. Dorgelo und J. H. Abbink, *Das „rote“ und „blaue“ Argonspektrum im äußersten Ultraviolett*. (Vgl. *Naturwiss.* 14. 755; C. 1926. II. 1502.) Vff. setzen ihre Unterss. mit Hilfe des Vakuumspektrographen fort u. untersuchten sowohl das „rote“ wie das „blaue“ Argonspektrum im Wellenlängengebiet von 1800 Å. bis 400 Å. Eine Tabelle bringt die erhaltenen Resultate in systemat. Übersicht, indem sie gemäß den benutzten Entladungen: Niederspannungsbogen, Glimmlicht, positive Säule, Kondensatorentladung, eingeteilt ist. Bezüglich der ausführlichen Diskussion des „roten“ u. „blauen“ Argonspektrums muß auf das Original verwiesen werden. (*Physica* 7. 1—12. Eindhoven, Physikal. Lab. d. N. V. PHILIP's Glühlampenfabriken.) K. W.

H. Stanley Allen und Ian Sandeman, *Banden im Sekundärspektrum des Wasserstoffs*. Das Sekundärspektrum des  $H_2$  hat bei höheren Drucken eine Bande, die eine P-, Q- u. R-Kombination in sich einschließt, u. dem 3-atomigen Wasserstoff zugeteilt wird. (Vgl. SANDEMAN, *Proceed. Roy. Soc., London Serie A* 108. 607; C. 1925. II. 1930.) Diese Bande wird nun zugehörig zu einem ganzen System von Banden gefunden, die in Gruppen auftreten. Die Banden einer Gruppe sind voneinander nahezu 92 Wellenzahlen getrennt. Es wird nun durch Experiment gezeigt, daß in einzelnen Fällen die Linien der Gruppen im Wasserstoffbogenspektrum bei höheren Drucken auftreten. Die Banden müssen nach Vff. ihren Ursprung in Moll. mit hohen Trägheitsmomenten haben, oder werden hervorgerufen durch akt. oder 3-atomigen Wasserstoff.



Eine genaue Strukturanalyse des Spektrums wäre deshalb zur Kenntnis von Spektren 3-atomiger Gase sehr wesentlich. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 114. 293 bis 313.)

BENJAMIN.

**Piña de Rubies**, *Neue Linien des Europiums im Bogenspektrum bei normalem Druck, zwischen den Wellenlängen 3100 und 2200 Ångström gelegen.* II. Mitt. (I. vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 183. 385; C. 1926. II. 2389.) Die Liste der Linien mit Intensitätsschätzung wird aufgestellt u. mit den Angaben von EXNER u. HASCHEK u. EDER verglichen. Manche früher dem Eu zugeschriebenen Linien gehören dem Eisen an u. treten in vielen Spektren auf. KAYSER hat in seinem Handbuch manche Linien von EDER fortgelassen, die zweifellos dem Eu angehören. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 25. 47—51. Paris, Sorbonne; Madrid, Lab. Invest. Fis.) W. A. ROTH.

**Max Petersen**, *Restlinien des Hafniums.* An einer Reihe von Zirkonerzen u. -oxyden bestimmt Vf. als die 3 stärksten Restlinien des Hf, die sich in allen untersuchten Spektren fanden,  $\lambda\lambda$  2773,40; 2866,35 u. 2919,55, von denen die erste am längsten bleibt. Weniger stark sind 2516,85; 2887,15; 2898,25; 2904,40; (2904,80); 2940,80; 2964,85; 3194,20. Infolge der Kürze der benutzten Wellenlängentabelle von HANSEN u. WERNER (Nature 112. 618; C. 1924. I. 1152) sind vielleicht die drei Linien nicht als wahre „raies ultimes“ anzusehen, sie können aber bei der Analyse von prakt. Nutzen sein. Es folgen dann einige Bemerkungen über Regelmäßigkeiten im Hf-Spektrum. (Nature 119. 352—53. New York, Univ.)

BEHRLE.

**Vladimir P. Lubovich**, *Die photographische Untersuchung des infraroten Spektrums von Quecksilber.* Vf. hat das infrarote Spektrum von Hg mit mit Neocyanin sensibilisierten Platten photographiert. Unterhalb von  $\lambda$  8200 Å stimmen die Ergebnisse mit bereits vorhandenen überein, oberhalb dieser Wellenlänge nicht. Zwischen  $\lambda$  8196 Å u.  $\lambda$  13 670 Å wurden 19 Linien gefunden, von denen 9 auch durch radiometr. App. nachgewiesen worden sind, die übrigen 10 sind neu. Die Linie 10 141 Å, die auch schon von PASCHEN gefunden wurde, erwies sich als eine einzige sehr starke Linie. (Science 65. 70. Univ. of Colorado.)

E. JOSEPHY.

**Rayleigh**, *Das Bandenspektrum des Quecksilbers aus dem angeregten Dampf.* In Ergänzung seiner früheren Mitteilung (S. 697) macht Vf. einige kurze Angaben über das Bandenspektrum des angeregten Hg-Dampfes, insbesondere über das Vorhandensein der „verbotenen“ Linie  $\lambda$  2270, ihren Zusammenhang mit der Bande  $\lambda$  2345, sowie über das Vorhandensein der verbotenen Linie  $\lambda$  2655,73. (Nature 119. 387. 423. Terling Place, Chelmsford.)

BEHRLE.

**Frederick K. Bell**, *Studien über die Absorptionsspektren im Infrarot bei den Alkaloiden. I. Tropanderivate.* Es werden die Spektren zwischen 1 u. 12  $\mu$  von *Tropin*, *Ekgonin*, *Cocain*, *Tropacocain*, *Atropin*, *Homatropin*, *Hyoscyamin*, *Noratropin* u. *Scopolamin* beschrieben. Die Spektren sind charakteristisch. — Die OH-Gruppe gibt ein Band bei 3  $\mu$ . Wenn sie vorhanden, ist die Feststellung einer sekundären NH<sub>2</sub>-Gruppe sehr schwer. Sie hat ein Band bei 2,98  $\mu$ . (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 29. 533—49. 1926. Pharmacol. Lab., Johns Hopkins Univ.) F. MÜLLER.

**W. Nieuwenkamp**, *Messungen über den Einfluß der Temperatur auf die Lichtabsorption.* Es wird die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Temp. an einigen Krystallen (*Klinochlor*, *Chromalaun* u. *Kobaltsulfat*) durch Absorptionsmessungen untersucht. Vf. benutzt hierzu einen Monochromator von STEEG u. REUTER mit variabler Dispersion. Dieser Monochromator wurde mit einem Vakuum-Thermoelement u. der Thermorelaisaufstellung nach MOLL u. BURGER kombiniert. Zwecks Erhitzung werden die Krystallspaltblättchen des Klinochlors zwischen 2 Glasplatten eingeklemmt, diese ihrerseits zwischen 2 starken Kupferstreifen, worin eine Öffnung zum Durchtritt des Lichtes ausgespart ist. Die Enden der Streifen wurden mit Widerstandsdraht umwickelt. Die ziemlich starken Glasplatten leiten alsdann die Wärme vom Kupfer bis in die Mitte der fensterartigen Öffnung. Die Messungen zeigen, daß

das Maximum der Absorption bei Erhitzung niedriger wird. Es wird dabei beobachtet die Absorption zwischen 600 u. 800  $\mu$  bei Temp. von 18—300°. Bei der Temp. der fl. Luft wird eine Zunahme des Maximums gefunden. Messungen über einen größeren Wellenbereich zeigen noch die Existenz zweier Nebenmaxima bei 830  $\mu$  u. 480  $\mu$ , die aber keine Temperaturabhängigkeit zeigen. Weitere Unters. erstrecken sich auf die Absorption des Chromalauns. Es wird jedoch keine deutliche Absorption gefunden. Das Maximum wird bei fl. Luft im Gegensatz zum Klinochlor niedriger. Die Resultate sind jedoch wenig sicher. Bei Kobaltsulfatkrystallen sind die Messungen wegen Nichtvorhandensein gut ausgebildeter Krystalle wenig einwandfrei. Das Maximum der Absorption liegt bei ca. 500  $\mu$ . (Ztschr. Physik **41**. 787—90.) BENJ.

**E. T. S. Appleyard**, *Die Wirkung von magnetischen Feldern auf den Brechungsindex von Kohlendioxidgas*. Vf. konnte bei der Nacharbeitung der Verss. von GHOSH u. MAHANTI (S. 566) mit einem Magnetfeld von 3600 u. 6000 Gauss deren Ergebnisse, daß magnet. Felder eine Wrkg. auf den Brechungsindex von CO<sub>2</sub> haben, nicht bestätigen. (Nature **119**. 353. Cambridge, Cavendish Lab.) BEHRLE.

**G. Pokrowski**, *Beobachtungsergebnisse über die Lichtstreuung in Suspensionen*. (Vgl. S. 1127.) Durch Messung der Intensität u. Polarisation des in grob dispersen Suspensionen (Teilchengröße  $\sim$  Lichtwellenlänge) zerstreuten Lichtes wird festgestellt daß es nicht möglich ist, die Lichtstreuung in den untersuchten Suspensionen quantitativ auf Zerstreung an Kugeln zurückzuführen, obwohl qualitativ Ähnlichkeiten vorhanden sind. Untersucht wurden wss. Suspensionen von HgS, Arsengrün [Cu(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 3 Cu(AsO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], Ultramarin, Al(OH)<sub>3</sub>, Kobaltblau (Co-Aluminate), Krapp, CdS, Ocker (2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 H<sub>2</sub>O) u. PbCrO<sub>4</sub>. Zur Zerlegung nach der Teilchengröße wurde Aufschlammung u. Sedimentation angewandt. Gemessen wurde im KÖNIG-MARTENSSCHEN Spektrophotometer für Ablenkungswinkel  $\theta$  von 20—130° bei  $\lambda$  550  $\mu$ . Die Abhängigkeit der Größe des Mie-Effektes (Wachsen der Intensität mit kleiner werdendem  $\theta$ ) von der Teilchengröße ist bei verschiedenen Suspensionen eine verschiedene. Die theoret. u. die beobachteten Polarisationskurven werden gegenübergestellt. In allen Fällen sind die theoret. Polarisationswerte größer als die beobachteten. Die aus den Polarisationskurven berechneten Teilchengrößen sind kleiner als die durch mkr. Messung ermittelten. Dies ist durch die Annahme zu deuten, daß die beobachteten Teilchen aus kleineren zusammengesetzt sind, u. zwar so, daß die großen Teilchen als eine sehr konz. Suspension kleinerer Teilchen anzusehen sind. Bei großer Konz. tritt nun mehrfache Streuung auf, wodurch die Polarisation verkleinert wird. (Ztschr. Physik **41**. 493—506. Phys. Inst. d. Moskauer Techn. Hochschule.) LESZYNSKI.

**Francis Perrin**, *Polarisation des Fluoreszenzlichtes. Mittlere Lebensdauer der Molekeln im angeregten Zustand*. (Vgl. Compt. rend. Acad. Sciences **182**. 929; C. **1926**. II. 708.) Unter Benutzung der Gesetze der BROWNSCHEN Bewegung wird eine Beziehung zwischen der Polarisation des Fluoreszenzlichtes von Fll., der Viscosität der Fll. u.  $\tau$  der mittleren Lebensdauer der Molekeln im angeregten Zustand abgeleitet. Für Lsgg. von Fluorescein in einem Gemisch von H<sub>2</sub>O u. Glycerin ergibt sich aus Polarisationsmessungen  $\tau = 0,43 \cdot 10^{-8}$  sec. Wenn mit  $\tau_0$  die mittlere Lebensdauer der Molekel im angeregten Zustand bezeichnet wird, wenn keine Rückkehr in den n. Zustand ohne Emission auftritt, so gilt die Beziehung  $\tau = \rho \tau_0$ , wobei  $\rho$  den auf Lichtquanten berechneten Fluoreszenzumsatz darstellt. Aus der Messung der Intensität der entsprechenden Absorptionsbanden kann  $\tau_0$  bestimmt werden. Für eine wss. Lsg. von Fluorescein ergibt sich  $\tau_0 = 0,65 \cdot 10^{-8}$  sec. (Journ. Physique Radium [6] **7**. 390 bis 401. 1926.) LESZYNSKI.

**Frances G. Wick** und **Mabel K. Slattery**, *Der Einfluß der Röntgenbestrahlung auf die Thermolumineszenz einiger synthetisch hergestellter Substanzen*. (Vgl. S. 1926.) Feste Lsgg. von Mn in CaSO<sub>4</sub> (1 : 250 u. 1 : 500) zeigen nach Röntgenbestrahlung grüne Thermolumineszenz (4800—5600 Å). Der Intensitätsabfall wurde gemessen. Die

maximale Helligkeit ist der Temp., auf die nach Bestrahlung erhitzt wurde, linear proportional. Bei Erniedrigung der Temp., bei der bestrahlt wird, auf 0°, sinkt die aufgespeicherte Energie merklich. Nach 1 Stde. Exposition ist Sättigung erreicht; die Aktivität wird erhöht, wenn man nach der Bestrahlung einige Min. stehen läßt. (Journ. opt. Soc. America 14. 125—32. Poughkeepsie, N. Y., Vassar College.) R. K. MÜ.

**E. Newton Harvey**, *Das Oxydo-Reduktionspotential des Systems Luciferin-Oxyluciferin*. Luciferin ist eine Substanz aus Cypridina hilgendorfii, deren Oxydation ihr Leuchten bewirkt. Das Oxydo-Reduktionspotential liegt bei pH 7,7 zwischen —220 u. +240 m V, da Oxydation von Luciferin durch Chinhydron (Oxydo-Red. Potential äquivalenter Mengen Hydrochinon-Chinon + 0,24 V) u. Red. von Oxyluciferin durch Anthrachinon 2,6-Di-Na-sulfonat (Potential —0,22 V) erfolgt. Bei Oxydation mit Oxydationsmitteln ergibt sich jedoch keine Lumineszenz, nur durch Oxydation mit O<sub>2</sub> durch den „Katalysator“ Luciferase. (Journ. gen. Physiol. 10. 385—93. Woods Hole, Marine Biol. Labor.) MEIER.

**Hans Gaffron**, *Sauerstoffübertragung durch Chlorophyll und das photochemische Äquivalentgesetz*. In Aceton gelöstes u. belichtetes Chlorophyll nimmt unter allmählicher Oxydation des Chlorophylls O<sub>2</sub> auf. Die O<sub>2</sub>-Aufnahme kann durch Zusatz von oxydablen Substanzen, die die wirksame Strahlung selbst nicht absorbieren, den „Acceptoren“, stark (auf das 100-fache) erhöht u. gleichzeitig die oxydative Zerstörung des Chlorophylls verhindert werden. In den Verss. wurde als Farbstoff kristallisiertes Äthylchlorophyllid (nach WILLSTÄTTER), als Acceptor am besten Allylthioharnstoff (Thiosinamin), das keine Dunkeloxydation besitzt, als Lösungsm. Aceton, das nicht wie W. die photochem. Wrkg. stört, verwendet. Als Wellenlängen wurden im Rot 640—670, im Gelb 578, im Grün 546, im Blau 436  $\mu\mu$  benutzt. Die Chlorophyllsg. war stets so dicht, daß die Strahlungsabsorption vollständig war. Die Messungen wurden in Luft ausgeführt. Die Meßfehler der manometr. Druckablesung u. der bolometr. Strahlungsmessung betragen maximal 5%. Wesentlich war, daß der photochem. Umsatz die Anfangskonz. des Acceptors nicht wesentlich änderte.  $\varphi$  ( $= W/E \times [cmm/cal]$ ) bedeutet die von der Einheit der absorbierten Strahlungsenergie hervorgebrachte chem. Wrkg.; als Einheit der photochem. Wrkg.  $W$  wird der cmm O<sub>2</sub>, als Einheit der absorbierten Strahlungsenergie  $E$  die g-Kalorie genommen.  $\varphi$  war im Mittel der Verss. bei  $c_F$ , der Chlorophyllkonz., von  $1,54 \cdot 10^{-3}$  Mole/L u.  $c_A$ , der Acceptorkonz., von  $750 \cdot 10^{-3}$  Mole/L für Rot 502, Gelb 461, Grün 419 u. Blau 339; es ist unabhängig von der Strahlungsintensität. Das EINSTEINSche photochem. Äquivalentgesetz war über den ganzen untersuchten Spektralbezirk gültig, indem  $\varphi/\varphi_0$  (wo  $\varphi_0$  die berechnete photochem. Wrkg. für die einfachste Annahme ist, daß für jedes absorbierte Lichtquantum ein Mol. O<sub>2</sub> aufgenommen wird) gleich 0,97—1,01 war. Vf. weist darauf hin, daß (bei völliger Lichtabsorption) natürlich keine Beziehung zwischen der Stärke der Chlorophyllabsorption bei den einzelnen Wellenlängen u. der photochem. Wrkg. besteht u. daß seine Verss. die Ergebnisse von O. WARBURG u. NEGELEIN über die CO<sub>2</sub>-Assimilation bestätigen. Das Äquivalentgesetz ist jedoch nur für große  $c_A$  gültig; bei gleichbleibender  $c_F$  u. sinkender  $c_A$  (bis auf  $1/1000$ ) fällt  $\varphi/\varphi_0$  bis auf 0,10 ab, wobei jedoch die photochem. Wrkgg. sich auch hier untereinander immer wie die zugehörigen Wellenlängen verhalten. Dieser Einfluß von  $c_A$  u.  $c_F$  auf  $\varphi$  beruht nicht auf der Bldg. einer dissoziierenden Farbstoff-Acceptor-Verb. Vielmehr müssen sich Farbstoff u. Acceptor frei in Lsg. befinden, wobei überschüssiger Farbstoff die photochem. Rk. stört, der Acceptor sie begünstigt u. das Lösungsm. indifferent ist. Demzufolge kann das Verhältnis  $\varphi/\varphi_0$  durch  $\frac{c_A}{c_F} \times K / \frac{c_A}{c_F} \times K + 1$  ausgedrückt werden, wo  $K$  eine empir. Konstante bedeutet, deren gefundener Wert von 0,20 bemerkenswerterweise dem Verhältnis der Mol.-Gew. von Acceptor u. Farbstoff ( $= 0,18$ ) sehr nahe kommt. — Ebenso

wie mit Chlorophyll verhalten sich die photochem. Wrkkg. von *Hämatoporphyrin* u. Allylthioharnstoff im Gelb u. Blau wie die Wellenlängen, wobei ebenfalls das Äquivalentgesetz erfüllt wird (vgl. S. 1027). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 755—66. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biologie.) LOHMANN.

**Stefan Meyer und Egon Schweidler**, Radioaktivität. 2., verm. u. teilw. umgearb. Aufl. Leipzig: Teubner 1927. (X, 722 S.) gr. 8<sup>o</sup>. Lw. M. 36.—

### A<sub>2</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

**V. E. Whitman**, *Untersuchungen über die Elektrifizierung von Staubwolken*. Vff. stellt Staubwolken aus reinen Substanzen her, indem die Pulver durch eine Röhre geblasen werden. Die Staubwolken wurden mit einem Elektrometer untersucht, wobei sich herausstellte, daß sowohl Teilchen positiver als auch Teilchen negativer Elektrizität vorhanden waren, u. zwar ist die Elektrizitätsart unabhängig von der Teilchengröße. Die größten Teilchen einer Staubwolke tragen auch die größte Ladung. Untersucht wurden Staubwolken von Se, Al, Zn, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, S, SiO<sub>2</sub>, Borax, NaHCO<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaF. Die Röhren bestanden aus Al, Cu, Pt, Stahl, Ni oder Messing. Der Einfluß der Zus. des Staubes, des Röhrenmaterials, der Berührungsfäche zwischen Staub u. Röhre während des Blasens, der Geschwindigkeit der Teilchen in der Röhre u. der Weglänge wurden geprüft. (Physical Rev. [2] 28. 1287—1301. 1926. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) E. JOSEPHY.

**Henry J. S. Sand, Julius Grant und William Vernon Lloyd**, *Überspannung an Antimonkathoden und elektrolytische Stibinbildung*. (Vgl. SAND u. WEEKS, Journ. chem. Soc. London 125. 160; C. 1924. I. 2232.) Vff. untersuchen mit der früher beschriebenen elektrolyt. Anordnung die Abhängigkeit der Polarisation von der Zeit nach Stromunterbrechung, die Beziehung zwischen den einerseits nach der direkten, andererseits nach der Kommutatormethode bestimmten Überspannungs-Stromdichtekurven für eine gegebene Lsg. u. eine gegebene Sb-Elektrode, den Einfluß der Zus. der Lsg. auf die *Überspannung* u. die *SbH<sub>3</sub>*-Bldg. unter verschiedenen Bedingungen. Dabei wird ein mechan. Kommutator benutzt, der das durchschnittliche Potential während  $2,2 \cdot 10^{-4}$  sec nach Stromunterbrechung zu messen gestattet. — Verss. über die Beziehung zwischen der Polarisation (Kommutatormethode) u. der Zeit für verschiedene Intervalle nach Stromunterbrechung u. bei verschiedenen Stromdichten für *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*-Lsgg. verschiedener Konz. ergeben, daß die Zeit-Polarisationskurve bei Extrapolation auf die Zeit 0 eine beträchtliche Richtungsänderung zeigt; die Art der Extrapolation von GLASSTONE (Trans. Faraday Soc. 21. 36; C. 1926. I. 2436) ist daher ungeeignet. Es muß außer dem Wert der Polarisation auch die Zeit, während der sie gemessen wurde, angegeben werden. Vergleich der einerseits nach der direkten, andererseits nach der Kommutatormethode gemessenen Überspannungen in *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *HCl*, *H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>*- u. *Oxalsäure*lsgg. verschiedener Konz. zeigt, daß bei Polarisationen bis etwa 0,45 V herauf die nach beiden Methoden gefundenen Werte, ausgedrückt in Coulomb/sec/qcm fast gleich sind. Bei hohen Stromdichten wächst die nach der direkten Methode gemessene Überspannung nahezu proportional der Stromdichte; bei sehr hohen Stromdichten, wo die nach der Kommutatormethode gemessene Überspannung abzunehmen beginnt, tritt jedoch ein Abfall von der linearen Beziehung ein. Vff. schließen daraus, daß die nach der direkten Methode gemessene Überspannung bei hohen Stromdichten die Summe aus der wahren, von der Stromdichte fast unabhängigen Polarisation  $\omega$  u. einem Glied  $ik$  ( $i$  = Stromdichte,  $k$  = Übergangswiderstand pro Oberflächeneinheit) darstellt, das von dem Durchgang des Stromes durch einen mehr oder weniger konstanten Widerstand an der Elektrodenoberfläche herrührt. In *HCl*- u. *Oxalsäure*lsgg. sind die Unterschiede zwischen den direkt u. nach der Kommutatormethode gemessenen Überspannungen erheblich größer als

n  $H_2SO_4$  u.  $H_3PO_4$ . Die Änderung der Überspannung (Kommutatormethode) mit der  $H_2SO_4$ -Konz. ist nur gering, bei niedrigen Konz. erfolgt jedoch deutliche Zunahme; in  $H_3PO_4$  ist die Überspannung fast dieselbe wie in  $H_2SO_4$  der gleichen  $p_H$ , in HCl u. Oxalsäure ca. 0,02 V höher; Weinsäure gibt anomale Werte. Bei Verwendung von  $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ , HCl + NaCl,  $H_3PO_4 + Na_3PO_4$ , Essigsäure + Na-Acetat als Elektrolyte werden bei nicht zu hoher Na-Salzkonz. u. Stromdichte dieselben oder nur wenig höhere Überspannungen erhalten, als bei den reinen Säuren derselben  $p_H$ ; das Aussehen der Kathode ist ebenso; bei kleinem Verhältnis Säure: Salz ähneln die Resultate jedoch denjenigen in alkal. Lsgg. In sauren Lsgg. (Sb- u. Pb-Elektroden in Lsgg. von  $H_2SO_4$ , HCl u. Weinsäure z. T. mit Zusatz von  $Sb^{III}$ - u.  $Sb^V$ -Verbb.) entstand  $SbH_3$  nur schwer u. in geringer Ausbeute. Die Angaben von WORRELL (SAND, WEEKS u. WORRELL, Journ. chem. Soc. London 123. 456; C. 1923. III. 524) konnten nicht bestätigt werden. Die Ausbeuten bei Gleichstromelektrolyse von Brechweinstein-Weinsäurelsgg. waren am höchsten; die Elektrode bedeckt sich hierbei mit einem schwarzen, schwammigen Nd. Im allgemeinen sind zur  $SbH_3$ -Bldg. hohe Stromdichten erforderlich; die Ausbeuten scheinen außerdem hauptsächlich von der Löslichkeit der Elektrode in dem Elektrolyten abzuhängen. — In alkal. Lsgg. (NaOH,  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $Ba(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $NH_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ , Tetramethylammoniumhydroxyd, Tetraäthylammoniumhydroxyd,  $Na_2SO_4$ ) unterscheiden sich ebenfalls die direkt u. nach der Kommutatormethode gemessenen Werte nur wenig, so lange die Stromdichte klein ist; mit wachsender Stromdichte erreichen letztere ein Maximum, während die nach der direkten Methode bestimmten Überspannungs-Stromdichte-Kurven in der Nähe dieses Maximums einen Wendepunkt aufweisen. Die Polarisation fällt mit der Zeit anfangs rasch u. bleibt dann ziemlich lange fast konstant wenig unter dem bei der Kommutatormethode erhaltenen Maximum. Die früher von SAND u. WEEKS (l. c.) vorgeschlagene Beziehung  $\omega + 2h = \text{const.}$  ist nicht streng erfüllt. Mit Ausnahme der NaOH-Lsgg. besteht kein direkter Zusammenhang zwischen der Na-Konz. u. der Überspannung. In alkal. Lsgg. schwärzt sich die Elektrode durch Abscheidung von metall. Sb, u. es geht Sb in Lsg. Das metall. u. das gel. Sb entstehen durch Zers. des ursprünglich gebildeten  $SbH_3$ . Um merkliche  $SbH_3$ -Mengen zu erhalten, muß das nascierende Gas durch einen  $H_2$ -Strom fortgeführt werden; die höchste, so erhaltene  $SbH_3$ -Ausbeute betrug 2%. (Journ. chem. Soc. London 1927. 378—96. Sir JOHN CASS Technical Inst.)

KRÜGER.

Joseph Valasek, Bemerkung über den piezoelektrischen Effekt in Rochellesalzkrystallen. Vf. mißt in Verfolgung früherer Unterss. (vgl. Physical Rev. [2] 20. 653; C. 1923. III. 1631) den piezoelektr. Effekt in senkrecht zur  $b$ - u.  $c$ -Achse geschnittenen Rochellesalzplatten (Tabelle im Original). Es sind die Werte für die  $a$ ,  $b$  u.  $c$  kristallograph. Richtungen bzw.  $2300 \times 10^{-8}$ ,  $138 \times 10^{-8}$  u.  $28,3 \times 10^{-8}$  elektrostat. Einheiten per Dyne bei  $0^\circ$ . Die Änderungen in den Werten für die  $b$ - u.  $c$ -Achse pro Grad Temp.-Erhöhung betragen bzw.  $+6,8 \times 10^{-9}$  u.  $3,1 \times 10^{-10}$  zwischen  $-60$  u.  $+30^\circ$ . Auch die elektr. Anomalien wie Ermüdung, Hysteresis u. Restladungen sind in der  $b$ - u.  $c$ -Richtung verhältnismäßig viel kleiner als in der  $a$ -Richtung. Da der nach der  $b$ -Achse geschnittene Krystall immer noch etwa 20-mal so aktiv ist als Quarz, kann er prakt. besser verwendbar sein als der nach der  $a$ -Achse geschnittene infolge Fehlens des großen Temp.-Koeffizienten gerade über Zimmertemp. u. der Abwesenheit der anderen elektr. Unregelmäßigkeiten. (Science 65. 235—36, Univ. of Minnesota.)

BEHRLE.

Hamar Gregory und Sybil Marshall, Die Wärmeleitfähigkeit von Kohlendioxyd. Die älteren Angaben der Wärmeleitfähigkeit von  $CO_2$  schwanken zwischen  $3,07 \times 10^{-5}$  cal  $sec^{-1} cm^{-1} Grad^{-1}$  (WINKELMANN, Ann. Physik 48. 180. 1893) u.  $3,39 \times 10^{-5}$  cal  $sec^{-1} cm^{-1} Grad^{-1}$  (WEBER, Ann. Physik 54. 342; C. 1918. I. 804). Nach Vf. sind diese Diskrepanzen durch Wärmeverluste infolge von Konvektion zu erklären. Es muß

deshalb bei Unters. die mittlere freie Weglänge der Moleküle in bezug auf die Gefäßdimensionen berücksichtigt werden. Es werden deshalb Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen u. besonders bei niedrigen Drucken (760—5 mm Hg) vorgenommen. Der App. ist der von GREGORY u. ARCHER für Wärmeleitfähigkeitsmessungen der Luft u. des H<sub>2</sub> benutzte. Die ganze Apparatur wird in einen hierzu konstruierten Thermostaten getaucht u. auf 0° gehalten. Die CO<sub>2</sub> wird aus einem Kipp hergestellt u. bis auf 99,82% gereinigt. Die Wärmeleitfähigkeit des CO<sub>2</sub> beträgt bei 0°  $3,604 \times 10^{-5}$ , der Temp.-Koeffizient 0,0027. Das Ergebnis wird benutzt zur Berechnung von  $K_0 = f \eta_0 C_v$  ( $K_0$  = Leitfähigkeit  $3,604 \times 10^{-5}$ ;  $\eta_0$  = Viscosität  $1,428 \times 10^{-4}$ ;  $C_v$  spezif. Wärme = 0,160). Daraus ergibt sich  $f = 1,58$ . (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 114. 354—66.)

BENJAMIN.

**T. F. E. Rhead**, *Die restliche und die löschende Atmosphäre bei Flammen*. Vff. unterscheidet eine restliche Atmosphäre, die eine in geschlossenem Raume brennende Flamme nach dem Erlöschen infolge Mangel an O<sub>2</sub> hinterläßt, u. eine löschende, deren Zus. ein Brennen der Flamme oder ihre Fortpflanzung nicht zuläßt. Die Zus., besonders der Geh. an O<sub>2</sub> u. inerten Gasen, der Atmosphäre in beiden Fällen für verschiedene Gase, wechselnde Ausströmungsgeschwindigkeit, verschieden starke Bewegung der Atmosphäre selbst usw. werden auf Grund sorgfältiger Unterss. eingehend erörtert, auf die prakt. Verwertbarkeit der Beobachtungen bei Grubenbränden, Explosionen sowie für die sachgemäße Bauart von Gasverbrauchsapp. wird hingewiesen. (Fuel 6. 37—40. City of Birmingham, Gas Department.)

WOLFFRAM.

**Noel Stanley Walls** und **Richard Vernon Wheeler**, *Die Zündung von Gasen*. VI. *Zündung durch Flammen. Gemische der Paraffine mit Luft*. (V. vgl. CHAPMAN u. WHEELER, S. 1931.) Vff. konstruieren einen App., mit dem das Minimum der Zeit gemessen werden kann, in der eine Flamme bestimmter Eigg. Mischungen bekannter Zus. zündet. Die Zeit bis zur Zündung ist um so kleiner, aber auch der Unterschied zwischen verschiedenen Gemischen um so weniger ausgesprochen, je größer die Oberfläche der Flamme ist. Für die Zus. der am leichtesten gezündeten Gemische von CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Propan, n-Pentan mit Luft wird gefunden: 9,8—10,0% CH<sub>4</sub>; 6,8—7,0% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; 4,8—5,0% Propan; 3,1—3,3% n-Pentan; dies entspricht ziemlich genau dem Mischungsverhältnis, bei dem die Anfangsgeschwindigkeit der Fortpflanzung der Flamme am größten ist. — Vff. schließen, daß die Leichtigkeit der Zündung eines explosiven Gemisches durch eine momentane Wärmequelle hauptsächlich von der n. Geschwindigkeit der Flamme in dem Gemisch abhängt. Zwischen den Erscheinungen bei der Zündung der Paraffine durch momentane Flammen u. durch elektr. Funken besteht deutliche Ähnlichkeit. (Journ. chem. Soc. London 1927. 291—97. Sheffield, Univ.)

KRÜGER.

**George Barton Maxwell**, **William Payman** und **Richard Vernon Wheeler**, *Die Verbrennung komplexer Gasgemische*. III. *Die Entflammung der Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit Luft in einem geschlossenen Gefäß*. (II. vgl. Journ. chem. Soc. London 123. 1251; C. 1923. III. 1337.) Es wird die Geschwindigkeit der Druckentw. bei der Zündung im Mittelpunkt einer sphär. Bombe von 4 l Inhalt für Gemische von Luft mit folgenden Gasen gemessen: H<sub>2</sub>, 3 H<sub>2</sub> + CO, H<sub>2</sub> + CO, H<sub>2</sub> + 3 CO, CO. Der Anfangsdruck betrug 1 at. Wird für die Gemische maximaler Geschwindigkeit der Drucke gegen die Zeit nach der Zündung aufgetragen, so erhält man Kurven von gleichem Typus. Der Augenblick der Entw. maximalen Druckes fällt mit dem Augenblick, wo die Flamme die Gefäßwand erreicht, zusammen. Die Geschwindigkeit der Druckentw. steht in enger Beziehung zu der Geschwindigkeit der Flamme; die mittlere Geschwindigkeit in der Kugel ist etwa 2 $\frac{1}{2}$ -mal größer als diejenige der gleichförmigen Bewegung der Flamme in denselben Gemischen in horizontalen Glasröhren von 2,5 cm Durchmesser. Anwendung des Geschwindigkeitsgesetzes auf die Gemische H<sub>2</sub> + CO + Luft u. 3 H<sub>2</sub> + CO + Luft, indem die Ge-

mische  $H_2 + 3 CO + \text{Luft}$  u.  $H_2 + \text{Luft}$  als „Standard“ benutzt werden, ergibt gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten u. berechneten Explosionszeiten. In CO-Luft-Gemischen maximaler Geschwindigkeit (48% CO) erreicht die Geschwindigkeit der Druckentw. ein Maximum, wenn 6—7% W.-Dampf zugegen sind. Wird der hierbei erhaltene Wert für die Zeit zwischen Zündung u. maximaler Druckentw. (0,037 sec) als „effektive“ Explosionszeit des CO-Luftgemischs maximaler Geschwindigkeit u. der entsprechende Wert für das  $H_2$ -Luftgemisch maximaler Geschwindigkeit der Berechnung der Explosionszeiten der Gemische mit  $3 H_2 + CO$ ,  $H_2 + CO$  u.  $H_2 + 3 CO$  zugrunde gelegt, so ergibt sich gute Übereinstimmung zwischen gefundenen u. theoret. Werten. Daraus folgt, daß die „effektive“ Geschwindigkeit der CO-Verbrennung bei Zusatz einer genügenden Menge  $H_2$  ebenso entwickelt wird, wie bei Ggw. von genügend W.-Dampf. — Vff. weisen die von BONE, NEWITT u. TOWNEND (Journ. chem. Soc. London 123. 2008; C. 1924. I. 2076) an ihrer Auffassung geübte Kritik zurück u. erklären deren z. T. abweichende Ergebnisse. Auch auf die Daten von FENNING (Philos. Trans. Roy. Soc. London [A] 225. 331; C. 1926. I. 1946) ist das Geschwindigkeitsgesetz anwendbar. Messungen der Vff. an einer Reihe von getrockneten u. bei 15 bzw. 40° mit W.-Dampf gesätt. CO-Luftgemischen zeigen ebenfalls die Bedeutung der Ggw. von W. für die Geschwindigkeit der Druckentw. (Journ. chem. Soc. London 1927. 297—310. Sheffield, Univ.)

KRÜGER.

**Oliver Coligny de Champfleury Ellis** und **Richard Vernon Wheeler**, *Die Bewegung der Flamme in geschlossenen Gefäßen: das Nachbrennen*. (Vgl. S. 1931.) Wird ein Gemisch von CO u. Luft (58,4% CO) im Mittelpunkt einer Glaskugel (9 cm Durchmesser) gezündet, so schreitet die Flamme bis zu einer Entfernung von ca. 1 cm von den Wänden mit gleichförmiger Geschwindigkeit vor (Phase I), dann beginnt allmähliche Verlangsamung (Phase II). In demselben Augenblick oder kurz nach Beginn von Phase II zeigt sich im Mittelpunkt des Gefäßes wieder Leuchten. Bei einem mit W.-Dampf bei 15° gesätt. Gemisch von  $2 CO + O_2 + 3 N_2$  erhält sich z. B. das Leuchten unter allmählicher Abnahme der Intensität u. der leuchtenden Fläche ca. 6,4 Millisek., nachdem die Flamme die Wand erreicht hat. In einem horizontalen Zylinder dauert Phase I solange, bis die Flammenfront, die sich transversal vom Zündungspunkt fortbewegt, die Wände berührt; während der II. Phase wird die Flammenfront, die jetzt nur noch horizontal fortschreitet, erheblich verzögert. Während der I. Phase ist bei großen Zylindern die Flammengeschwindigkeit nahezu gleichförmig. Vers., bei denen verschiedene explosive Gemische an verschiedenen Stellen von Gefäßen verschiedener Form gezündet wurden, ergaben, daß Lumineszenz, wenn überhaupt, mit Beginn von Phase II eintritt; bei Zündung symmetr. zu den Gefäßwänden liegt die leuchtende Zone nahe beim Mittelpunkt, bei asymmetr. Zündung nahezu zentral zu der Flammenfront am Ende von Phase I; bei Zündung an mehreren Stellen ist jeder Zündungspunkt von einer leuchtenden Zone umgeben. Vff. schließen, daß die Lumineszenz von den zurückgebliebenen Gasen von Phase I herrührt u. auf der vollständigen Verbrennung von CO-Molekeln beruht, die bei der Fortbewegung der Flamme der Verbrennung entgangen sind; Reassoziatio dissoziierter  $CO_2$ - oder  $H_2O$ -Moll. oder deren Dissoziatio kann nicht die Ursache sein. Dagegen wurde bei Gemischen, die keine Lumineszenz zeigen, z. B.  $2 CO + O_2 + 4 CO_2$  manchmal nach Erlöschen der Flamme ein rötlichgelbes Glühen beobachtet, das wahrscheinlich auf Reassoziatio beruht. Bei Zündung der Gemische  $2 CO + O_2 + n O_2$  in kugelförmigen Gefäßen von 9 cm Durchmesser sinkt die Dauer des „Nachbrennens“ mit wachsendem  $n$ ; bei  $n = 8$  tritt kein die Flamme überdauerndes Nachbrennen ein; die Verbrennungsprodd. von Phase II zeigen kein Nachbrennen. Bei Gemischen von  $CO + O_2 + n CO$  wurde Nachbrennen bei den Verbrennungsprodd. der 2. Phase beobachtet; die Dauer des Nachbrennens ist um so größer, je größer die Flammengeschwindigkeit ist u. bei gegebener Flammengeschwindigkeit bei CO-Überschuß geringer als bei  $O_2$ -Überschuß.

In CO-Luft- bzw. O<sub>2</sub>-Gemischen nimmt die Dauer u. Intensität des Nachbrennens schnell mit wachsendem W.-Gehalt ab; der für die Entw. der vollen Flammgeschwindigkeit in der Kugel bei Gemischen von  $2\text{ CO} + \text{O}_2 + 4\text{ N}_2$  optimale W.-Dampfgehalt beträgt ca. 6 $\frac{1}{2}$ %. Vers., bei denen Gemische von  $2\text{ CO} + \text{O}_2$  von verschiedenem W.-Gehalt mit N<sub>2</sub>, Ar, He, CO, O<sub>2</sub> bzw. CO<sub>2</sub> verd. wurden, ergaben, daß das Maximum der mittleren Flammgeschwindigkeit stets bei ca. 6 Vol.-% W.-Dampf liegt; der Einfluß des W.-Dampfes ist bei Überschuß von CO viel größer als bei Überschuß von O<sub>2</sub>. Bei allen W.-Dampfkonz. ist die Dauer des Nachbrennens am höchsten für die Gemische mit Ar, fast gleich für die Gemische mit He, O<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub> u. am kürzesten für diejenigen mit CO. Bei den Gemischen mit CO<sub>2</sub> tritt bei über 1,5% W.-Dampf kein Nachbrennen mehr ein, bei 0,63% W.-Dampf dauert es fast ebenso lange wie bei den Gemischen mit CO. Die Dauer des Nachbrennens steht also in keinem Zusammenhang mit der Flammentemp. Die scheinbare Ausnahmestellung des Ar erklärt sich vielleicht durch die höhere aktin. Wrkg. der Lumineszenz u. der Flamme in den Ar-Gemischen. Die Lumineszenz hat eine stärkere photograph. Wrkg. als die Flamme selbst, was Vff. auf die höhere Temp. u. den höheren Druck während des Nachbrennens zurückführen. (Journ. chem. Soc. London 1927. 310—22. Sheffield, Safety in Mines Res. Labb.)

KRÜGER.

**Albert Greville White**, *Der Einfluß des Druckes auf die Grenzen der Fortpflanzung der Flamme in Äther-Luft*. (Vgl. Journ. chem. Soc. London 121. 2561; C. 1923. III. 1338.) Es wird der Einfluß des Druckes auf die Grenzen der horizontalen Fortpflanzung der Flamme in Ä.-Luftgemischen untersucht. Bei Verminderung des Druckes findet eine Trennung in 2 Bereiche statt, von denen der eine mit höherem Ä.-Gehalt, der Bereich der kalten Flamme, schnell kleiner wird u. ganz verschwindet, ehe der Druck auf 360 mm gesunken ist. Die untere Grenze des gewöhnlichen Fortpflanzungsbereiches ändert sich bis zu Drucken von 300 mm wenig, während die obere Grenze zwischen 500 u. 90 mm Druck ziemlich gleichförmig abnimmt. (Journ. chem. Soc. London 1927. 498—99. Ardeer, NOBEL Labb.)

KRÜGER.

**E. Egerton und S. F. Gates**, *Über Explosion von Acetylen- und Pentan-Gasgemischen*. Wenn ein brennbares Gas bei Atm.-Druck am Ende einer Röhre angezündet wird u. die Geschwindigkeit der Wärmezunahme der Verbrennung größer ist, als der Verlust durch Strahlung, wird die Flammgeschwindigkeit stark beschleunigt, bis plötzlich Detonation erfolgt. Vff. suchen die Stelle zu finden, bei der unter bestimmten Versuchsbedingungen ein brennendes Gemisch detoniert. Untersucht wird Acetylen u. Pentan in N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, A u. CO<sub>2</sub>. Für alle Vers. wird ein Rohr von gleichem Durchmesser u. Länge benutzt (150 cm lang, 0,9 cm lichter Weite). Die Entzündung erfolgt durch elektr. Entladung. Mit dem Explosionsrohr stehen 2 Büretten in Verb., aus denen die Gasgemische entnommen werden. Die Lage der Explosion wird aufgenommen durch eine rotierende Kamera. Es ist wesentlich, ob die Verbrennung in offenen oder geschlossenen Röhren stattfindet. Die Ergebnisse werden angegeben in cm Abständen des Explosionsherdes von der Zündungsstelle. Vff. finden, daß O<sub>2</sub> die Verbrennung beschleunigt u. die Explosion früher eintritt, als mit der gleichen Menge N<sub>2</sub>. In A.-Gemischen tritt die Explosion wesentlich früher ein als bei der entsprechenden N<sub>2</sub>-Menge, aber nicht so schnell wie in O<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> verlangsamt noch stärker als N<sub>2</sub>. In einem Gemisch von 1 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 2,5 O<sub>2</sub> u. 3 Teilen Mischgas liegt der Explosionsherd — O<sub>2</sub> = 30 cm; — A = 35 cm; — N<sub>2</sub> = 48 cm; — C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = 53 cm; — CO<sub>2</sub> = 95 cm, in C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>·8 O<sub>2</sub> u. 2 Teilen Mischgas — O<sub>2</sub> = 12 cm; — A = 34 cm; — N<sub>2</sub> = 50 cm; — C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> = 80 cm; — CO<sub>2</sub> = 62 cm von der Zündungsstelle ab. Die Geschwindigkeit des Temp.-Anstiegs hängt ab von der Wärmeleitfähigkeit, spezif. Wärme u. Reaktionsgeschwindigkeit. Die geringere spezif. Wärme von Argon läßt eine frühere Explosion erwarten, als N<sub>2</sub> u. CO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> verlangsamt durch seine Dissoziation. Es werden einige Geschwindigkeiten von Detonationswellen angegeben, die in A u. O<sub>2</sub>-Gemischen geringer zu sein



scheinen als in N<sub>2</sub>. — Beobachtungen von DIXON befinden sich in Übereinstimmung hiermit. Es wird die Wrkg. von Antiklopfmitteln auf die Lage der Explosion untersucht (*Bleitetraäthyl* u. *Selendiäthyl*), aber keine wesentliche Einw. gefunden. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 114. 137—51.)

BENJAMIN.

**A. Egerton und S. F. Gates**, *Über Explosion von Gasgemischen bei hohen Anfangsdrucken und Temperaturen*. Vff. setzen ihre Arbeiten (voriges Ref.) über die Explosion von Acetylen u. Pentan in Gemischen mit N<sub>2</sub> u. A bei hohen Drucken u. hohen Temp. fort. Die Vers.-Anordnung ist die gleiche. Statt des Explosionsrohres aus Glas wird ein Rohr aus Stahl benutzt (5 Fuß lang, 1<sup>5</sup>/<sub>8</sub> Zoll äußerer, 5/8 Zoll innerer Durchmesser). Auf der einen Seite des Rohres werden 13 Löcher in Abständen von 10 cm, 1 cm Durchmesser, zur Beobachtung mittels der Kamera gebohrt u. diese mit 0,5 cm dicken Glasfenstern versehen. Das ganze Rohr kann bis 400° erhitzt werden. Vff. finden, daß bei höheren Drucken (1—10 Atm.) die Entfernung von der Zündungsstelle bis zur Explosionsstelle sich verringert, bis jedoch bei einem Druck von ca. 3 Atm. die Entfernung konstant bleibt. Diese Ergebnisse stimmen mit Arbeiten von WOODSBURY, CAUBY u. LEWIS an Acetylen-Luftgemischen überein. Ein Gemisch von 1 Teil Pentan, 8 O<sub>2</sub> u. 32 N<sub>2</sub> — ungefähr die Zus. eines Pentan-Luftgemisches — ist bei 9 Atm. nicht mehr zur Explosion zu bringen. Verss. bei erhöhter Temp. (230° C) scheinen die Explosion zu verlangsamen. Antiklopfmittel (*Bleitetraäthyl*) rufen bei höheren Drucken, gewöhnlicher u. höherer Temp. (230° C) keine Änderung hervor. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 114. 152 bis 160.)

BENJAMIN.

**Max Jakob**, *Ein einfacher Beweis der Ungültigkeit des Daltonschen Gesetzes für wirkliche Gase*. Das DALTONSche Gesetz gilt nur für ideale Gase, bei denen die Zustandsgleichung  $p v = RT$  erfüllt ist. Für wirkliche Gase läßt sich das Gesetz nach Vf. folgendermaßen widerlegen: In 2 gleich großen Gefäßen  $V_1$  u.  $V_2$ , die durch einen Hahn  $H$  voneinander getrennt sind, befindet sich ein Gas unter gleichem Druck  $p_1$ , spezif. Volumen  $v_1$  u. derselben Temp.  $T_1$ . Nach Öffnen des Hahnes müßte das sich in  $V_1$  befindliche Gas — indem es sich auf den Raum  $V_1 + V_2 = 2 V_1$  ausbreitet — das spezif. Vol.  $2 v_1$ , u., vorausgesetzt, daß  $PV = RT$  gültig ist, den Partialdruck  $p_1/2$  annehmen u. ebenso das ursprünglich in  $V_2$  befindliche Gas. Bei einem wirklichen Gas aber ist beim Druck  $p_1/2$  das Prod.  $p v < p_1 v_1$ . Wenn das ursprünglich den Raum  $V_1$  erfüllende Gas nun den Raum  $V_1 + V_2 = 2 V_1$  allein erfüllt, so wäre damit sein Druck auf den Wert  $p_e < p_1/2$  gesunken. Das gleiche müßte auch für das ursprünglich den Raum  $V_2$  erfüllende Gas gelten. Die Werte  $p_e$  sind aber die Partialdrucke im Sinne des DALTONSchen Gesetzes. Bei geöffnetem Hahn wäre somit der Gesamtdruck  $p_1' = 2 p_e < p$ . Da sich aber durch Öffnen des Hahnes unter obigen Annahmen nichts geändert hat, so kann nach dem Satz vom zureichenden Grunde für wirkliche Gase das Gesetz von DALTON nicht richtig sein, da es zu falschen Folgerungen führt. Es müssen nach Vf. noch positive oder negative Zusatzdrucke hinzukommen, bedingt durch die molekularen Kräfte u. das Mol.-Vol. (Ztschr. Physik 41. 737—38.)

BENJ.

**K. G. Clark und H. J. Krase**, *Die Partialdrucke von Kohlendioxyd, Ammoniak und Wasser über dem System Wasser—Ammoniak—Kohlendioxyd—Ammoniumnitrat*. Die Best. erfolgte mit einigen Abänderungen nach dem Verf. von TERRES u. WEISER (Journ. f. Gasbeleuchtung 63. 705; C. 1921. II. 576). Zur Absorption der CO<sub>2</sub> wurde Natronkalk an Stelle von KOH verwendet u. an Stelle der Niveauflaschen zur Messung der Luftmenge ein Kompensometer (Chem. metallurg. Engin. 23. 1104 [1920]). Die Resultate sind in Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben. Aus ihnen folgt: Die Trennung von CO<sub>2</sub> von NH<sub>3</sub> durch Dest. wss. Lsgg. erfolgt vollständiger in Ggw. eines NH<sub>4</sub>-Salzes einer starken Säure als durch Dest. von Lsgg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> allein wegen des größeren Unterschiedes der Partialdrucke. (Ind. engin. Chem. 19. 205—07. Washington.)

JUNG.

**Maurice Lecat**, *Neue Azeotrope*. I. Mitt. (Vgl. S. 865.) Vf. untersucht 75 binäre Systeme auf Bldg. von konstant sd., beim Kp. homogenen Mischungen (*Azeotropen*). *Glykol* (Kp. 197,4°) zeigt ein auffallendes Verh.; er gibt teils inhomogene, konstant sd. Gemische mit hohen Siedepunktserniedrigungen, teils homogene, konstant sd. Gemische; das Verh. ist auf die molekulare Assoziation des Glykols zurückzuführen. — Azeotrope mit erhöhtem Kp. sind verhältnismäßig selten. —

Versuche. (Die Aufzählung ist unvollständig. D. Ref.) 22% *Dichlorbrommethan* (Kp. 90,2) + *Trichloräthylen* (Kp. 86,95): Kp. 86,7°. — Ca. 46% *Methylbenzoat* (199,55°) + *Malonester* (198,9°): Kp. 198,2°. — Systeme aus *Glykol*: (Kp. 197,4) 40% + *Linalool* (198,7): Kp. 182,2; 36,5% + *Benzylalkohol* (205,1°): Kp. 193,1°; + *Phenol*: keine Azeotropie; 53,5% + *p-Kresol* (201,6): Kp. 195,2; 46% + *Guajacol* (205,1): Kp. 190,4°; 15% + *Pentachloräthan* (161,95): Kp. 154,5° (heterogen); 25% + *o-Bromtoluol* (181,75): Kp. 166,8° (heterogen); 51% + *Naphthalin* (218,05): Kp. 183,9° (heterogen); 20% + *Camphen* (159,5°): Kp. 152,5° (heterogen); 59% + *Nitrobenzol* (210,85): Kp. 185,9°; 24% + *Anilin* (184,35): Kp. 180,55; 15% + *Cineol* (176,4): Kp. 164,75 (heterogen). — *Cineol*: 28% + *Phenol* (182,2): Kp. 182,85; 57% + *Acetessigester* (180,4): Kp. 168,8°. —  $\alpha$ -*Pinen* (155,8°): 9,3% + *Methanol* (64,7°): Kp. 64,55°; das System mit *Äthanol* zeigt entgegen MAUMENÉ (Compt. rend. Acad. Sciences 57. 955 [1863]) keine Azeotropie; 22% + *Isoamylalkohol* (130,8): Kp. 129,1°; 25% + *Bromoform* (149,3): Kp. 146,5°; 62% + *Furfurol* (161,4°): Kp. 143,4; 63,5% +  $\alpha,\alpha$ -*Dichlorhydrin* (175,1): Kp. 150,4; 50,2% + *Milchsäureäthylester* (153,9): Kp. 143,1°. — *Naphthalin* (218,05): 56% + *Phenyläthylalkohol* (219,5) Kp. 214,2°; 45% + *Terpineol* (217,8°): Kp. 212°; mit *Methylsalicylat*, *Chloressigsäure* keine Azeotropie. — *Salicylsäuremethylester* (222,3°) gibt mit Nitrobenzol u. Safröl keine Azeotropie; 71% + *Acetamid* (220,9°): Kp. 205,8°; 37% + *Terpineol* (217,8): Kp. 216,0°. *Camphen* (159,5°): 43,5% + *Cyclohexanon* (155,6) Kp. 150,7; 44% + *Brombenzol* (156,15°): Kp. 155,0°; 59% + *Cyclohexanol* (160,7): Kp. 151,9°. 45% + *Milchsäureäthylester* (153,9): Kp. 144,95°; 58% + *Methylsalicylat* (163,5): Kp. 146,65°; Entmischung bei 62,6°; 60% + *Furfurol* (161,4): Kp. 146,75°; Entmischung bei 48°. — *Cyclohexanol* + 55% *Furfurol* (161,4°): Kp. 155,55°. — *Benzol* gibt mit *Dichlorbrommethan* u. mit *Chloral* keine Azeotropie. — 20,5% *Äthylalkohol* + *Propylbromid* (71,0): Kp. 62,75°. — *Isoamylalkohol* (130,8°): 55% + *Bromoform*: Kp. 129,9°; + *Paraldehyd* (124,0): 122,9°. — 17% *n-Octylalkohol* (195,15) + *Anilin* (184,35): Kp. 183,95°. — 97% *Aceton* (56,3) + *Propylbromid*: Kp. 56,15°. — 65% *Acetessigester* + *Buttersäureisoamylester* (178,6): Kp. 173,2°. — 73% *Tetrachloräthan* (146,25) + *Chloressigsäureäthylester* (143,6): Kp. 147,45°. — *Chloral* (97,75) + 40% *Ameisensäureisobutylester* (146,25): Kp. 147,45°; + 49,5% *Propylacetat* (101,6): Kp. 102,55°. — *Pyrrol* (129,2°) + 51% *Äthylcarbonat* (125,9): Kp. 131,0°; + 67% *Äthylenbromid* (131,45): Kp. 126,3°. — 39,5% *Nitromethan* (101,15°) + *Methylcyclohexan* (100,95°): Kp. 81,25° (heterogen). — 18% *Isoamyljodid* (147,65) + *Isoamylacetat* (142,1°): Kp. 141,7° entgegen der Angabe von HOLLEY (Journ. Amer. chem. Soc. 24. 448); ebenso sind die Angaben dieses Forschers über *Isoamylalkohol-Bromoform* zu berichtigen. — *Propionamid* hat Kp. 221,9°, nicht 213°, wie meist angegeben. — Das Original enthält ferner die beim Mischen der einzelnen Systeme eintretenden Temp.-Erhöhungen, sowie die Kurve der krit. Lösungstemp. des Systems *Methanol- $\alpha$ -Pinen*. (Ann. Soc. scient. Bruxelles 45. 169—76. 1926. Sep.) OG.

**Maurice Lecat**, *Neue Azeotrope*. III. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.; II. vgl. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45. 620; C. 1926. II. 2963.) Die früheren Unters. werden an ca. 150 Systemen fortgeführt. *Amide* geben leicht Azeotrope mit starker Herabsetzung des Kp. — A u s z u g aus den Vers.: Systeme mit erniedrigtem Kp. *Acetamid* (220,2): 24% + *Diäthylanilin* (217,05): Kp. 198,05,  $\xi$  [= Entmischungstemp. des Azeotropen] 179°; 27,2% + *Naphthalin* (218,05): Kp. 199,5°,  $\xi$ : 148,05°; 16% + *Carven* (177,8°): Kp. 169,2° (heterogen); 36% + *Pulegon* (224°): 205,9°,  $\xi$ : 65,9°;

16,3% + *Acetophenon* (202,05): Kp. 197,45°;  $\xi$ : 36,8°; 28% +  $\alpha$ -*Terpineol* (217,8°): Kp. 205,2°;  $\xi$ : 46°; 77% + *Nitrobenzol* (210,75): Kp. 201,65°;  $\xi$ : 54,6°. — 31,5% *Propionamid* (222,1°) + *Naphthalin*: Kp. 204,65°;  $\xi$ : 75,0°. — *Menthol* gibt mit *Naphthalin*, *Nitrobenzol*, *Methylsalicylat*, *Phenyläthanol* Azeotrope mit geringen Erniedrigungen. — *Camphen*: (159,6°) 70% + *Acetessigester* (180,4°): Kp. 156,15°; 87% + *Anilin* (184,35°): Kp. 157,5°.  $\xi$ : ca. 30°; 74% + *Malonester* (181,4°): Kp. 154,6°;  $\xi$ : 55,4°. — *Malonester*: 52% + *Carven* (177,8): Kp. 167,3°; 78% +  $\alpha$ -*Pinen* (155,8): 151,5°. — *Glykol* (197,4): 56% +  $\alpha$ -*Terpineol* (217,8): Kp. 189,55°; 69% + *Phenyläthanol* (219,4): 194,4; 67,5% + *Geraniol* (229,7°): Kp. 194,65°; 54,2% + *Borneol* (213,2): Kp. 189,25°,  $\xi$ : 99°. — 47,5% *Carven* (177,8) + *Methylheptenon* (173,2): Kp. 170,9. — *Nitrobenzol* (210,75): 72% + *Terpineol* (217,8): Kp. 209,5°; 22% + *Citronellal* (207,8): Kp. 206,8°. — *Benzylalkohol* (205,15): 56% + *Citronellal*: Kp. 202,9°; 75% + *p*-*Jodtoluol* (213): Kp. 203°; *Perchloräthan* (185): + 12% *Benzylalkohol*: Kp. 182,0°; + 34% *Anilin* (184,35): Kp. 176,75,  $\xi$ : 101°; + 49,5% *Acetessigester* (180,4): Kp. 172,5°,  $\xi$ : 86°; 25% + *Chloressigsäure* (189,35): Kp. 171,2°; 24,5% *Chloressigsäure* + *p*-*Dichlorbenzol* (174,1): Kp. 167,55°. — 56% *Isoamylacetat* (142,1) + *Milchsäuremethylester* (143,8): Kp. 138,5°. — 47% *Chloressigester* (143,6) + *Propylbutyrat* (142,8): Kp. 141,7°. — 66% *n*-*Heptan* (98,45) + *Methylbutyrat* (102,65): Kp. 94,9°. — Systeme mit höher liegendem Kp.: 40% *Pentachloräthan* (161,95) + *Mesitylen* (164,6): Kp. 166,0°. — *p*-*Chlorphenol* (219,75): + *Bernsteinsäureäthylester* (217,25): Kp. 231,8°, Zus. unsicher; + 45% *Benzylacetat* (214,9): Kp. 226,5°; + 72% *Bornylacetat* (227,7): Kp. 232,7°; + 50,2%  $\alpha$ -*Terpineol* (217,4): Kp. 225,7°; + 42,5% *Menthol* (216,4): Kp. 223,5°; + 47,5% *Borneol* (213,2°): Kp. 222,5°; + 8% *Nitrobenzol* (210,75): Kp. 219,9°. — *Thymol* (232,8°): 62,5% + *Phenylessigester* (228,75): Kp. 235,75°; 60% + *Bornylacetat* (227,7): Kp. 235,6°; 55% + *Benzoesäurepropylester* (230,9): Kp. 235,5°; 57,5% + *Geraniol* (239,6): Kp. 235,6°; 60% + *n*-*Decanol* (232,5): Kp. 234,5°; 52% + *Carvon* (230,95): Kp. 238,55°. — Ferner sind nichtazeotrope Systeme aufgezählt, die sich zum Teil auf Grund der Lage ihrer Isobaren klassifizieren lassen. (Ann. Soc. scient. Bruxelles 45. 284—94. 1926. Sep.) OSTERTAG.

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

E. J. Bigwood, *Über die Permeabilität von Calciumchlorid in Gelatinegel. Eine Folgerung aus der selektiven Permeabilität in Abwesenheit von Membranen: Die Hydrolyse einer Neutralsalzlösung.* (Vgl. S. 156.) Die selektive Permeabilität von Gelatinegel für Ca<sup>++</sup> u. Cl<sup>-</sup> bewirkt in einer annähernd neutralen Lsg. von 0,01-n. CaCl<sub>2</sub> durch das Gel eine Hydrolyse, die durch die Erhöhung der [H<sup>+</sup>] von p<sub>H</sub> = 6,5 auf 5,8 bestimmt werden konnte. Diese Erhöhung übertrifft die Säuerung von dest. W. sowie von dest. W. mit Gelatinegel durch [CO<sub>2</sub>-Aufnahme unter den Versuchsbedingungen um das Mehrfache. Das Gel war durch 6-tägige Dialyse weitgehend elektrolytfrei gemacht. (Compt. rend. Soc. Biologie 96. 199—201. Brüssel, Univ.) LOHMANN.

N. Ernest Dorsey, *Messung der Oberflächenspannung.* Vf. gibt einen Überblick über die Methoden zur Messung der Oberflächenspannung, weist auf die Momente hin, die dabei beobachtet werden müssen, gibt die häufigsten Fehlerquellen an u. zeigt, wie sie vermieden werden können u. führt die mathemat. Ausdrücke an, die auf diese Methoden Anwendung finden. Auf über 100 einschlägige Arbeiten ist verwiesen. — 1. Allgemeine Bemerkungen: Oberflächenspannung entsteht dadurch, daß die molekularen Anziehungskräfte sich an der Oberfläche einer Fl. nicht im Gleichgewicht befinden. Die Konz. in der Oberflächenschicht ist meist eine andere als im Innern einer Fl., weil sich die die Spannung erniedrigenden Substanzen an der Oberfläche sammeln. Bei frisch entstandenen Oberflächen ändert sich die Spannung sehr erheblich, bei Kolloiden sinkt sie nach einigen Stdn. bis auf 50% des Anfangswerts.

Bei reinen Substanzen geht die Einstellung des Gleichgewichts unmeßbar schnell vor sich. Grenzt die Fl. an ein Gas, so ist die Oberflächenspannung von der Natur des Gases u. seiner Löslichkeit in der Fl. besonders dann abhängig, wenn sich die Fl. in der Nähe ihres krit. Punktes u. das Gas unter hohem Druck befindet. — Von Wichtigkeit ist der Berührungswinkel zwischen Fl. u. fester Wand. Vf. zeigt die Schwierigkeiten u. Fehlerquellen bei der Messung dieses Winkels u. empfiehlt daher zur Messung der Oberflächenspannung solche Methoden, bei denen die Kenntnis des Berührungswinkels nicht nötig ist. — 2. Messungsmethoden: Die Messung der Oberflächenspannung mittels Capillarröhren u. die neueren Verbesserungen dieser Methode werden besprochen. Sie haben alle den Nachteil, daß der Berührungswinkel bekannt sein muß u. sich auch sonst noch Schwierigkeiten bei Messungen ergeben. Diese Schwierigkeiten vermeidet die Methode der „virtuellen“ Capillaren von H. SENTIS (Journ. de Phys. 2. 571 [1887]. 3. 183 [1897]). — Diesen Methoden verwandt sind diejenigen, die die Oberflächenspannung aus dem Aufstieg der Fl. zwischen vertikalen Glasplatten berechnen. Die Meniscuskurve ist annähernd eine Hyperbel. — WAGSTAFF (Philos. Magazine 45. 88; C. 1923. II. 1013) gibt eine Methode an, bei der aus der Capillarkurve zwischen einer Glasplatte u. einem Kreiszyylinder die Oberflächenspannung berechnet wird. — Ähnlich der Methode von SENTIS ist die Methode der „hängenden Tropfen“, bei denen der Druck innerhalb des Tropfens u. seine Form direkt oder photograph. gemessen werden. Sie ist für Tropfen u. Blasen anwendbar u. vom Berührungswinkel unabhängig (vgl. FERGUSON, Philos. Magazine 23. 417; C. 1912. I. 1650). Ebenso die Methode der „großen hängenden Tropfen“. — Bei der Methode der „liegenden Tropfen“ ruhen die Tropfen oder Blasen auf einer horizontalen Unterlage. Man mißt den Krümmungsradius in der Kuppe des Tropfens u. seinen größten Durchmesser. Sie eignet sich zur Best. der Oberflächenspannung bei geschmolzenem Material im Augenblick des Erstarrens. — Die Methode von F. M. JAEGER (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 100. 245 [1891] beruht darauf, daß Luftblasen durch eine mit Fl. gefüllte Capillare gepreßt werden. Das Maximum des Druckes, der beim Austritt einer Blase erreicht wird, ist unter anderem abhängig von der Oberflächenspannung der Fl. Die Methode hat den Vorteil der Leichtigkeit der Messungen. — Die Methode aus dem Gewicht des fallenden Tropfens die Oberflächenspannung zu berechnen, ist sehr einfach, für kleine Fl.-Mengen geeignet, aber nicht absolut genau. Vgl. GUYE u. PERROT (Arch. Sciences physiques nat., Genève 11. 225 [1901]). Die direkten Methoden messen den Druck oder Zug einer Fl.-Haut, die gedehnt wird. HALL (Philos. Magazine 36. 385 [1893]), entweder indem sie durch einen Rahmen gebildet wird oder durch Abreißen eines Pt-Ringes von der Fl.-Oberfläche. — Die Methode der adhärenierenden Platten mißt die Kraft, die zum Abheben einer kreisförmigen Platte von der Fl.-Oberfläche notwendig ist. — Statt Platten wurden von FERGUSON Kugeln vorgeschlagen. — Eine andere Methode mißt die oszillierende Bewegung eines Tropfens um seine Gleichgewichtslage oder die Wirbelbildg. beim Einfallen eines Tropfens in eine andere Fl., mit der er sich mischt. Vf. hält die Methode für ungenau. — Ferner wurde die Vibrationsbewegung eines Fl.-Strahls, der period. seine Richtung ändert, von RAYLEIGH experimentell u. mathemat. untersucht u. zur Berechnung der Oberflächenspannung herangezogen. Die Methode wurde von BOHR zu befriedigender Genauigkeit ausgebildet. — Die Methode der „Kräuselwellen“ beruht darauf, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit kleiner Wellen auf der Oberfläche von der Oberflächenspannung u. der Beschleunigung der Schwerkraft abhängt. Die Methode braucht eine verhältnismäßig große Fl.-Oberfläche. Sie wurde von vielen Autoren studiert u. ist bei Vermeidung der angegebenen Fehlerquellen durchaus zuverlässig. (Dpt. Commerce. Scient. Papers Bureau Standards 1926. No. 540. 33 Seiten. Sep.) LASCH.

**M. Crespi**, *Die Adsorption von Gasen durch Glaswandungen*. IV. *Methylchlorid und Sauerstoff*. (III. vgl. Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 24. 452; C. 1926.

II. 2966.) Das Paraffinöl des Manometers muß wegen der Löslichkeit des  $\text{CH}_3\text{Cl}$  darin durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ersetzt werden, wodurch die Genauigkeit verringert wird; bei 760 mm können mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  noch 2,4 cmm adsorbiertes Gas erkannt werden. Das Röhrensystem adsorbiert bei 760 mm u.  $16^\circ$  aber 38, bei 380 mm 23,6, bei 190 mm 16,2, bei 95 mm 9,8 cmm, auf Normalbedingungen umgerechnet, der kugelförmige Ballon nur 9,7, 6,7 u. 4 cmm bei den ersten drei Drucken. Die scheinbaren Oberflächen sind 600 u. 106 qcm. Wieder wird von der gleichen scheinbaren Oberfläche der geblasenen Kugel 1,5-mal soviel adsorbiert wie an den gezogenen Röhren. Die adsorbierte Menge ist der  $3/5$ -Potenz des Druckes proportional. — Die Korrekturen der Wägungen für die an verschiedenen großen Ballons bei verschiedenen Drucken adsorbierten Mengen werden berechnet. — *Sauerstoff* wird seiner geringen Adsorption wegen nur im Röhrensystem untersucht; die adsorbierten Voll. sind knapp halb so groß wie beim  $\text{CH}_3\text{Cl}$  u.  $p^{3/2}$  proportional. Die daraus berechneten Korrekturen sind selbst für  $1/4$  Atm.  $< 0,069/100$ . Vergleichbare andere Werte liegen nicht vor. — Bei der Mikrogasanalyse kann die Adsorption, wie Beispiele zeigen, die Resultate merklich beeinflussen; der Einfluß auf die Best. von  $P \cdot V$  ist kompliziert. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 25. 25—41. 1926. Madrid, Lab. Investig. Fis.) W. A. ROTH.

**S. Mokuschin** und **O. Essin**, *Einige Bemerkungen über Adsorption*. Die Adsorptionsformel der Vff. (vgl. Kolloid-Ztschr. 38. 307; C. 1926. I. 3522) wird auf einige ältere Meßdaten mit Erfolg angewandt. (Kolloid-Ztschr. 41. 106—07. Uraler Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

**Rassa Riwlin**, *Studien über Adsorption nach einer optischen Methode. Die Fixierung von Methylenblau durch die disperse Phase von Hefephosphorprotein*. (Vgl. FODOR u. RIWLIN, Journ. chem. Soc. London 1926. 102; C. 1926. I. 2309.) Verschiedene Fraktionen von *Hefephosphorprotein*, aus Hefemacerationsauszügen nach der Methode von FODOR (Fermentforsch. 4. 209; C. 1921. III. 349) hergestellt, hatten dieselbe analyt. Zus. aber verschiedene kolloide Eigg. Die aus den 1. Fraktionen gewonnenen milchigen wss. Sole sind stabil, während die mit konzentrierterer HCl gefällten Fraktionen schnell sedimentieren. Die kolloiden Teilchen wandern im elektr. Potentialgefälle zur Anode. — Unterss. der Adsorption von *Methylenblau* durch die stabilen Sole nach der früher beschriebenen opt. Methode ergibt, daß Adsorption — wahre Lyosorption — des Farbstoffs an die Solteilchen stattfindet, wobei etwa 35% Methylenblau gebunden wird. Fermentative Red. des Methylenblaus tritt nicht ein. (Journ. chem. Soc. London 1926. 2300—03. Jerusalem, Hebrew Univ.) KRÜGER.

**S. Mokuschin** und **O. Essin**, *Über die Adsorption der basischen Farbstoffe durch Filterpapier*. (Kolloid-Ztschr. 41. 104—05. — C. 1927. I. 1134.) BIKERMAN.

## B. Anorganische Chemie.

**Henry Vincent Aird Briscoe**, **Percy Lucock Robinson** und **Harold Cecil Smith**, *Die Dichte von Bortrichlorid und die vermutete Verschiedenheit im Atomgewicht des Bors*. (Vgl. BRISCOE, ROBINSON u. STEPHENSON, Journ. chem. Soc. London 127. 696; C. 1926. I. 2312.) Vff. bestimmen nach der Schwebemethode die D. u. den therm. Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Fraktionen von  $\text{BCl}_3$  aus folgenden B-Materialien: Colemannit von DEATH VALLEY, Californien; rohe Borsäure von VOLTERRA; kleinasiat. Boracit. Als Schwebefl. wurde *n-Propylbromid* benutzt u. seine D. zwischen 13,8 u. 15,8 gemessen; die D. nimmt mit der Zeit ab. Für die mittlere D. von  $\text{BCl}_3$  bei  $11,0^\circ$  wurde 1,349279 (relativer Fehler 0,000002, absol. Genauigkeit 0,00005), für den therm. Ausdehnungskoeffizienten im Mittel  $0,0016954 \pm 0,000005$  gefunden. Die äußersten Kopffraktionen zeigten aus nicht aufgeklärten Gründen eine merklich niedrigere, die Schwanzfraktionen wahrscheinlich wegen der Ggw. von  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiCl}_4$  höhere D.

Vff. berechnen für das At.-Gew. des B aus den 3 Materialien: 10,841; 10,823; 10,818. Die tatsächlich vorhandenen Unterschiede zwischen dem californ. u. asiat. Material werden auf Spuren von Verunreinigungen in ersterem zurückgeführt. (Journ. chem. Soc. London 1927. 282—90. Newcastle-Upon-Tyne, Univ. of Durham.) KRÜGER.

**I. M. Kolthoff**, *Über die Flüchtigkeit von Borax*. Gegenüber der Bemerkung des Vf., Borax sei bei hoher Temp. nicht flüchtig, hielten BRISCOE u. P. L. ROBINSON (S. 44) an ihrer gegenteiligen Feststellung fest. Vf. erhitzte daher jetzt Borax nicht mehr nur auf 800°, sondern auch 15 Stdn. auf 880° u. dann 20 Stdn. auf 940°, wobei eine Gewichtsverminderung durch Verflüchtigung von 0,16 bzw. 0,23 mg pro Stde. eintrat. Geschmolzener Borax ist also flüchtig, es ist aber unter günstigen Bedingungen (Erhitzen in einem Tiegel ohne Darüberleiten von Luft u. nur bei einer Temp. von ca. 800°) der durch Verdampfung von Natriumoxyd verursachte Verlust so klein, daß er selbst für die genaueste Analyse vernachlässigt werden kann, wenn das Erhitzen nicht länger als 2 Stdn. dauert. (Nature 119. 425—26. Utrecht, Univ.) BEHRLE.

**A. Hantzsch** und **H. Carlsohn**, *Über echte und  $\psi$ -Haloidsalze*. In Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59. 1096; C. 1926. II. 692 u. S. 2180) finden Vff., daß es auch bei den Halogeniden echte u.  $\psi$ -Salze gibt. Die Konst. eines Metallsalzes erweist sich als abhängig von der Stellung des betreffenden Metalles in der sogen. „Ionisierungsspannungsreihe“. In dieser Spannungsreihe, für einwertige Metalle: Cs, Rb, K, Na, Li, Tl, Ag, Cu, Au, H, liegt die Grenze zwischen echten u.  $\psi$ -Salzen zwischen NaCl u. LiCl. Bei Bromiden u. vor allem bei Jodiden dürfte die Grenze weiter gegen die edleren Metalle hin verschoben sein, weil HJ eine größere Tendenz zur Salzbdg. hat als HCl. Für die Halogenide der zweiwertigen Metalle liegt die Grenze, die Ionisierungsspannungsreihe ist: Ba, Sr, Ca, Mg, Mn, H, Zn, Cd, Cu, Hg, zwischen echten u.  $\psi$ -Salzen sicher vor dem Mn, wahrscheinlich aber zwischen Ca u. Mg, wobei jedoch auch über die Erdalkalimetalle selbst nichts genaues gesagt werden kann, da sie in ihren Halogensalzen anscheinend ein- u. zweiwertig auftreten u. daher ebenfalls  $\psi$ -Salze sein würden. Das positivste der dreiwertigen Metalle, das Al, u. damit auch alle anderen drei- u. höherwertigen Metalle bilden ausschließlich  $\psi$ -Salze. Sicher sind hiernach nur die Haloidsalze von Na, K, Rb u. Cs als echte Salze erwiesen.

„Stabile“  $\psi$ -Salze lassen sich chem. an der Indifferenz gegen  $H_2SO_4$  erkennen u. von den „instabilen“  $\psi$ -Salzen unterscheiden. Durch 8-n. alkoh.  $H_2SO_4$  lassen sich die in A. I. Haloidsalze  $CdCl_2$ ,  $CdBr_2$ ,  $CdJ_2$ ,  $SnCl_2$ ,  $SnBr_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $HgBr_2$ ,  $HgJ_2$ ,  $CuCl_2$  u.  $CuBr_2$  vollständig u. ohne Zers. abscheiden, sie sind daher  $\psi$ -Salze.  $CoCl_2$ ,  $CoBr_2$ ,  $CoJ_2$ , wie auch  $LiCl$ ,  $BaJ_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $ZnCl_2$  u.  $NiCl_2$  werden dagegen durch alkoh.  $H_2SO_4$  augenblicklich zers.  $AlCl_3$  u.  $FeCl_3$  entwickeln in konz. Lsgg. mit 7-n. äther.  $H_2SO_4$  sofort HCl. Die blaue äther. Lsg. von  $CoCl_2$  gibt auf Zusatz von 2-n. äther.  $H_2SO_4$  einen blauen Nd., der sich unter J-Abscheidung bald verändert. Analog untersuchen Vff. die Einw. von 1,6-n. u. 7-n. äther.  $H_2SO_4$  auf feste, in Ä. wl. oder unl. Haloidsalze. Sofort reagieren  $KJ$ ,  $NaJ$ ,  $BaJ_2$  u.  $ZnJ_2$ .  $NiJ_2$  wird von 1,6-n. äther.  $H_2SO_4$  kaum, von 7-n. Säure etwas angegriffen.  $PbJ_2$ ,  $TlJ$  reagieren mit 1,6-n. Säure nicht, mit 7-n. kaum.  $CdJ_2$ ,  $SnJ_4$ ,  $HgJ_2$ ,  $CuJ$  sind völlig indifferent. Als stabile Pseudosalze sind demnach anzusprechen die Halogenide von  $Sn^{II}$ ,  $Cd^{II}$ ,  $Hg^{II}$ ,  $Cu^{II}$ , ferner  $SnJ_4$ ,  $SbJ_3$ ,  $CuJ$ ,  $PbJ_2$ ,  $TlJ$ .  $Co^{II}$ . u.  $Ni^{II}$ -Halogenide stellen Übergangsglieder zu den instabilen Pseudosalzen dar. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Grund ihrer physikal. Eigenschaften als  $\psi$ -Salze aufgefaßt werden, aber im homogenen Zustande, sowie in W., A. u. Ä. mit  $H_2SO_4$  wie die Alkalisalze reagieren. Einer exakten Unters. sind die instabilen  $\psi$ -Salze gegenwärtig nur sehr schwer zugänglich. Hierher gehören die den Al- u. Co-Salzen ähnlichen Haloidsalze, z. B. Zn- u. Mn-Salze.

Aus der Instabilität gewisser Pseudosalze schließen Vff. auf den Chemismus der

$H_2SO_4$ -Rk. Für  $H_2SO_4$ -Verbb. der Chloride ergibt sich die Formel  $\left[ MeO_2S(OH)_2 \right]$  als die wahrscheinlichste (vgl. F. EPHRAIM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59. 790; C. 1926. I. 3115). — Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Konst. u. Wertigkeit bei Haloidsalzen führen Vf. zum Schluß, daß Metalle mit wechselnder Wertigkeit wahrscheinlich nur  $\psi$ -Haloidsalze bilden.

Am Beispiele der Co-Haloide untersuchen Vf. die Umwandlung von  $\psi$ -Salzen in echte Salze. Die Stabilität eines Pseudosalzes kann durch den Widerstand des Mol. gemessen werden, den es der Umwandlung in echtes Salz entgegensetzt, besonders gegenüber Lösungsm., die eine mehr oder weniger starke Tendenz haben, die nicht-ionogene Bindung in eine ionogene umzuwandeln. Es wird gefunden, daß die Umwandlung abhängig ist 1. vom Lösungsm., jedoch nicht von dessen DE.; 2. von der Natur des Halogenes; 3. von der Konz. des Salzes. Von den angewandten Lösungsm. besitzt Aceton die geringste Tendenz,  $\psi$ -Salze in echte umzuwandeln, es eignet sich somit am besten zum Nachweis von Pseudosalzen. Auf Aceton folgen, nach der Größe der Umwandlungstendenz geordnet: Ä., Acetonitril, Essigester, Eg., A. u. i-Amylalkohol. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160. 5—26. Leipzig, Univ.) ULMANN.

Hubert Thomas Stanley Britton, Die löslichen Aluminat der alkalischen Erden. Die  $p_H$  bei der Titration verd.  $Al_2(SO_4)_3$ -Lsg. mit  $Ca(OH)_2$ -Lsg. u. von  $AlCl_3$ -Lsg. mit  $Ba(OH)_2$ - bzw.  $Sr(OH)_2$ -Lsg. wird mit der H-Elektrode bestimmt. Die Kurven ähneln den mit NaOH erhaltenen (Journ. chem. Soc. London 127. 2121; C. 1926. I. 735). Bei  $Ca(OH)_2$  tritt Fällung ein, wenn auf 1 Al 0,32 Äquivalente Alkali kommen, während bei  $Ba(OH)_2$  u.  $Sr(OH)_2$  die Lsgg. bei Zusatz von 2,09 ( $p_H = 4,76$ ) bzw. 1,92 ( $p_H = 4,69$ ) Äquivalenten opalescent werden u. erst bei 2,71 bzw. 2,88 Äquivalenten ( $p_H = 6,5$ ) koagulieren. Vf. erklärt diese Verzögerung der Abscheidung mit der dispergierenden Wrkg. der Chloride. Die Lsgg. werden neutral, wenn die Erdalkalimenge etwas geringer ist, als die Bldg. von  $Al(OH)_3$  erfordert; vollständige Auflösung tritt ein, wenn ungefähr 1 weiteres Äquivalent Alkali zugesetzt ist. Die in den Lsgg. enthaltenen Verbb. sind wahrscheinlich vom Typus  $Me^u(AlO_2)_2$ . Bei hohem  $Ca(OH)_2$ -Überschuß ( $p_H = 11,7$ ) scheidet sich ein feiner, Ca- u. Al-haltiger Nd. ab. (Journ. chem. Soc. London 1927. 422—24. South Kensington, Imp. Coll. of Science and Techn.) KRÜGER.

Hubert Thomas Stanley Britton, Elektrometrische Untersuchung der Fällung der Silicate. (Vgl. vorst. Ref.) Die  $p_H$  bei der Titration von 0,011 mol.  $SiO_2$ -Lsg. mit verd. Lsgg. von  $Ca(OH)_2$ ,  $Ba(OH)_2$  u.  $Sr(OH)_2$  bei  $18^\circ$  wird mit der H-Elektrode gemessen. Die  $SiO_2$ -Lsgg. wurden unmittelbar vorher aus Na-Silicat + HCl hergestellt. Fällung beginnt, wenn die Zus.  $CaO \cdot 5,0 SiO_2$ ,  $BaO \cdot 5,07 SiO_2$ ,  $SrO \cdot 5,54 SiO_2$  ( $p_H = 9,74, 9,72$  bzw.  $9,90$ ) erreicht ist. Bei  $Ca(OH)_2$  u.  $Ba(OH)_2$  treten deutliche Wendepunkte zwischen  $p_H = 10$  u.  $11$  auf, d. h. in den Punkten, wo  $SiO_2$  u. das gesamte zugesetzte Erdalkali ausgefallen sind u. die Ndd. die Zus.  $CaO \cdot 3,02 SiO_2 \cdot x H_2O$  bzw.  $BaO \cdot 2,85 SiO_2 \cdot x H_2O$  haben; der spätere Kurvenverlauf weist auf weitere Rkk. zwischen den Ndd. u. den überschüssigen Erdalkalien. Vor der Bldg. der Ndd. sind die  $p_H$  ähnlich wie bei der Titration mit NaOH (Journ. chem. Soc. London 127. 2110; C. 1926. I. 735). Die Art der Dissoziation der  $H_2SiO_3$  läßt sich nicht durch Dissoziationskonstanten ausdrücken. — Vf. bestimmt ferner die  $p_H$  bei der Titration verd. Lsgg. von  $ZrCl_4$ ,  $ThCl_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $BeSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $MnCl_2$ ,  $MgSO_4$  u.  $CaCl_2$  mit Na-Silicatlg. ( $2,16 SiO_2 : 1 Na_2O$ ). Die mit den Ndd. ausfallenden  $SiO_2$ -Mengen sind etwas kleiner als den n. Metasilicaten entspricht. Bei Th, Al u. Zn erscheint ein Nd. bei derselben  $p_H$ , wo die Hydroxyde gefällt werden, bei Zn erst bei  $p_H = 3,98$  u.  $3,59$  Äquivalenten Alkali, statt wie das Hydroxyd bei  $p_H = 1,86$  u.  $1,5$  Äquivalenten Alkali. Die  $p_H$  bei der Fällung der Be-Salzlsg. ist etwas, diejenige bei der Fällung der Mg- u. Mn-Salzlsg. erheblich niedriger als die bei der entsprechenden Hydroxydfällung. Wahrscheinlich beruht bei diesen Metallen die Bldg. der Silicatnnd. auf der gegenseitigen Koagulation entgegengesetzt

geladener Kolloide, indem stabilisierende oder peptisierende Substanzen durch Neutralisation entfernt werden. Anzeichen für die Bldg. komplexer Al-Kieselsäuren fehlen. Aus der  $p_H$ -Kurve bei der Rk. zwischen Na-Silicat u.  $CaCl_2$  geht hervor, daß bei Zusatz der stöchiometr. Menge Alkali als Silicat die Alkalität der Mutterlauge größer ist, als zu erwarten wäre, wenn alles  $SiO_2$  des Na-Silicats durch den Ca-Nd. entfernt u. Überschub an NaOH statt Na-Silicat zugesetzt worden wäre; der Nd. enthält offenbar z. T. mehr als 2  $SiO_2$  auf 1 CaO.

Vf. diskutiert die Bedeutung der erhaltenen Kurven für das Problem der *Bodenacidität*. Das Sinken der  $p_H$  von Lsgg. saurer Böden nach Behandlung mit Neutralsalzen wird darauf zurückgeführt, daß die Böden  $Al(OH)_3$  in teilweise neutralisiertem Zustand enthalten; bei Zusatz von NaCl geht dieses  $Al(OH)_3$  als  $AlCl_3$  unter Erniedrigung der  $p_H$  in Lsg., während  $Na_2O$  im Boden zurückgehalten wird; bei Böden mit  $p_H > 6$  verschwindet die „Austauschacidität“ fast vollständig. (Journ. chem. Soc. London 1927. 425—36. South Kensington, Imp. Coll. of Science and Techn.)

KRÜGER.

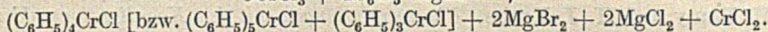
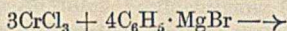
**Fr. Hein, Joh. Reschke und Fr. Pintus, Über eine Beziehung zwischen Komplexkonstitution und Bildung metallorganischer Derivate bei Chromsalzen.** (Vgl. HEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54. 2727; C. 1922. I. 262.) Vf. benutzen das unterschiedliche Verh. verschiedener Cr-Salze gegenüber dem GRIGNARD-Reagens zur Konstitutionsforschung dieser Salze. Es zeigt sich, daß nur bei solchen Komplexabkömmlingen des  $CrCl_3$  u.  $CrBr_3$  (wahrscheinlich auch  $CrJ_3$ ) ein Austausch der Halogenatome gegen organ. Reste möglich ist, bei welchen mindestens drei Halogenatome als direkt, d. h. nicht-ionogen, gebunden anzusehen sind u. außerdem maskierende Ionen in der Außensphäre fehlen. — *Trichlorotripyridinchrom*,  $[CrCl_3(Py)_3]$ , ein Komplex mit nicht-ionogener Cl-Bindung, gibt in äther. Lsg. mit  $C_6H_5 \cdot MgBr$  ein Gemisch verschiedener Phenylchromverbb. u. sogar in besserer Ausbeute als  $CrCl_3$ . Die Isolierung der Organochromderivv. geschah vermittelt des A.- $K_2CO_3$ -Verf. (vgl. HEIN u. SPAETE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57. 899; C. 1924. II. 939). Ebenso verhält sich das *Kaliumchromchlorid*,  $[CrCl_3(ClK)_2OH_2]$ . Im Gegensatz hierzu steht das Verh. von Komplexderivv. des  $CrCl_3$  mit indirekter, ionogener Bindung sämtlicher Cl-Atome. So geben  $[Cr(NH_3)_6]Cl_3 + H_2O$ ,  $[Cr(en)_3]Cl_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$  u.  $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$  unter den gleichen Versuchsbedingungen keine Organochromderivv. Die Verbb. lassen sich unverändert aus dem Reaktionsgemisch wiedergewinnen, da auch die Reaktionsfähigkeit der anderen intrasphär. gebundenen Gruppen unterbunden ist. Auch das  $[Cr(en)_3]J_3$  tritt nicht in Rk. Wie zu erwarten, bilden sich auch keine Organochromverbb. aus  $[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$  u.  $[CrCl_2(en)_2]Cl$ , wo die direkt gebundenen Cl-Atome durch die abschirmende Wrkg. der zentralen Ladung u. der extrasphär. ionogen gebundenen Cl-Atome maskiert werden.  $[Cr(Cl_2)(OH_2)_4]Cl + 2H_2O$  gibt wohl eine geringe Menge von Phenylchromprodd., doch ist dieses auf vorherige Umlagerung des Komplexes in  $[CrCl_2(OH_2)_3]$  zurückzuführen. Ebenso wie das  $CrCl_3$  setzt sich auch das wasserfreie  $CrBr_3$  mit  $C_6H_5 \cdot MgBr$  in glatter Rk. unter Bldg. chromorgan. Verbb. um, während seine Komplexderivv. mit ionogener Bindung aller 3 Br-Atome, wie das  $[Cr(NH_3)_6]Br_3$  u.  $[Cr(en)_3]Br_3$  sich analog den Luteochloriden völlig passiv verhalten. Im Gegensatz zu  $CrCl_3$  u.  $CrBr_3$  liefert das wasserfreie  $CrF_3$  keine Spur von Organochromverbb., ebenso nicht die F-Komplexe  $[CrF_3Py_3]$ ,  $[Cr(F_3)(OH_2)_3]OH_2$  u.  $CrF_6(NH_4)_3$ . Unverändert bleibt auch  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $Cr(SCN)_3$ ,  $[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]K$ ,  $[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]Cu$  u.  $[Cr(SCN)_6]K_2$ . — Wasserfreies  $CrCl_2$  u. *Chromoacetat*,  $Cr(O \cdot OC \cdot CH_2)_2$ , reagieren mit  $C_6H_5 \cdot MgBr$  unter Bldg. von Organochromderivv., woraus zu schließen ist, daß auch diese Salze nicht heteropolar gebaut sein können, sondern als  $\psi$ -Salze anzusprechen sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 679—87.)

ULMANN.

**Fr. Hein, Joh. Reschke und Fr. Pintus, Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Chrom(III)-chlorid bzw. Chrom(II)-chlorid und Phenylmagnesiumbromid.**



*1-wertiges Chrom.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Umsetzung von  $CrCl_3$  mit  $C_6H_5 \cdot MgBr$  läßt sich wiedergeben durch:



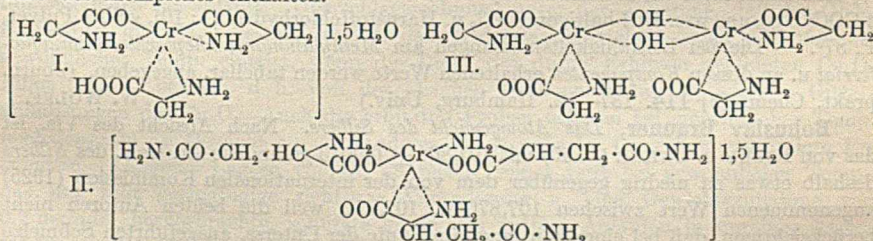
Hierbei geht das  $CrCl_3$  unter Valenzdisproportionierung des Cr zum Teil in verschiedenartige Polyphenylchromhaloide, zum Teil in  $CrCl_2$  über. Zur Best. der Menge des  $CrCl_2$  sollte die Erscheinung der Umwandlung von  $Cr(II)$ -Salzen in saurer Lsg. unter  $H_2$ -Entw. in  $Cr(III)$ -Salze benutzt werden. Es zeigte sich hierbei, daß schon auf Zusatz von W.  $H_2$ -Entw. eintritt, auch wenn alles  $Cr(II)$ -Salz als sl. Chromoacetat niedergeschlagen wird u. daß bei nachherigem Säurezusatz erneut beträchtliche Mengen  $H_2$  entbunden werden. Die primäre  $H_2$ -Entw. konnte nicht in den vorhandenen  $Cr(II)$ -Salzen seine Ursache haben. Unters. des Reaktionsgemisches von  $CrCl_2$  u.  $C_6H_5 \cdot MgBr$  ergab, daß auch hier schon auf Zusatz von W. oder Na-Acetatlg.  $H_2$ -Entw. eintritt, welcher auf Zusatz von  $HCl$  eine geringe  $H_2$ -Menge folgte, ein Zeichen dafür, daß die Rk. unvollständig verläuft. Beim Vers., die Rk. von  $CrCl_2$  mit Grignardreagens zu formulieren, ist man wie bei  $CrCl_3$  gezwungen, eine Disproportionierung der Valenz anzunehmen u. einen teilweisen Übergang des  $CrCl_2$  in  $CrCl$  oder metall. Cr. Da sich die primäre  $H_2$ -Entw. verursachende Substanz durch Ä. extrahieren ließ u. diese Extrakte von hellem, durchsichtigem Aussehen waren, konnte in ihnen kein metall. oder kolloidal gel. Cr vorliegen. Vff. nehmen daher als Ursache der primären  $H_2$ -Entw. Verb. des  $Cr(I)$  an. — Bei direkter Behandlung des Reaktionsgemisches von  $CrCl_3$  mit Säuren, ohne daß ein W.-Zusatz vorgeschaltet wird, entwickelt sich weit weniger  $H_2$  als bei der Zers. in zwei Stufen, was Vff. auf Hydrierung der arom. Verb. zurückführen. Wird  $CrCl_3$  mit  $C_6H_{11} \cdot MgBr$ , also einem völlig gesätt. organ. Rest in Rk. gebracht, so läßt sich bedeutend mehr  $H_2$  entwickeln, u. zwar entfällt auf die primäre  $H_2$ -Entw. die 7—8-fache Menge an  $H_2$  als bei der sekundären, ein Zeichen dafür, daß entsprechend der geringen Bldg. von Organochromverb. weit mehr  $CrCl_3$  bis zum  $CrCl$  reduziert wird. Es ist überdies wahrscheinlich, daß das  $Cr(I)$  bei der Umsetzung mit W. gleich in  $Cr(III)$  übergeht ohne Zwischenbldg. von  $Cr(II)$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 749—53. Leipzig, Univ.)

ULMANN.

**V. Ipatjew und B. Muromzew**, *Über die Reduktion der Chromverbindungen durch Wasserstoff bei hohem Druck und hohen Temperaturen.* (Bull. Soc. chim. France [4] 39. 1384—85. 1926. — C. 1926. II. 2404.)

KRÜGER.

**P. B. Sarkar**, *Über einige Komplexe des Chroms mit Aminosäuren.* Die von FLORENCE u. COUTURE (Bull. Soc. chim. France [4] 39. 643; C. 1926. II. 1520) für die von ihnen hergestellten komplexen  $Cr$ -Salze angegebenen Konstitutionsformeln widersprechen der WERNERSchen Theorie. Das rote *Glykokollsalz* kann durch die Formel I, das *Asparaginsalz* durch Formel II ausgedrückt werden; beide Verb. sind innere Komplexsalze. Das Cl-haltige *Glykokollsalz* muß 2 Moll. Glykokoll außerhalb des Komplexes enthalten.



Vff. stellen das violette  $Cr$ -Glykokollsalz nach der Methode von HUGOUNENQ u. MOREL (Compt. rend. Acad. Sciences 154. 119; C. 1912. I. 716) her u. bestätigen die von diesen angegebene Zus.; das Salz ist wahrscheinlich ein zweikerniger innerer

Komplex (III). Die komplexen Glykokollsalze sind in W. wl. u. werden von Mineralsäuren u. Alkalien bei gewöhnlicher Temp. nicht angegriffen. (Bull. Soc. chim. France [4] 39. 1385—89. 1926.)

KRÜGER.

**H. Remy und H. J. Rothe**, *Eisenverbindungen mit den Koordinationszahlen fünf und sieben*. Eine Unters. über die *Chloroferriate organ. Basen* vom Typ der substituierten Amine führt unter der Voraussetzung, daß für die von homologen Basen sich ableitenden Verb. gleichartige Konst. erwartet werden muß, für diese Komplexsalze zu einer einernigen Formulierung mit den Koordinationszahlen 5 u. 7. — Am *Monomethylammoniumheptachlorohemiaquoferriat* ausgeführte *Leitfähigkeitsbest.* ergeben bei einer Verdünnung  $v = 512$  eine spez. Leitfähigkeit, die der Summe der spez. Leitfähigkeiten entsprechend konz. Lsgg. der Komponenten gleich ist, in größeren Konz. (1-molar) dagegen Werte, die im Gebiete von entsprechend konz.  $K_4Fe(CN)_6$  liegen u. dafür sprechen, daß ein wie das  $K_4Fe(CN)_6$  in 5 Ionen zerfallendes Salz in der Lsg. vorliegt.

**Versuche**. Die Darst. der Doppelsalze erfolgt durch Zusammen gießen h. konz. Lsgg. der Bestandteile unter eventuellem nachträglichen Einengen. — Von *anorgan. Metallchloriden* werden die des *K, Na, NH<sub>4</sub>, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, Cu<sup>II</sup>, Hg<sup>II</sup>, Sn<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Co, Ni* auf ihre Fähigkeit zur Doppelsalzbldg. mit  $FeCl_3$  geprüft. *Magnesium pentachloroferriat*,  $Mg[FeCl_5 \cdot H_2O]$ . *Kaliumpentachloroferriat*,  $K_2[FeCl_5 \cdot H_2O]$ . *Ammoniumpentachloroferriat*,  $[NH_4]_2[FeCl_5 \cdot H_2O]$ , F. 234—235°. — Die Verss. mit  $CaCl_2$  bis  $SnCl_2$  in obiger Aufzählung waren vergeblich.  $FeCl_3$  u. Na-(Ni-, Co-)Chlorid krystallisieren zusammen in einheitlichen Krystallen, vielleicht jedoch Mischkrystallen. — *Methylammoniumtetrachloroferriat*,  $[CH_3 \cdot NH_3][FeCl_4]$ , F. ca. 211°, ll. in W. u. A. — *Methylammoniumheptachlorohemiaquoferriat*,  $[CH_3 \cdot NH_3]_4[FeCl_7 \cdot \frac{1}{2} H_2O]$ , orangefarbene Prismen, F. 161°. — *Dimethylammoniumtetrachloroferriat*,  $[(CH_3)_2 \cdot NH_2][FeCl_4]$ , gelbbraune Nadeln, die beim Aufstreichen auf Ton ein zeisiggrünes hygroskop. Pulver bilden, F. ca. 90°. — *Dimethylammoniumheptachloroferriat*,  $[(CH_3)_2 \cdot NH_2]_4[FeCl_7]$ , dunkelrote Platten, F. ca. 48°. — *Dimethylammoniumpentachloroferriat*,  $[(CH_3)_2 \cdot NH_2]_2[FeCl_5]$ , gelblichgrüne, hygroskop. Nadeln, F. 98°. — *Trimethylammoniumtetrachloroferriat*,  $[(CH_3)_3 \cdot NH][FeCl_4]$ , hellgrünes Pulver, F. ca. 154°. — *Trimethylammoniumpentachloroferriat*,  $[(CH_3)_3 \cdot NH]_2[FeCl_5]$ , hellgrüne Blättchen oder Nadeln, F. 143,5°. — *Tetramethylammoniumtetrachloroferriat*,  $[(CH_3)_4 \cdot N][FeCl_4]$ , apfelgrüne Krystalle, F. über 308°, leichter l. in k. W. als in w. — *Äthylammoniumtetrachloroferriat*,  $[C_2H_5 \cdot NH_3][FeCl_4]$ , schmutziggüne Nadeln, F. 85—88°. — *Äthylammoniumheptachloroferriat*,  $[C_2H_5 \cdot NH_3]_4[FeCl_7]$ , orangefarbene Nadelchen, F. 117°. — *Propylammoniumtetrachloroferriat*,  $[C_3H_7 \cdot NH_3][FeCl_4]$ , blaßgrüne Krystalle. — *Propylammoniumheptachloroferriat*,  $[C_3H_7 \cdot NH_3]_4[FeCl_7]$ , orangefarbene Kryställchen, F. ca. 120°. — *Butylammoniumtetrachloroferriat*,  $[C_4H_9 \cdot NH_3][FeCl_4]$ , gelbbraune Nadeln, F. 60,5°. — *Butylammoniumheptachloroferriat*,  $[C_4H_9 \cdot NH_3]_4[FeCl_7]$ , gelbbrote Kryställchen, F. ca. 82°. — *Verb.*  $[NH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_3][FeCl_5]$ , aus Lsgg. von 1 Mol.  $FeCl_3$  u.  $\frac{1}{2}$  Mol. salzsaurem en, rotbraune Krystalle, F. 169°. — *Verb.*  $[CO(NH_2)_2 \cdot H][FeCl_4] + 4 CO(NH_2)_2$ , aus wss. HCl-haltigem  $FeCl_3$  u. Harnstoffchlorhydrid (1:10), gelbes Pulver, F. 87°. — Die bei Leitfähigkeitsmessungen am *Methylammoniumheptachlorohemiaquoferriat* u. an dessen *Komponenten* erhaltenen Werte werden tabellar. angegeben. (Journ. prakt. Chem. [2] 114. 137—52. Hamburg, Univ.)

W. WOLFF.

**Bohuslav Brauner**, *Das Atomgewicht des Silbers*. Nach Ansicht des Vfs. ist das von RILEY u. BAKER (S. 45) mit  $107,864 \pm 0,0013$  gefundene At.-Gew. des Silbers deshalb etwas zu niedrig gegenüber dem von der internationalen Kommission (1925) angenommenen Wert zwischen 107,876 u. 107,871, weil die beiden Autoren nicht berücksichtigen, daß bei einer von ihnen im Laufe der Unters. ausgeführten Schmelze des Ag sich etwas Ag verflüchtigt hat. Es stimmt auch das niedrigere At.-Gew. nicht gut zu dem sicheren Wert des At.-Gew. des N von BAXTER (S. 1806) mit 14,006 (7), sondern N müßte dann 13,999 sein. (Nature 119. 348. Prag, Böhmische Univ.) BEHR.

**H. B. Baker** und **H. L. Riley**, *Das Atomgewicht des Silbers*. Gegenüber der Kritik von BRAUNER (vorst. Ref.) betonen Vff., daß bei der benutzten Apparatur ein Verlorengehen von etwas Ag durch Verflüchtigung fast undenkbar sei. Weiterhin wurde bei jeder Best. das Ag mehrmals in der Quarzröhre geschmolzen, bis Gewichtskonstanz auf 1 bis 2/100 mg erreicht war. Bei einem Silberverlust hätte eine derartige Gewichtskonstanz nicht erreicht werden können. (Nature **119**. 348—49. London, Imp. Coll.)

BEHRLE.

**William Edward Hamer** und **Charles R. Bury**, *Beitrag zur physikalischen Chemie der Komplexsalze*. I. *Überführungszahlen von Kupfersalicylat*. Konduktometr. Titration von *Cu-Salicylat*lsgg. mit Alkali ergab scharfe V-förmige Kurven, u. qualitative Überführungsverss. an den alkal. Lsgg. zeigten, daß Cu einen Bestandteil des negativen Ions bildet. Best. der Überführungszahl des Kations in rein wss. Lsgg. liefert im Mittel, unabhängig von der Konz., den Wert 0,626, woraus hervorgeht, daß hier *Cu-Salicylat* als n. *Cu-Salz* ionisiert. Vff. schließen, daß *Cu-Salicylat* eine Pseudosäure ist u. alkal. Lsgg. das Salz einer komplexen Cuprisalicylsäure enthalten. Die Stabilität komplexer Ionen dieses Typus muß stark von der  $[H^+]$  abhängen; während in einer an *Cu-Salicylat* 0,02- u. an NaOH 0,1-molaren Lsg. prakt. alles Cu als komplexes Ion vorliegt, ist in rein wss. Lsgg. der gleichen Konz. wahrscheinlich nur ca.  $\frac{1}{1000}$  des Cu komplex gebunden. Die Löslichkeit des *Cu-Salicylats* in W. bei 25° beträgt 10,19 g pro 1 Lsg. — *Ni-Salicylat* verhält sich in verd. Lsg. ähnlich wie die *Cu-Verb.*, in konzentrierteren Lsgg. sind erhebliche Mengen komplexer Ionen zugegen. (Journ. chem. Soc. London **1927**. 333—38. Aberystwyth, Univ. Coll. of Wales.)

KRÜGER.

**William H. J. Vernon**, *Die Bildung schützender Oxydfilme auf Kupfer und Messing an der Luft bei verschiedenen Temperaturen*. (Vgl. Trans. Faraday Soc. **19**. 839; C. **1924**. II. 2203.) Frisch geschmirgelte Streifen von geglühtem *Cu* u. *Messing* (60:40) wurden an der Luft ca. 1 Stde. auf 50—250° bzw. 400 u. 425° erhitzt u. die Gewichtszunahmen u. die entsprechenden Anlauffarben verglichen. — Bei *Cu* beginnt sichtbare Veränderung bei 100°. Zwischen 100° u. 250°, wo die Oberfläche stumpf grau wird, treten Interferenzfarben 1. u. 2. Ordnung auf. Zwischen der Dicke des Oberflächenfilms u. der Dauer des Erhitzens auf 150°, auch des Lagerns bei gewöhnlicher Temp. besteht eine parabol. Beziehung. Werden die Logarithmen der Gewichtszunahmen pro Flächeneinheit gegen die reziproken Werte der absol. Temp. aufgetragen, so erhält man entsprechend der DUNNSchen Theorie (Proceed. Roy. Soc., London Serie A **111**. 211. 217; C. **1926**. II. 369) eine Gerade; auch die empir. Gleichung von PILLING u. BEDWORTH (Journ. Inst. Metals **29**. 529; C. **1924**. I. 579)  $K = A \cdot T^n$  ( $K$  = Quadrat der Gewichtszunahme pro Flächen- u. Zeiteinheit,  $A$ ,  $n$  = Konstante) ist annähernd gültig. Einständiges Erhitzen auf 75° verhindert vollständig das Auftreten von Interferenzfarben, wenn das Metall danach 4 Wochen unreiner Zimmerluft bei gewöhnlicher Temp. ausgesetzt wird, während auf 55° erhitztes hierbei wie unbehandeltes rot anläuft. Überschlagsrechnung unter der Annahme, daß der Oberflächenfilm aus  $Cu_2O$  besteht, ergibt, daß Widerstandsfähigkeit gegen Anlaufen bei gewöhnlicher Temp. eintritt, wenn die Dicke des durch Erhitzen gebildeten  $Cu_2O$ -Films 10,5 Å. beträgt, d. h. von der gleichen Größenordnung ist, wie die Gitterabmessungen des  $Cu_2O$ . Auch die erhitzten Proben nehmen bei gewöhnlicher Temp. noch langsam an Gewicht zu. In anderer Weise poliertes *Cu* gab etwas andere Ergebnisse. Längeres Lagern von *Cu* an relativ reiner Luft bei gewöhnlicher Temp., das nur sehr geringfügige sichtbare Veränderung u. eine Gewichtszunahme von 0,2 mg/qdm hervorbrachte, schützte gegen das spätere Anlaufen in unreiner Atmosphäre. — Beim Erhitzen von *Messing* ist die Entw. von Interferenzfarben viel weniger deutlich als bei *Cu*; sichtbare Veränderung beginnt erst bei 200°; bei 425° erscheinen weiße Flecken von  $ZnO$ . Die Übereinstimmung mit der DUNNSchen Gleichung ist

weniger gut, die Gleichung von PILLING u. BEDWORTH ist gültig. Die durch Erhitzen gebildeten Oxydfilme verhindern weitere Farbänderungen des Messings beim Liegen an der Luft bei gewöhnlicher Temp.; die dabei eintretende Gewichtszunahme ist für Metall, das auf 200° erhitzt wurde, geringer als für unbehandeltes, nimmt dann aber mit steigender Temp. der Vorbehandlung wieder zu. (Journ. chem. Soc. London 1926. 2273—82. Roy. School of Mines, S. W.) KRÜGER.

William Ralph Bucknall, Sidney Raymond Carter und William Wardlaw, *Die komplexen Chloride des dreiwertigen Molybdäns.* (Vgl. WARDLAW u. WORMELL, S. 1940.) Vff. stellen folgende Doppelchloride von  $MoCl_3$  her:  $K_3MoCl_6$  (nach dem Verf. von CHILESOTTI, Atti R. Accad. Lincei [Roma] Rend. [5] 12. II. 67; C. 1903. II. 652);  $K_2MoCl_5 \cdot H_2O$ ,  $(NH_4)_3MoCl_6 \cdot H_2O$ ,  $(NH_4)_2MoCl_5 \cdot H_2O$  (nach CHILESOTTI),  $Rb_2MoCl_5 \cdot H_2O$ ,  $CsMoCl_5 \cdot H_2O$ ,  $Rb_3MoCl_6$  u.  $Cs_3MoCl_6$ .  $K_2MoCl_5 \cdot H_2O$ : 100 ccm der roten elektrolyt. red. Lsg. von 10 g  $MoO_3$  in 100 ccm 8-n. HCl werden zu einer Lsg. von 1 g KCl in 25 ccm W. zugesetzt, unter Luftausschluß bei vermindertem Druck bei 60—70° auf 20 ccm eingeeengt u. A. zugesetzt, ziegelroter Nd.; bei der Darst. nach der Methode von FOERSTER u. FRICKE (Ztschr. angew. Chem. 36. 458; C. 1923. III. 1506) wurde ein Oxydsal erhalten.  $(NH_4)_3MoCl_6 \cdot H_2O$ : 80 ccm der elektrolyt. red. 33% ig.  $MoCl_3$ -Lsg. mit HCl sättigen, mit einer gesätt. Lsg. von 20 g  $NH_4Cl$  mischen, bis zur Krystallisation eindampfen, das Filtrat vom  $(NH_4)_2MoCl_5 \cdot H_2O$  wieder mit HCl sättigen; kleine rosa Krystalle. Die Cs- u. Rb-Salze werden durch doppelte Umsetzung der K- u.  $NH_4$ -Salze mit CsCl u. RbCl oder durch Zusatz von CsCl u. RbCl zu konz.  $MoCl_3$ -Lsgg. u. Eindampfen erhalten. Sämtliche Salze sind in Ä. u. A. unl., die K- u.  $NH_4$ -Salze sind in k. W. sl., die Rb- u. Cs-Salze fast unl. bzw. unl.; die wss. Lsgg. reagieren sauer u. hydrolysieren. Kryoskop. Best. des Mol.-Gew. u. Best. der molekularen Leitfähigkeit der K- u.  $NH_4$ -Verbb. ergibt, daß diese als Komplexe  $R_3[MoCl_6]$  u.  $R_2[MoCl_5 \cdot H_2O]$  zu formulieren sind.

Aus schwach sauren  $MoCl_3$ -Lsgg. wurden komplexe Salze von  $MoOCl$  erhalten.  $KMoOCl_2 \cdot 2,5 H_2O$  (das wahre Hydrat hat wahrscheinlich 3  $H_2O$ ): 350 ccm der grünen Lsg. mit 3-wertigem Mo (35 g  $MoO_3$ ) auf 120 ccm einengen, noch 1 Stde. elektrolysieren, 250 ccm 10% ig. KCl-Lsg. zusetzen, bei 70° unter vermindertem Druck fast zur Trockne eindampfen, das rote Salz abfiltrieren u. das Filtrat mit A. fällen; hellgelb, langsam l. in W. mit rotbrauner Farbe. Die Substanz wird mit der Zeit grün. Nach der elektr. Leitfähigkeit in wss. Lsg. ist das Salz als  $K[MoOCl_2 \cdot 3 H_2O]$  zu formulieren; es wird schnell hydrolysiert. Durch analoge Behandlung der grünen  $MoCl_3$ -Lsg. mit  $NH_4Cl$  wurde eine nicht ganz reine Substanz, vielleicht  $(NH_4)[Mo(OH)Cl_2 \cdot 2 H_2O]$  erhalten.

Einw. von Na-Salicylat, Na-Phtalat u.  $NH_4$ -Oxalat auf die komplexen Chloride: Beim Erwärmen einer konz. wss. Lsg. von 2 g  $(NH_4)_2[MoCl_5 \cdot H_2O]$  u. 1 g Na-Salicylat bei 70° in  $N_2$ -Atmosphäre entsteht ein brauner Nd. von Molybdänylsalicylat  $Mo(OH) \cdot (OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2 \cdot H_2O$ , unl. in W., l. in A. mit brauner u. in Alkalien mit gelber Farbe; dieselbe Verb. liefern auch die anderen komplexen Chloride. Wegen seiner sauren Eigg. nehmen Vff. die Koordinationsformel  $[MoO(O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2 \cdot H_2O]H$  an. — Durch Erwärmen einer konz. Lsg. äquimolarer Mengen von komplexem Chlorid u. Na-Phtalat entsteht braunes, in W. unl. u. in Alkalien l. Molybdänylphtalat  $[MoO \cdot (C_6H_4(CO \cdot O)_2 \cdot 3 H_2O)H]$ . — Aus der beim Erwärmen einer konz. Lsg. des komplexen Chlorids mit  $NH_4$ -Oxalat erhaltenen grünbraunen Lsg. fällt A. eine braune, durch  $NH_4$ -Oxalat verunreinigte Substanz, wahrscheinlich  $Mo(OH)(C_2O_4) \cdot 3 H_2O$ , ident. mit dem früher beschriebenen Oxyoxalat (WARDLAW u. PARKER, Journ. chem. Soc. London 127. 1311; C. 1925. II. 2253).

Einw. von fl.  $NH_3$  auf die komplexen Chloride:  $(NH_4)_2[MoCl_5 \cdot H_2O]$ : 15 ccm fl.  $NH_3$  u. 2—3 g  $(NH_4)_2[MoCl_5 \cdot H_2O]$  werden unter Kühlung durch Ä. +  $CO_2$  geschüttelt, die überstehende Fl. abdekantiert, der Rückstand noch einmal mit fl.  $NH_3$

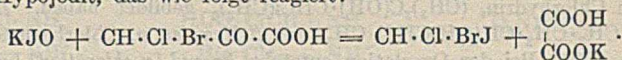
behandelt u. mit Aceton gewaschen. Malvenfarbig; sehr hygroskop., schnell hydrolysiert, ll. in W. Mit konz. HCl entsteht eine blaue Lsg., die bei Verd. grün, dann rosa wird. Beim Einleiten von HCl in die blaue Lsg. unter Kühlung mit  $\text{CO}_2 + \text{Ä}$ . fällt eine grünblaue Substanz, deren grünblaue Lsg. in W. schnell rosa wird. —  $\text{K}_2\text{MoCl}_6$  reagiert nicht mit fl.  $\text{NH}_3$ ;  $\text{NH}_3$  ersetzt daher wahrscheinlich die  $\text{H}_2\text{O}$ -Mol. des  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ .

Die komplexen Chloride  $\text{R}_3\text{MoCl}_6$ ,  $\text{R}_2\text{MoCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KM}_6\text{OCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  u. die Molybdänylsalicylate u. -phthalate sind Beispiele dafür, daß ein Koordinationsverb. stabil sein kann, wenn das Zentralatom nicht Edelgasstruktur hat, vorausgesetzt, daß die Verteilung der assoziierten Einheiten regelmäßig ist. (Journ. chem. Soc. London 1927. 512—21. Edgbaston, Univ. of Birmingham.) KRÜGER.

V. Ipatjew und A. Andrejewski, *Verdrängung von Platin durch Wasserstoff unter hohem Druck. Vorläufige Mitteilung.* (Bull. Soc. chim. France [4] 39. 1405—08. 1926. — C. 1926. II. 1745.) KRÜGER.

## D. Organische Chemie.

Mario Garino und Ellade Teofili, *Das Chlorbromjodmethan.* Die Darst. des Chlorbromjodmethans,  $\text{CHClBrJ}$ , gelingt, wenn man eine schwach bicarbonatalkal. Lsg. von Chlorbrombrenztraubensäure mit KJ versetzt u. Ozon einwirken läßt. Es bildet sich Hypojodit, das wie folgt reagiert:

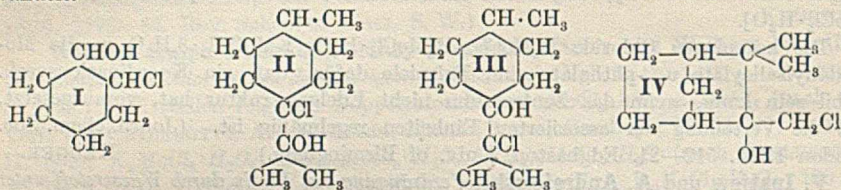


Die anfangs klare, gelb gefärbte Fl. entfärbt sich, während auf dem Boden des Gefäßes sich das Chlorbromjodmethan als schwere, durch Wassereinschlüsse trübe Fl. abscheidet. Wendet man einen Überschuß von KJ an, so kommt es zur Bldg. von Verb. von höherem J-Gehalt, darunter Jodoform. Das Chlorbromjodmethan ist eine Fl., F. 5°, die sich an der Luft rasch violett färbt unter Zers. u. die auch durch W. in kurzer Zeit zersetzt wird. Es ist haltbar in einer 20% ig. Alkalilsg. oder in inerten Gasen. Verss. zur Darst. von Chlorbromjodbrenztraubensäure u. zur Trennung der opt. Isomeren der Chlorbrombrenztraubensäure blieben ohne Erfolg. (Gazz. Chim. Ital. 56. 847—52. 1926. Genua, Univ.) SIEBERT.

Karl Josephson, *Einige Züge aus der Entwicklungsgeschichte der Kohlehydratchemie.* (Svensk Kem. Tidskr. 39. 36—55.) W. WOLFF.

André Detoenuf, *Monochlorharnstoff.* — *Darstellung von Chlorhydrinen durch Einwirkung auf Äthylenkohlenwasserstoffe.* Vf. hat in einer früheren Veröffentlichung (Bull. Soc. chim. France [4] 31. 102; C. 1922. III. 40) eine Darst. von Chlorharnstoff beschrieben, sowie seine Verwendbarkeit als Quelle für unterchlorige Säure, die sich nach der Gleichung:  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{HOCl}$  bildet u. an ungesätt. Verb. anlagert, gezeigt. Der Chlorharnstoff kann direkt in der neutralen, mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  schwach angesäuerten Lsg. (bis zu 20% unterchlorigsauer) in der er sich gebildet hat, dazu dienen, Chlorhydrine in 60—80% Ausbeute darzustellen. Die an mehreren Beispielen studierte Konst. der gebildeten Chlorhydrine führt zu folgenden Schlußfolgerungen: a) Sind die KW-stoffe mit Äthylenbindung ungleichmäßig substituiert, so geht die OH-Gruppe vorzugsweise an das am meisten substituierte Kohlenstoffatom. b) Sind die KW-stoffe mit Äthylenbindung gleichmäßig substituiert, so geht die OH-Gruppe vorzugsweise an das vom Ende der Kette entfernteste C-Atom. c) Ist die Äthylenbindung endständig, so geht das Cl-Atom an das primäre C-Atom, u. das Hydroxyl bildet eine sek. Alkoholfunktion. Die Chlorhydrine geben durch HCl-Abspaltung in alkal. Mittel bei niedriger Temp. die entsprechenden Äthylenoxyde; bei höherer Temp. bekommt man in gewissen Fällen die Ketone. In saurem Medium erhält man die Ketone. In neutralem Medium in Ggw. von W. kann man auch zu den

Glykolen kommen. Bei den cycl. Verbb. geht die OH-Gruppe vorzugsweise an das am meisten substituierte ringständige C-Atom. — HCl-Abspaltung führt zu Äthylenoxyden, die beständiger scheinen, als die der acycl. Reihe. Ausgenommen ist das Chlorhydrin des Camphens, dessen Äthylenoxyd sich sofort in Camphenilanaldehyd umwandelt.



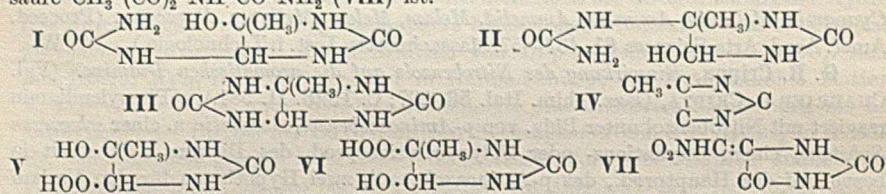
Versuche. *Amylen* wird allmählich zur angesäuerten Lsg. des *Chlorharnstoffs* gefügt u. dann fest verschlossen. In schneller, lebhafter Rk. bildet sich *Amylenchlorhydrin*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$ , in 70% Ausbeute, Kp.<sub>15</sub> 43—45°, Kp. 139—141°. Durch Wasserabspaltung mittels Oxalsäure entsteht das *Chloramylen*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CCl}\cdot\text{CH}_3$ ; HCl-Abspaltung mittels alkoh. K gibt *Amylenoxyd*; mit trockenem, pulverisiertem K-Oxalat oder mit Anilin entsteht *Methylisopropylketon*. — *Tetramethyläthylenchlorhydrin* entsteht, wenn Chlorharnstoff in wss. Lsg. auf *Tetramethyläthylen* einwirkt. F. 65°, Kp.<sub>15</sub> 45—50°. Da die Formel des Tetramethyläthylens symmetr. ist, kann sich nur ein Chlorhydrin,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CHCl}(\text{CH}_3)_2$  gebildet haben. *Hexylenchlorhydrin*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$ , aus  $\beta$ -*Hexylen* u. Chlorharnstoff, Kp. 169 bis 171°, Kp.<sub>15</sub> 70°. Bei der Oxydation entsteht *Propyl-[\alpha-chloräthyl]-keton*, weshalb dem Chlorhydrin die oben angegebene Konst. zugeschrieben wird. — *Isoheptylen*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$  (aus Isobutylmagnesiumbromid u. Allyljodid) gibt mit Chlorharnstoff das Chlorhydrin  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ , Kp.<sub>23</sub> 97—98°, dessen Konst. durch Oxydation zum Chlormethylisoamyketon bewiesen wird. Durch HCl-Abspaltung entsteht *Heptylenoxyd* (Kp. 140—145°). —  $\beta$ -*Octylen* ( $\beta$ -*Caprylen*) (aus Methylhexylcarbinol über das Acetat u. Jodid durch HJ-Abspaltung gewonnen) gibt mit Chlorharnstoff das Chlorhydrin,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$ , Kp.<sub>14</sub> 99—110°. Die Konst. wird durch Oxydation zum *n*-Amyl-[\alpha-chloräthyl]-keton, Kp.<sub>16</sub> 92°, bewiesen, dessen Semicarbazon bei 145° schmilzt. — Zum Beweis der Konst. dieses Ketons wurde durch Einw. von Chlorharnstoff, der in diesem Falle chlorierend wirkt, auf *Methylhexylketon*, das *Methyl-[\alpha-chlor-n-hexyl]-keton* vom Kp.<sub>13</sub> 85—90° dargestellt, dessen Semicarbazon bei 133° schm., das also verschieden ist vom durch Oxydation des Chlorhydrins erhaltenen Keton. HCl-Abspaltung führt zum *Octylenoxyd*,  $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , Kp.<sub>18</sub> 70—75°.

das Chlorhydrin,  $\text{C}_8\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ , Kp.<sub>17</sub> 128°, aus welchem durch Oxydation *Chloracetophenon* entsteht, F. 60°, Semicarbazon, F. 160°, welches andererseits durch direkte Chlorierung von Acetophenon mittels Chlorharnstoffs dargestellt wurde (F. 58°, Semicarbazon, F. 160°). Durch HCl-Abspaltung gibt das Chlorhydrin *Phenyläthylenoxyd*. Einw. von Na-Alkoholat gibt *Äthyl-[\beta-phenyl-\beta-oxyäthyl]-äther*, Kp. 240—245°. — Aus *Cyclohexen* u. Chlorharnstoff entsteht ein Chlorhydrin vom F. 8°, Kp.<sub>16</sub> 84—85° von der Konst. I, das bei der Oxydation 2-Chloreyclohexanon liefert, F. 23°, Kp.<sub>16</sub> 88 bis 90°.

*Menthen*, durch Dehydratation von Hydroterpineol erhalten, gibt mit Chlorharnstoff ein Chlorhydrin, dessen Konst. nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Vielleicht ist es eine der beiden möglichen Stereoisomeren oder der Isomeren II u. III. Durch HCl-Abspaltung entsteht *Menthylxyd*, Kp. 180—185°. — Durch Einw. von Chlorharnstoff auf *Camphen* entsteht ein Chlorhydrin, das bisher nur im Gemisch mit einem Dichlorhydrin von SLAWINSKI erhalten wurde, F. 96°, Kp.<sub>14</sub> 125—130°. Die

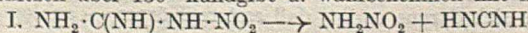
Konst.-Best. wurde mit Hilfe der Oxydation gemacht, die  $\alpha$ -Chlorcampher gibt. Die Oxydation hat also zwar eine Ringänderung bewirkt, aber die Abwesenheit von Aldehyd- oder Säurederiv. zeigt, daß das OH nicht an die Methylengruppe getreten ist, daß dem Chlorhydrin also die Formel IV gegeben werden kann. Mit alkoh. Kali entsteht durch Isomerisation des zuerst gebildeten *Athylenoxyds Camphenilanaldehyd*, Kp.<sub>15</sub> 93—94°, der sich an der Luft zur entsprechenden Säure oxydiert. (Bull. Soc. chim. France [4] 31. 169—76. 176—81. 1922. Paris, Faculté de Pharmacie.) FIEDLER.

L. Seebles, *Die Einwirkung von Methylglyoxal auf Harnstoff*. (Vgl. SJOLLEMA u. SEEKLES, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44. 827; C. 1925. II. 1966.) 2 Moll. Harnstoff verbinden sich mit 1 Mol. Methylglyoxal über ein Zwischenprod. der Konst. I oder II zu einem Methylderiv. des Acetylendiureins III. Die Verb. I oder II enthält das Ring-system IV, wie sich aus der leichten Bldg. des Ureids der Nitrobenztraubensäure (VII) ergibt, u. wird leicht zu Harnstoff u. Methylglyoxal hydrolysiert sowie durch  $H_2O_2$  in ein Peroxyd V oder VI übergeführt; letzterer Körper zersetzt sich leicht u. liefert unter anderem eine Verb., die möglicherweise das Monoureid der Brenztraubensäure  $CH_3 \cdot (CO)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  (VIII) ist.

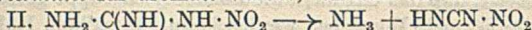


Versuche. Verb. I oder II,  $C_5H_{10}O_3N_4$ , 1-wöchiges Stehenlassen einer Lsg. von Harnstoff u. Methylglyoxal (dargestellt nach SJOLLEMA u. SEEKLES, l. c.) bei Zimmertemp., Eindampfen im Vakuum bei 40° zur Trockne, Trennen der Substanz von der Mutterlauge (das Lösungsm. ist im Original nicht angegeben), Waschen mit W., F. 190°; die k. wss. Lsg. färbt  $FeCl_3$  violett; mit sd. W. erfolgt Dissoziation, doch tritt nach einiger Zeit wieder Kondensation ein: F. 193° (Zers.). Obige Mutterlauge enthält eine Substanz,  $C_5H_8O_2N_4$ , aus W. Nadeln oder Plättchen, F. 274° (Zers.), die mit  $HNO_3$  VII liefert. — I oder II gibt mit  $H_2SO_4$  dunkle Polymerisationsprod., — mit rauchender  $HNO_3$  das Ureid der Nitrobenztraubensäure (VII), aus W., F. 235°, — nach der Hydrolyse mit W. bei Zugabe von Phenylhydrazin das Methylglyoxalozoson, aus 60%ig. A. gelbe Krystalle, F. 147°, — bei der Oxydation mit  $H_2O_2$  in Ggw. von  $FeSO_4$  als 1. Krystallfraktion aus W. das Peroxyd V oder VI,  $C_4H_8O_4N_2$ , aus W. F. 146°, zersetzlich in trockenem Zustande u. in Lsg.; erwärmt man seine wss. Lsg., so bildet sich unter  $O_2$ -Entwicklung neben vermutlich Essigsäure anscheinend das Monoureid der Brenztraubensäure,  $C_4H_6O_5N_2$  (VIII), F. 167° (Phenylhydrazinverb.,  $C_{10}H_{12}O_2N_4$ , aus 50%ig. A. gelbe Nadeln, F. 160—162°). V oder VI liefert nach der Oxydation mit  $KMnO_4$  in  $H_2SO_4$ -saurer Lsg. mit Phenylhydrazinhydrochlorid Methylglyoxalozoson, F. 148°, — bei der Einw. von konz.  $HNO_3$  anscheinend das Ureid der Nitrobenztraubensäure (VII), F. 235°, — bei der Einw. von  $H_2O_2$  in Ggw. von  $FeSO_4$  Acetylharnstoff, Ammoniumcarbonat u. -acetat. — Die 2.—4. Fraktionen wurden vereinigt, mit viel Ä. extrahiert u. dadurch die unl. Verb. VIII von l. Acetylharnstoff, F. 219—220°, getrennt. — Der Rückstand ergab das Vorhandensein eines Gemisches von Acetylharnstoff mit der Substanz vom F. 167°, ferner von Methylacetylendiurein, Harnstoff,  $NH_3$  u. Essigsäure. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46. 77—84. Utrecht, Univ.) W. W.

Tenney L. Davis und Armand J. J. Abrams, *Untersuchungen in der Harnstoffgruppe. Umwandlungen des Nitroguanidins*. Eine Lsg. von  $\alpha$ -Nitroguanidin in w. konz.  $H_2SO_4$  enthält 2 Substanzen, deren eine sich durch Entwicklung von  $N_2O$  neben  $N_2$  beim Erhitzen über 130° kundgibt u. wahrscheinlich mit nach

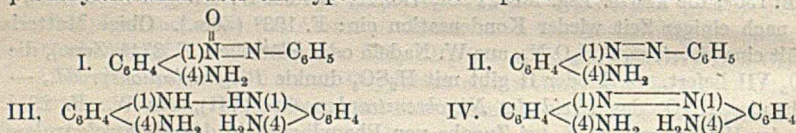


gebildetem *Nitramid* ident. ist, während die andere erst bei höheren Temp. unter  $\text{CO}_2$ -Abgabe zersetzt wird. — Die schwefelsaure Lsg. des Nitroguanidins ist ein ausgezeichnetes *Nitriermittel* für arom. Verbb.; wirksam ist dabei wohl nach



gebildetes *Nitrocyanamid*, denn nach vollendeter Nitrierung ist in der Lsg. *Cyanamid* nachweisbar. — Ähnlich wandelt *Nitrosoguanidin* arom. Verbb. in *Nitrosoderiv.* um. Der beim Erwärmen einer wss. Lsg. von Nitrosoguanidin auftretende  $\text{N}_2$  ist entgegen anderen Ansichten auf intermediäre Bldg. von *Nitrosamin* zurückzuführen. In wss. Lsg. finden die Rkk. I. u. II. nebeneinander statt; mit  $\text{NH}_4$ -Carbonat gibt nach I. gebildetes Cyanamid *Guanidincarbonat* (zur Reindarst. empfohlen). Aliph. Amine liefern in wss. Lsg. bei 60—70° substituierte Nitroguanidine: *Methylnitroguanidin*, aus A. Nadeln, F. 160,5—161°; aus dem Verh. beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  folgt Struktur:  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ , Analog: *Äthyl-* (F. 147—148°), *n-Butyl-* (F. 84—85°) u. *Benzylnitroguanidin* (F. 183,5°); eine Phenylverb. wurde nicht erhalten, Anilin gibt s. *Diphenylharnstoff*. Beim trocknen Erhitzen lagert sich  $\alpha$ -Nitroguanidin teilweise in die  $\beta$ -Verb. um; der Rest zersetzt sich zu W.,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCNO}$ , *Harnstoff*, *Cyanamid*, *Melamin*, *Ammelin*, *Ammelid*, *Melam*, *Melem*, *Mellon* u. *Paracyan*. (Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 61. 437—57. Massachusetts, Inst. f. Technologie.) W. W.

**G. B. Crippa**, *Einwirkung des Nitrobenzols auf die aromatischen Diamine*. (Vgl. CHARRIER u. CRIPPA, Gazz. chim. Ital. 56. 207; C. 1926. II. 584.) p-Phenylendiamin reagiert mit Nitrobenzol unter Bldg. von p-Aminoazobenzol, *Azoanilin* u. einer schwarzen *Substanz*, einem Oxydations- oder Polymerisationsprod. des Diamins. Vf. stellt in bezug auf das Hauptprod., das p-Aminoazobenzol, zwei Hypothesen für den Verlauf der Rk. auf. 1. Aus Phenylendiamin entsteht unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Austritt Aminoazoxybenzol (I) u. aus diesem durch Red. das Azobenzol (II). 2. Primäre Red. des Nitrobenzols zur Nitrosoverb. u. Einw. des Nitrosobenzols auf Phenylendiamin unter Bldg. von p-Aminoazobenzol. Das bei der Rk. als Nebenprod. entstehende Azoanilin (IV) bildet sich aus p-Phenylendiamin über ein hypothet. Zwischenprod. von der Konst. III.



Versuche. p-Aminoazobenzol,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3$ , aus p-Phenylendiamin u. Nitrobenzol bei Ggw. von wasserfreier Soda. Aus dem Gemisch mit Azoanilin durch fraktionierte Krystallisation aus A. isoliert. Rein aus Bzl., F. 127°. — *Azoanilin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4$ , aus A. u. Bzl. gelbe Krystalle vom F. 244—245°. Der leuchtend schwarze Rückstand ist mit Ausnahme von A. in organ. Lösungsm. unl., in Essigsäure u. konz. Mineralsäuren l. (Gazz. chim. Ital. 57. 15—19. Pavia, Univ.) BENCKISER.

**Ernst Weitz** und **Heinz Werner Schwechten**, *Über den Ammoniumcharakter der Tri- und Diarylamine*. II. (VIII. Mitt. über freie Ammoniumradikale.) (VII. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 59. 2307; C. 1926. II. 2711.) In ihrer 1. Arbeit kamen Vff. zu der Überzeugung, daß in den Triarylaminen das N-Atom mehr als 3-, also gleichsam 4-wertig ist, u. daß diese Amine in Wirklichkeit Ammoniumradikale sind, was durch Darst. von Salzen der Zus.  $(\text{Ar}_3\text{N}) \cdot \text{X}$  erhärtet werden konnte. Jetzt wird der Salzcharakter des *Tri-p-tolylaminiumperchlorates*,  $[(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{N}]\text{ClO}_4$ , durch Fällung seiner alkohol. Lsg. mit alkoh.  $\text{N}_3\text{N}'$ -Dibenzyl- $\gamma, \gamma'$ -dipyridoniumdichlorid bewiesen, wobei nahezu quantitativ Dibenzoldipyridoniumperchlorat ausfällt, sowie mit Hilfe des BEERSchen Gesetzes festgestellt, daß es kein Chinhydron 2  $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{N} \cdot (\text{ClO}_4)_2$  ist. — Auch die Additionsprodd. von Tritolylamin an  $\text{SbCl}_5$  (WIELAND, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40. 4280 [1907]) u.  $\text{SbBr}_5$  lassen sich wenigstens grundsätzlich als Aminiumsalze formulieren, wie sich daraus ergibt, daß erstere Körper — analog dem Perchlorat —

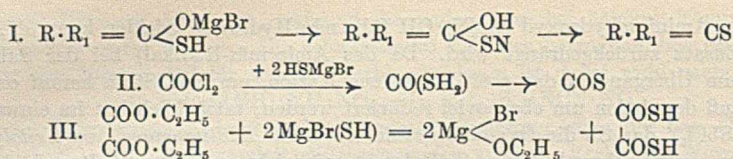


eine zum Aminiumhydroxyd ( $\text{Ar}_3\text{N}\cdot\text{OH}$ ) führende Hydrolyse erleiden kann, die durch  $\text{HClO}_4$ -Zusatz zurückgedrängt wird. Da das Amin(ium-Radikal) bei der Salzbdg., d. h. beim Übergang in das positiv geladene Kation, um eine Stufe herauf oxydiert wird, muß das Anion um ebensoviel reduziert werden; tatsächlich hat im einwertigen Anion ( $\text{SbCl}_6$ )' das Sb die Oxydationsstufe 4. — Das *Additionsprod. von Tritolylamin an  $\text{PCl}_5$*  u. eventuell auch das *an  $\text{SbCl}_5$*  könnte vielleicht mehr Cl enthalten als der Zus.  $\text{Ar}_3\text{N}\cdot\text{PCl}_5$  entspricht; das *Additionsprod. an  $\text{FeCl}_3$*  stellt ein Gemisch von  $\text{FeCl}_2$  u. dem *Aminiumsalz der Ferrichloridchlorwasserstoffsäure* dar. — Auch Diarylamine haben wahrscheinlich einen gewissen Ammoniumcharakter. Beim Zusammengeben von Lsgg. von Di-p-tolylamin, J u.  $\text{AgClO}_4$  in Eg. entstehen blaue Lsgg., die sich bald grün färben, offenbar unter Bldg. von merichinoidem  *$N,N'$ -Dityloldimethylphenazoniumperchlorat*. Die Entstehung letzterer Verb. kann unter der Annahme eines Primärprod. von der Zus. u. dem Verh. eines *Diarylamminiumperchlorats* erklärt werden; dieses wird hydrolysiert u. das dabei (neben  $\text{HClO}_4$ ) gebildete Diarylamminiumhydroxyd spaltet sich in Diarylstickstoff (+ W.); die Disproportionierung des letzteren Radikals liefert nach WIELAND obiges Perazoniumsalz. So werden denn auch bei Unterdrückung der Hydrolyse durch Zugabe von  $\text{HClO}_4$  beständigere blaue Lsgg. erhalten. — Das  *$N$ -Methyldi-p-tolylamin* — dargestellt durch Erhitzen von Di-p-tolylamin mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ , Zers. mit Lauge; Kp.<sub>11</sub> 169—170°, erstarrt in Kältemischung; aus Methylalkohol Platten, F. 33,5—34° — gibt unter gleichen Bedingungen eine haltbarere Blaufärbung als das Ditylamin. — Die bei der Oxydation von *Diphenylamin* mit J +  $\text{AgClO}_4$  in Ä. oder Eg. entstehenden grünen Ndd. geben nach Zusatz von Mineralsäuren dunkelblaue, violettstichige Lsgg., die den bei der  $\text{HNO}_3$ -Rk. mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  erhaltenen Lsgg. durchaus gleichen; wahrscheinlich hat sich ein para-H-Atom an der Rk. beteiligt; vgl. KEHRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45. 2641 [1912]) u. WIELAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46. 3296 [1913]). — Zum Ref. von I. ist nachzutragen, daß das  *$N,N'$ -Tetraphenylbenzidinsalz* durch Oxydation einer Lsg. von Triphenylamin + Pikrinsäure in Eg. mit Bleitetraacetat entsteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 545—51. Halle, Univ.) W. W.

**G. Rossi** und **C. Bocchi**, *Kolloidale organische Quecksilberverbindungen*. (Vgl. Gazz. chim. Ital. 52. I. 189. 55. I. 93; C. 1922. III. 763. 1925. I. 2436.) Bei dem Vers., aus  $\alpha$ -Acetylnaphthylamin u. einem Mercurisalz analog den Acetanilid- u. o-Acetonoluidmercurioacetaten Quecksilberverb. herzustellen, erhielten Vff. das *Tetramercurioacetat* des  $\alpha$ -Acetonaphthalids,  $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{HgCOOCH}_3)_4\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . Bei der Verschmelzung des  $\alpha$ -Acetonaphthalids mit Hg-Acetat durch Erwärmen im Ölbad darf eine Temp. von 150° nicht überschritten werden. Aus der wss. Lsg. wird die Substanz durch Aceton gefällt. Zers. ohne zu schm. bei 220°. Die kolloidale wss. Lsg. schäumt heftig u. koaguliert nach Ansäuern mit Essigsäure beim Erwärmen. Diese Koagulierung hängt von der Menge angewandter Essigsäure ab. Um zu verhindern, daß 0,5 ccm einer kolloidalen  $\alpha$ -Acetonaphthalidtetramercurioacetatlsg. (Konz. 16,99 g Substanz in 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ ) koagulieren, muß man mindestens 1,2 ccm  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Konz. 39,9 g in 100 ccm) zusetzen. (Gazz. chim. Ital. 56. 817—21. 1926. Bologna, Univ.) BENCK.

**Quintino Mingoia**, *Synthesen mit Hilfe von anorganischen Magnesylderivaten*. (Vgl. Gazz. chim. Ital. 55. 713; C. 1926. I. 901.) Vf. stellt fest, daß die Ketone in ähnlicher Weise auf Magnesylsulfhydrat einwirken wie die Aldehyde. Es bildet sich intermediär ein Additionsprod., u. aus diesem entsteht durch  $\text{H}_2\text{O}$  ein Thioketon (I). Ferner untersucht Vf. die Rk. des Phosgens (II) u. des Oxalesters (III) mit Magnesylsulfhydrat.

**Versuche**. Einw. von Ketonen: *Trithioacetone*, aus Mg, Bromäthyl u. wasserfreiem, mit absol. Ä. verd. Aceton. Nach 6-std. Erhitzen u. Neutralisieren mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus Ä. braunes Öl, aus dem sich kleine Nadeln vom F. 24° abscheiden. Durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in saurer Lsg. *Trisulfon*,  $[(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CSO}_2]_3$ , vom F. 302°. — *Thioacetophenon*. Aus Magnesylsulfhydrat u. Acetophenon, rotviolettes Öl von scharfem



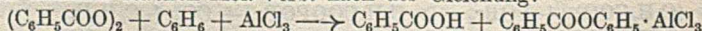
Geruch. Kp.<sub>29,5</sub> 168—170°. Durch Hydrolyse entsteht H<sub>2</sub>S u. Acetophenon, durch Oxydation H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Einw. von Phosgen: Endprod. *Kohlenoxysulfid*, aus Magnesiumsulfhydrat u. Phosgen in benzol. Lsg. Das bei der Rk. sich entwickelnde Gas wird in konz. Ammoniak aufgefangen u. im weißen Rückstand dieser Lsg. die Umwandlungsprodd. des COS, Harnstoff u. Thioharnstoff, analyt. bestimmt. — Einw. von Oxalester: *Ammoniumoxalat*. Aus Magnesiumsulfhydrat u. Oxaläthylester. Primärer gelber Nd. mit Eis zersetzt u. zur Lsg. nach Ansäuern Ammoniak zugegeben. Weiße Krystalle. — *Bleithiooxalat*, C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Pb, aus Ammoniumthiooxalat mit neutralem Pb-Acetat. Weißes amorphes Pulver. (Gazz. chim. Ital. 56. 839—43. 1926. Pavia, Univ.) BENCKISER.

**Karl Kindler**, *Haftfestigkeit organischer Radikale und Reaktionsfähigkeit*. II. *Verseifung von Estern, Addition von Schwefelwasserstoff an Nitrile und Umwandlung von Alkylchloriden in Äther*. (I. vgl. S. 270.) Die Verss. des Vf. über die Ermittlung der Haftfestigkeit von organ. Radikalen aus der Geschwindigkeit der Verseifung von Estern, der Anlagerung von H<sub>2</sub>S an Nitrile u. der Einw. von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> auf Alkylchloride werden erweitert u. auf Radikale der aliph. u. der fettaromat. Reihe ausgedehnt. — Setzt man die Haftfestigkeit von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> = 100, so ergeben sich aus der Esterverseifung folgende Werte: p-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 221, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 91,4, p-CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 126, m-CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 83,5, 3,4-CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> 241. Die Dissoziationskonstanten von Ammoniumbasen XNH<sub>3</sub>OH u. die Haftfestigkeit der Aryle p-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> nehmen im gleichen Sinne zu. — Der Haftfestigkeitswert für m-CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> verhält sich zu dem für p-CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> wie 100 zu 556. — Die Unstimmigkeiten der Literatur über die Haftfestigkeit von CH<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Verss. mit verschiedenen Liganden ausgeführt wurden. An der negativen Carbäthoxylgruppe haftet Äthyl fester als Methyl, Alphyle mit mehr als 2 C haften noch fester; es verhalten sich gegen CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>—CH<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: n·C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> wie 100:213:264, gegen CN—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> wie 213:356 nach Verss. von CONRAD u. BRÜCKNER (Ztschr. physikal. Chem. 4. 649 [1889]); gegen Br—CH<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> wie 100:2466:7990, gegen J wie 100:1267:3613. — Alpharyle haften an CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> lockerer als Alphyle; für CH<sub>3</sub> = 100 ergibt sich für: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub> 76, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub> 213, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub> 140, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 364, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub> 242; die Haftfestigkeit nimmt mit der Länge der Kohlenstoffkette zu, was auch für substituierte Alpharyle zutrifft: p-Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub> 39,3, p-Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub> 123, p-CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub> 110, p-CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub> 221 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub> = 100). — Bei Alpharylen mit gleichem aliph. Rest geht die Haftfestigkeit gegen CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> parallel mit der des im Alpharyl enthaltenen Aryles (vgl. die Tabellen im Original); in analoger Weise verhalten sich Alpharyle gegen CN u. Cl. Für Styryle mit gleichem Substituenten (Cl, CH<sub>3</sub>O) in o- u. p-Stellung ergaben sich ähnliche Haftfestigkeiten; bei NO<sub>2</sub> steht das o-Prod. dem m-Prod. näher als dem p-Prod.; die gleiche Reihenfolge müssen die Nitrophenyle zeigen. — Analog wie bei den aromat. Carbonsäuren nehmen auch bei aliph. u. aliph.-aromat. Carbonsäuren Haftfestigkeit u. Dissoziationskonstanten in gleichem Sinne zu u. ab. Entsprechend der annähernd gleichen Dissoziationskonstante von n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>·CO<sub>2</sub>H, n-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CO<sub>2</sub>H, n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>·CO<sub>2</sub>H ergibt sich für n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> annähernd die gleiche Haftfestigkeit 370 (CH<sub>3</sub> = 100); das Verh. der Buttersäure ist aber bisher unverständlich.

**Versuche.** Verseifungsgeschwindigkeit von Estern. Darst. der Ester aus den Carbonsäuren mit 30%ig. alkoh. HCl; Durchführung der Verseifungen u. Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wie l. c. angegeben. Abweichende

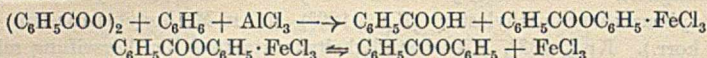
Vers.-Anordnung bei den Estern der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure wegen der Flüchtigkeit. — *m*-Methoxybenzoesäureäthylester. Aus *m*-Oxybenzoesäure über *m*-Methoxybenzoesäuremethylester (Kp.<sub>10</sub> 120°) u. *m*-Methoxybenzoesäure (F. 106 bis 107° korr.). Kp.<sub>50</sub> 163°. Geschwindigkeitskonstante *k* der Verseifung mit NaOH im Mittel [= *k* i. M.] 0,0587. — *3,4*-Methylenedioxybenzoesäureäthylester. Kp.<sub>11</sub> 164 bis 165°; *k* i. M. 0,0203. — *p*-Methylmercaptobenzoensäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S = CH<sub>3</sub>S·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Kp.<sub>15</sub> 168°; F. 28° (korr.). *k* i. M. 0,0388. — *p*-Äthylbenzoesäure. Aus *p*-Äthylacetophenon mit KMnO<sub>4</sub> u. KOH in viel W. F. 113,5° (korr.). — *p*-Äthylbenzoesäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Kp.<sub>15</sub> 129—130°. *k* i. M. 0,0222. — *p*-Phenylbenzoesäureäthylester. Zur Gewinnung der *p*-Phenylbenzoesäure wird *p*-Phenylacetophenon mit KMnO<sub>4</sub> oxydiert. Der Ester hat Kp.<sub>27</sub> 226—227°, F. 45,5°; *k* i. M. 0,0536. — Essigsäureäthylester, Kp. 77°, *k* i. M. 0,481. — Propionsäureäthylester, Kp. 99°, *k* i. M. 0,226. — Buttersäureäthylester, Kp. 121°, *k* i. M. 0,132. — Valeriansäureäthylester, Kp. 135°; *k* i. M. 0,126. — Capronsäureäthylester, Kp. 167°, *k* i. M. 0,131°. — Ameisensäureäthylester reagiert zu rasch; Heptylsäureäthylester u. Caprylsäureäthylester haben *k* 0,130. — Phenylessigsäureäthylester, Kp. 229°, *k* i. M. 0,636. — *p*-Methoxyphenylessigsäureäthylester, Kp.<sub>17</sub> 153—154°, *k* i. M. 0,580. — *p*-Methylphenylessigsäureäthylester, Kp.<sub>20</sub> 124°, *k* i. M. 0,585. — *p*-Aminophenylessigsäureäthylester, F. 50—51°, *k* i. M. 0,325. — *p*-Chlorphenylessigsäureäthylester, F. 34°, *k* i. M. 1,62. — *p*-Nitrophenylessigsäureäthylester, F. 64°, *k* i. M. 4,57. — Hydrozimtsäureäthylester, Kp. 247 bis 249°, *k* i. M. 0,343. — *p*-Methoxyhydrozimtsäureäthylester, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>14</sub> 165°; *k* i. M. 0,288. — *3,4*-Methylenedioxyhydrozimtsäureäthylester, Kp.<sub>19</sub> 182—183°; *k* i. M. 0,329. — *p*-Chlorhydrozimtsäureäthylester aus *p*-Chlorzimtsäureäthylester durch elektrochem. Red. in A. mit etwas W. + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an Bleikathode. Kp.<sub>15</sub> 158—159°. *k* i. M. 0,516. — *γ*-Phenylbuttersäureäthylester, Kp.<sub>14</sub> 137—138°, *k* i. M. 0,199. — Zimtsäureäthylester, Kp.<sub>25</sub> 157°; *k* i. M. 0,106. — *o*-Methoxyzimtsäureäthylester, Kp.<sub>22</sub> 192°, F. 35—36°, *k* i. M. 0,0399. — *p*-Methoxyzimtsäureäthylester, F. 48°; *k* i. M. 0,0444. — *3,4*-Methylenedioxyzimtsäureäthylester, F. 65,5—66,5°; *k* i. M. 0,0614. — *p*-Methylzimtsäureäthylester, Kp.<sub>23</sub> 167°; *k* i. M. 0,0754. — *o*-Chlorzimtsäureäthylester, Kp.<sub>12</sub> 159 bis 160°, *k* i. M. 0,211. — *p*-Chlorzimtsäureäthylester, Kp.<sub>16</sub> 166°, *k* i. M. 0,215. — *o*-Nitrozimtsäureäthylester, F. 42°, *k* i. M. 0,841. — *m*-Nitrozimtsäureäthylester, F. 79°, *k* i. M. 0,798. — *p*-Nitrozimtsäureäthylester, F. 139°, *k* i. M. 1,037. — Geschwindigkeit der Addition von H<sub>2</sub>S an Nitrile. Es ergaben sich folgende *k*-Werte: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CN 0,001105, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CN 0,000499, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·CN 0,000414, *p*-Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CN 0,002921, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·CN 0,000158, CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CN 0,000094. Bei den Verss. entstehen Thioamide. — *γ*-Phenylthiobutyramid, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NS. Schwach gelbe Krystalle. F. 62°, II. in A. — *p*-Chlorphenylthioacetamid, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NCIS. Eidottergelbe Krystalle, F. 128—129° (korr.). — Thiobutyramid, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NS. Rotbraunes Öl, nicht unzers. destillierbar. — Geschwindigkeit der Rk. von Alkylchloriden mit Natriumäthylat in absol.-alkoh. Lsg.: Benzylchlorid *k* i. M. 8,70, *p*-Chlorbenzylchlorid *k* i. M. 15,9, *β*-Phenyläthylchlorid *k* i. M. 0,69, *γ*-Phenylpropylchlorid *k* i. M. 0,099. (LIEBIGS Ann. 452. 90—120. Hamburg, Univ.) OSTERTAG.

**A. F. A. Reynhart**, Über die Einwirkung des Dibenzoylperoxyds auf Benzol bei tiefer Temperatur und in Gegenwart von Aluminium- und Eisenchlorid. (Mitgeteilt durch **M. J. Böeseken**.) Bei der Einw. von Dibenzoylperoxyd auf Bzl. bei Temp. unterhalb 0° in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> oder FeCl<sub>3</sub> zeigt sich eine charakterist. Verschiedenheit in der Wrkg. dieser beiden Katalysatoren. Die Rk. mit AlCl<sub>3</sub> ist heftiger u. verlangt auf 1 Mol. Peroxyd, 1 Mol. AlCl<sub>3</sub>, welches sich mit dem entstehenden Phenylbenzoat zu einer ziemlich stabilen Mol.-Verb. nach der Gleichung:



vereinigt. — Vom FeCl<sub>3</sub> genügen 0,2 Mol.; die FeCl<sub>3</sub>-Phenylbenzoatverb. scheint leicht zu dissoziieren, so daß die Rk. selbst in Ggw. von überschüssigem Phenylbenzoat

stattfindet. Arbeitet man mit einem Überschuß von  $\text{FeCl}_3$ , so verläuft der Prozeß folgendermaßen:

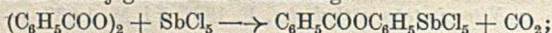


$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_6(\text{FeCl}_3) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} +$  einem braunen, Fe-haltigen Prod. Das primär neben Benzoesäure gebildete Phenylbenzoat reagiert nämlich mit Bzl. u.  $\text{FeCl}_3$  weiter u. gibt Benzoesäure u. die oben erwähnte dunkelbraune M., wie sich aus dem Verh. einer Lsg. von Phenylbenzoat in  $\text{CS}_2$  bei der Behandlung mit Bzl. in Ggw. von  $\text{FeCl}_3$  ergibt.

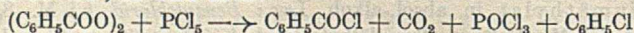
**Versuche.** 0,1 Mol.  $\text{AlCl}_3$  in Bzl. suspendiert wird bei einer Temp. von  $0^\circ$  in einem eigens konstruierten App. tropfenweise unter Umrühren mit einer Lsg. von 0,1 Mol. Dibenzoylperoxyd in Bzl. versetzt, nach ca. 8 Stdn., während welcher Zeit ca. 0,002 Mol.  $\text{CO}_2$  entwichen sind, wird das Reaktionsprod. mit 10%ig.  $\text{HCl}$  zersetzt, die restierende grünliche M. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Bzl. gekocht, filtriert u. das Filtrat durch Abkühlen von Benzoesäure befreit; die Mutterlauge wird mit W.-Dampf dest., wobei als letzte Anteile eine nach *Diphenyl* riechende Substanz übergeht, u. der Kolbenrückstand nach einer Behandlung mit Soda aus A. kristallisiert: *Phenylbenzoat*, F.  $68^\circ$ . Bei Verwendung geringerer Mengen  $\text{AlCl}_3$  bleibt die Rk. unvollständig. Die Ergebnisse von Verss. bei höherer Temp. (bis  $50^\circ$ ) sind tabellar. angegeben; dabei treten nach der Gleichung:  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  wachsende Mengen *Diphenyl* auf. — Die Rk. mit  $\text{FeCl}_3$  wird analog ausgeführt; das Reaktionsprod. löst sich nach dem Kochen mit  $\text{HCl}$  u. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht vollständig; es hinterbleibt die dunkelbraune *Fe-haltige Komplexverb.* (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46. 54—61.)

W. WOLFF.

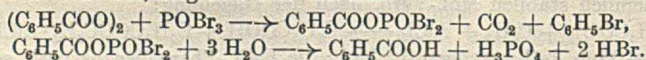
**A. F. A. Reynhart,** *Über die Einwirkung des Dibenzoylperoxyds auf einige Chloride (und Oxychloride) des Phosphors und Antimons.* (Mitgeteilt durch M. J. Böeseken.) Bei der Einw. von Dibenzoylperoxyd auf Bzl. in Ggw. von  $\text{SbCl}_5$  zeigt es sich, daß das  $\text{SbCl}_5$  durch das Bzl. unter Bldg. von  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{HCl}$  u. *Chlorbenzolen* angegriffen wird u. daß es mit der entstehenden Benzoesäure reagiert; es bildet sich ein *Additionsprod.* vom F.  $71^\circ$ . In einem indifferenten Medium (PAe.) verläuft die Rk. zwischen Peroxyd u.  $\text{SbCl}_5$  gemäß der Gleichung:



die sich ausscheidende harzige M. gibt nach der Behandlung mit  $\text{HCl}$  *Phenylbenzoat*, F.  $70,1^\circ$  (neben Spuren von Benzoesäure). — Während beim Erhitzen einer Mischung von Dibenzoylperoxyd u.  $\text{PCl}_5$  ohne besondere Vorsichtsmaßregeln explosionsartige Rk. eintritt, erhält man in Ggw. von PAe. neben einem zwischen  $240$ — $260^\circ$  sd. *Öl Benzoylchlorid*, nicht aber *Phenylbenzoat* u. *Chlorbenzol*. Erwärmt man dagegen kleine Mengen eines äquimolekularen Gemisches von Peroxyd u.  $\text{PCl}_5$  vorsichtig im  $\text{N}_2$ -Strom auf  $96$ — $98^\circ$ , so wird nach:



auch *Chlorbenzol* gebildet. —  $\text{POCl}_3$  ist bei  $100^\circ$  indifferent gegenüber Dibenzoylperoxyd. — Unter Mitarbeit von M. J. Lotichius wird das Peroxyd mit überschüssigem  $\text{POBr}_3$  in einem besonderen App. bis zum Sieden des letzteren erhitzt, das Reaktionsprod. nach dem Aufhören der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung mit Eis zersetzt, die zurückbleibende kristalline M. in Ä. gel. u. diese Lsg. zur Entfernung von Benzoesäure mit  $\text{NaHCO}_3$  behandelt; der Rückstand besteht aus *Brombenzol* u. einem dunkelbraunen Harz. Das  $\text{POBr}_3$  ist also bei  $192^\circ$  kein indifferentes Lösungsm. für Dibenzoylperoxyd; es geht, wenigstens teilweise, folgende Rk. vor sich:



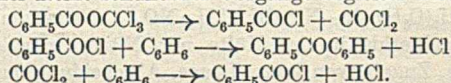
(Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46. 62—67.)

W. WOLFF.

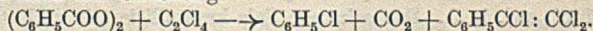
**A. F. A. Reynhart**, *Die Zersetzung des Dibenzoylperoxyds und des Succinylperoxyds bei hoher Temperatur und in Abwesenheit von Lösungsmitteln.* (Mitgeteilt durch **M. J. Böeseken**.) Die Zers. des *Dibenzoylperoxyds* wird in einem besonderen App. bei einer 20° über dem Kp. des Diphenyls liegenden Temp. in der Art ausgeführt, daß das gebildete Diphenyl möglichst nicht mit dem Peroxyd weiter reagieren kann; trotzdem entsteht eine geringe Menge eines *Harzes*. WIELAND erhielt beim Erhitzen von Dibenzoylperoxyd mit Jod Jodbenzol u. schloß daraus auf die zeitweilige Existenz freier  $C_6H_5$ -Radikale; Vf. findet bei einer Wiederholung des WIELANDSchen Vers. kein Jodbenzol, ebensowenig bei Anwendung von Br-Dampf Brombenzol u. hält deshalb das Auftreten von Phenylradikalen für unwahrscheinlich. — Die pyrogene Zers. des *Succinylperoxyds* (dargestellt nach CLOVER u. HOUGHTON, Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 57 [1904]) wird in analoger Weise bei 280° ausgeführt u. liefert nach der Gleichung:  $[COOH(CH_2)_2COO]_2 \rightarrow [COOH(CH_2)_2]_2 + 2CO_2$  *Adipinsäure* (neben einer geringen Menge eines in Alkali unl. Stoffes). (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 68—71.) W. WOLFF.

**A. F. A. Reynhart**, *Die Einwirkung einiger Chloride des Kohlenstoffs auf Dibenzoylperoxyd in Gegenwart oder Abwesenheit von Aluminiumchlorid.* (Mitgeteilt durch **M. J. Böeseken**.)  $CCl_4$  greift Dibenzoylperoxyd weder bei 0° noch bei Zimmer-temp. in Ggw. von  $AlCl_3$  an. Versetzt man dagegen eine Suspension von 0,1 Mol.  $AlCl_3$  in Chlf. bei -6° tropfenweise mit einer Lsg. von 0,1 Mol. Peroxyd in Chlf. unter ständigem Rühren, so entweicht ca. 0,01 Mol.  $CO_2$ , während nach der Beendigung der Rk. die Zers. der Reaktionsm. mit konz. HCl in der Kälte neben  $COCl_2$ , 0,05 Mol. *Benzoesäure*, 0,01 Mol. *Bzl.* u. 0,08 Mol. *Benzoylchlorid* ergibt. Es verlaufen also folgende Rkk.:

I.  $(C_6H_5COO)_2 + HCl \rightarrow C_6H_5COOH + C_6H_5COCl + COCl_2$   
 II.  $(C_6H_5COO)_2 + HCl_3 \rightarrow C_6H_6 + CO_2 + CCl_3OOC_6H_5(COCl_2 + C_6H_5COCl)$ ,  
 die letztere in geringerem Maße. — Bei 50° ist die Umsetzung sehr heftig u. Rk. II. bevorzugt, die von einer Reihe sekundärer Vorgänge begleitet wird:



Die Tatsache, daß ebensoviel *Bzl.* wie  $C_6H_5COCl$  u.  $COCl_2$  isoliert werden kann, beweist, daß das  $AlCl_3$  teilweise nach der ersten Rk. festgelegt ist; dies wird außerdem durch die Abwesenheit von Phenylbenzoat bewiesen; in der Tat wird letztere Verb. bei Verwendung eines Überschusses an  $AlCl_3$  erhalten. — Fügt man Dibenzoylperoxyd in kleinen Portionen zu überschüssigem sd. Tetrachloräthylen, so entwickelt sich  $CO_2$  u. das fl. Reaktionsprod. liefert bei der fraktionierten Dest. neben *Chlorbenzol* *Phenyltrichloräthylen* nach der Gleichung:

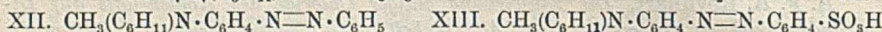
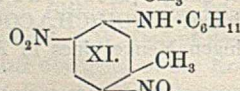
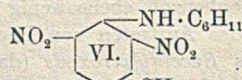
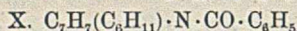
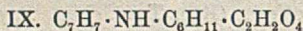
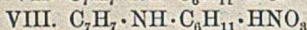
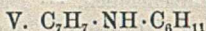
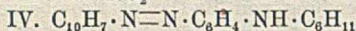
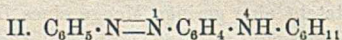
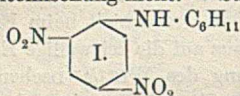


Werden 200 cem  $C_2Cl_4$  bei 110—115° mit 120 g Peroxyd versetzt, so findet starke  $CO_2$ -Entwicklung statt; die Fl. läßt sich in *Chlorbenzol*,  $C_2Cl_6$ , *Phenyltrichloräthylen*, ein Öl vom Kp.<sub>3</sub> 99—110° (wahrscheinlich ein dimeres  $C_6H_5CCl : CCl_2$ ), ein Öl vom Kp. 146—148° (im Kathodenvakuum) u. ein undestillierbares *Harz* zerlegen. Das  $AlCl_3$  hat keine beschleunigende Wrkg. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 72—76. Delft, Techn. Hochsch.) W. WOLFF.

**M. Busch und Fritz Gebelein**, *Über Cyclohexylaniline.* Vf. stellten die Cyclohexylaniline auf direktem Wege dar, aus Anilinen u. dem jetzt techn. zugänglichen Bromcyclohexan durch Erhitzen bis annähernd zum Kp. des Bromids nach der Formel  $2 C_6H_5 \cdot NH_2 + C_6H_{11}Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_{11} + C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HBr$ . Dabei tritt eine unerwünschte Nebenrk. auf, indem ein Teil des Bromcyclohexans unter Abspaltung von HBr in Cyclohexen übergeführt wird.

Versuche. *Cyclohexylanilin*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ . Das wie oben durch Erhitzen

gewonnene Prod. wird mit konz. Lauge versetzt, das abgeschiedene ölige Basengemisch mit Ä. aufgenommen u. nach dem Abdestillieren des Ä. fraktioniert (über 200° fast reines Prod.). Gesamtausbeute 50—60%. Schwach gelbliches Öl, das an der Luft rötlich wird. Kp.<sub>760</sub> 275° (etwas Zers.), Kp.<sub>50</sub> 220°. Erstarzt nach längerer Zeit in der Kältemischung nicht. — *Salzsaures Salz des Cyclohexylanilins*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)NH·HCl.



Aus der verd. HCl-Lsg. der Base. Weiße Nadeln, swl. in k. W., ll. in h., mit HCl angesäuertem W., l. in A. u. CHCl<sub>3</sub>. F. 210°. — *Oxalsaures Salz des Cyclohexylanilins*, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)NH]<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Aus einer gesätt. Lsg. von Cyclohexylanilinchlorid auf Zusatz eines großen Überschusses konz. Ammonoxalatlg. Nadelchen, F. 186° (Zers.). — *Platinsalz des Cyclohexylanilins*, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)·NH]<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Aus einer Lsg. von Cyclohexylanilinchlorid mit Platinchlorid. Orangegelbe Nadeln. Bei 190° beginnende Schwarzfärbung, bei 223° Zers. unter Gasentw. — *Phenylsulfocyclohexylanilin*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)N·SO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Aus Lsg. von Cyclohexylanilinchlorid u. Phenylsulfochlorid u. KOH. F. 147°, umkrystallisiert in A. — *Monocyclohexyldinitroanilin (I.)*. Aus Monocyclohexylanilinchlorid u. der 4—5-fachen Menge konz. HNO<sub>3</sub>. Gelbe Nadeln. F. 156°, swl. in k. u. h. W., in Ä. u. A., ll. in Bzl. u. Eg. — *Metanitrobenzalcyclohexylphenylhydrazon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)N—N=CH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>. Versetzen der wss. Lsg. des Monocyclohexylanilinchlorids in der Kälte mit Nitrit, reduzieren des Nitrosamins in Eg. mit Zn-Staub, Zugabe von konz. Lauge, Abscheidung dabei von ölgiger Base u. Gewinnen des krystall. Chlorid des sekundären Hydrazins, Ausbeute 50%. Mit Metanitrobenzaldehyd ergibt es dann chromgelbe Nadeln. F. 78°. Bei Spaltung des Hydrazons durch Kochen mit 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tritt Zers. ein. — *Cyclohexylaminoazobenzol (II.)*. Aus *Benzoldiazoniumchlorid*lg. u. verd. salzsaure Lsg. von Cyclohexylanilin. Farbbase krystallisiert in orangefbenen Nadeln. F. 112°. Wird in HCl-Gas dunkelviolett, in konz. alkoh. HCl gelb. — *p-Nitro-cyclohexylamino-azobenzol (III.)*. Aus Nitrobenzoldiazoniumchlorid u. HCl-Lsg. von Cyclohexylanilin. Bronzeglänzende, bräunlich rote Blättchen. F. 148°, swl. in A. Das *salzsaure Salz* krystallisiert in violetten Blättchen. F. 197°. — *Cyclohexylaminobenzol-azo-β-naphthalin (IV.)*. Aus diazotiertem β-Naphthylamin u. verd. HCl-Lsg. von Cyclohexylanilin. Dunkelorangefarbene Nadeln. F. 115°, swl. in A. u. Ligroin. Das *salzsaure Salz* krystallisiert in blauschwarzen Krystallen, F. 223°. — Die Einw. des Bromcyclohexans auf die Toluidine geht ähnlich wie beim Anilin vor sich. *Cyclohexylparatoluidin (V.)*. F. 41—42°. Kp.<sub>30</sub> 180°, swl. in h. W., ll. in A., Ä. u. allen KW-stoffen. Nahezu geruchlos, scharfer Geschmack. — *Cyclohexylparatoluidinchlorid*, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·HCl. Nadeln. Ll. in angesäuertem h. W., swl. in k. W., ll. in konz. HCl, Eg., A. u. CHCl<sub>3</sub>. F. 222°. — *Acetylcyclohexylparatoluidin*, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>·(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)N·CO·CH<sub>3</sub>. Kochen von Cyclohexyl-p-toluidin mit Essigsäureanhydrid. F. 67°. Swl. in PaE. — *Benzoylcyclohexyl-p-toluidin*, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)N·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt. F. 106°, swl. in A. — *Cyclohexyldinitroparatoluidin (VI.)*. Aus Cyclohexylparatoluidin u. verd. HNO<sub>3</sub> nicht krystallin. zu erhalten, sondern nur aus dem salzsauren Salz u. mit konz. HNO<sub>3</sub>. 60—70% Ausbeute. Orangefarbene Krystalle.

F. 78°. Swl. in A. Dabei werden 10–15% der *Trinitroverb.*,  $C_{13}H_{16}N_4O_6$ , erhalten in gelben Nadeln. Auch darstellbar aus dem Chlorid mit konz.  $HNO_3$ , Erhitzen bis zum Auftreten nitroser Dämpfe. F. 121°. — *Cyclohexylmetatoluidin*,  $C_7H_7 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ . Gelbes Öl, färbt sich an der Luft dunkel. Kp.<sub>30</sub> 200°. Flüchtigt mit Wasserdampf. — *Cyclohexylmetatoluidinchlorid* (VII.). Blättchen. F. 178°. Ll. in A., Eg., konz. HCl u.  $CHCl_3$ , swl. in h. verd. HCl, dissoziiert in W. Das *salpetersaure Salz* (VIII.) krystallisiert. F. 125°. Ll. in h. W., swl. in k. W. Das *oxalsaure Salz* (IX.), F. 157°. — *Benzoylcyclohexylmetatoluidin* (X.). Nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, F. 87°. — *Dinitrocyclohexylmetatoluidin* (XI.). Durch Erwärmen der wss. Lsg. von Cyclohexylmetatoluidinchlorid mit verd.  $HNO_3$  oder durch Übergießen des Chlorids mit konz.  $HNO_3$ . Dunkelgelbe Nadeln, F. 137°. Ll. in Eg., A., swl. in Bzl. u. Ä., unl. in W. — *Cyclohexylorthotoluidin*,  $C_7H_7 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ . Fast farbloses bis schwach gelbliches Öl, F. tiefer als  $-15^\circ$ . Kp.<sub>50</sub> 230°. Schwach bas. Geruch, schmeckt scharf. Läßt sich schwer mit Wasserdampf destillieren. — *Cyclohexylorthotoluidinchlorid* (VII.). F. 208°. Ll. in A.,  $CHCl_3$  u. Eg. — *Cyclohexylorthotoluidinperchlorat*,  $C_7H_7 \cdot NH \cdot C_6H_{11} \cdot HClO_4$ . Aus gesätt. Lsg. des Chlorids u. Perchlorsäure. Krystallblättchen, fangen bei  $180^\circ$  an sich dunkel zu färben, werden dann schwarz u. schmelzen bei  $184^\circ$ . — *Benzoylcyclohexylorthotoluidin* (X.). Nach SCHOTTEN-BAUMANN hergestellt. F. 110°. Ll. in A. — *Cyclohexyldinitroorthotoluidin*,  $C_{13}H_{17}N_3O_4$ . Durch Übergießen des Chlorids mit etwa der 5-fachen Menge konz.  $HNO_3$ . Orangegelbe Prismen. F.  $90^\circ$ . Aus A. umkrystallisiert. — *Cyclohexyltrinitroorthotoluidin*,  $C_{13}H_{16}N_4O_6$ . Durch Erhitzen des Chlorids mit der  $HNO_3$ , bis sich nitrose Dämpfe bilden. F.  $125^\circ$ . Ll. in A. als die Dinitroverb. — *Cyclohexylmethylanilin*,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot N \cdot C_6H_{11}$ . Aus 1 Mol Bromcyclohexan mit 2 Mol Monomethylanilin durch Erhitzen am absteigenden Kühler auf  $150^\circ$ . Der abgekühlte Rückstand wird mit Alkali versetzt, das abgeschiedene Öl mit Ä. aufgenommen u. schließlich das Öl bis  $193^\circ$  fraktioniert destilliert. Der nunmehrige Rückstand wird mit KOH u. Benzolsulfochlorid gekocht u. die Base mit Wasserdampf abdestilliert. 35% Ausbeute. Farbloses bis schwach gelbliches Öl. Sd. nicht unzers., F. unter  $-15^\circ$ . — *Cyclohexylmethylanilinchlorid*,  $C_{13}H_{20}NCl$ . Konz. HCl zur Base geben. Farblose Nadeln. F.  $196^\circ$ . — *Cyclohexylmethylanilinoazobenzol* (XII.). Aus Benzoldiazoniumchloridslg. unter Kühlung zu 1 Mol Cyclohexylmethylanilin in 1 Mol verd. HCl. Dunkelrote Nadeln. F.  $114^\circ$ . Ll. in A., Bzl. u. Eg., unl. in W., läßt sich aus h. Ligroin umkrystallisieren. Das Chlorid krystallisiert aus konz. HCl-saurer alkoh. Lsg. in violetten Nadeln. — *Sulfosäure des Cyclohexylmethylanilinoazobenzols* (XIII.). Diazotierte Sulfanilsäure wird in die HCl-saure Lsg. von  $\frac{1}{2}$  Mol. Cyclohexylmethylanilin gegeben u. mit NaOH das Na-Salz des Farbstoffes abgeschieden. Dunkelviolette Blättchen. F.  $224-260^\circ$ . Läßt sich aus h. W. u. verd. A. umkrystallisieren. Das Kaliumsalz,  $C_{19}H_{22}N_3O_3SK$ , bildet orangefelbe Blättchen. (Journ. prakt. Chem. [2] 115. 107–25. Erlangen, Univ., Institut für angewandte Chemie.)

WILKE.

**M. Busch und Georg Haase**, *Über die Einwirkung von Bromcyclohexan auf Arylhydrazine*. Am günstigsten verläuft der Alkylierungsprozeß, wenn Bromcyclohexan mit der 2-fachen molekularen Menge Phenylhydrazin ohne Zusatz eines Lösungsm. erhitzt wird. Das entstehende Cyclohexyl-phenyl-hydrazin ist als das asymmetr. sekundäre Hydrazin  $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_{11} \end{matrix} > N \cdot NH_2$  anzusprechen. Die Bldg. des symmetr. disubstituierten Hydrazins oder eines Dihexyl-phenyl-hydrazins konnte nicht beobachtet werden. Bei den Tolyhydrazinen läßt sich der Cyclohexylrest wie oben einführen. Auffallend ist, daß die Orthoverb. des Cyclohexyl-toly-hydrazins bei der Acylierung 2 Säurereste aufnimmt.

**Versuche.** *as. Cyclohexyl-phenyl-hydrazin*. Aus Bromcyclohexan u. Phenylhydrazin durch Erwärmen auf  $120$  u.  $130^\circ$  während 4–5 Stdn. Reaktionsmasse wird mit  $CHCl_3$  ausgezogen u. daraus das Chlorid,  $C_{12}H_{18}N_2 \cdot HCl$ , dargestellt. Ein anderer

Weg ist aus Natriumphenylhydrazin in Bzl. suspendiert u. Bromcyclohexan unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt (58% Ausbeute an Chlorid). Nadeln. F. 196°. Ll. in W., A.,  $\text{CHCl}_3$  u. Eg. Ausbeute 72%. Die Base wird aus verd. A. in Tafeln erhalten. F. 33,5°. Nicht unzers. destillierbar. Ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, unl. in W. Zers. an der Luft unter Braunfärbung u. Verschmierung. Das Nitrat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{HNO}_3$  krystallisiert in weißen, seidenglänzenden Nadeln. F. 167°. Swl. in W. u.  $\text{CHCl}_3$ , ll. in A. Rötlichfärbung an der Luft. Das Sulfat,  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , krystallisiert aus A.-Ä. in Nadeln. F. 83°. L. in  $\text{CHCl}_3$ , ll. in A. u. W. — *Derivate des as. Cyclohexyl-phenyl-hydrazins. Acetylverb.*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11})=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ , aus Chlorid der Base u. Essigsäureanhydrid unter Kochen, Zusatz von Natriumacetat. Nadeln, F. 91°. Ll. in A., Ä., Bzl. u.  $\text{CHCl}_3$ , swl. in W. u. PAe. *Benzoyleverb.*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11})=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Nach SCHOTTEN-BAUMANN. Nadeln. F. 212°. Ll. in A. u.  $\text{CHCl}_3$ , l. in Ä. u. Bzl. — *1-Cyclohexyl-phenyl-4-phenyl-semicarbazid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11})=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Aus äth. Lsg. von Cyclohexyl-phenyl-hydrazin u. Phenylcyanat. Nadeln. F. 156°. Ll. in  $\text{CHCl}_3$ , l. in A., Ä. u. Bzl., unl. in PAe. — *1-Cyclohexyl-phenyl-4-phenylthiosemicarbazid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11})=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Aus Chlorid des Hydrazins in A. u. Phenylsenföhl. Nadeln, F. 156°. Ll. in A., Bzl. u.  $\text{CHCl}_3$ , swl. in Ä., unl. in PAe. — *Dicyclohexyl-diphenyl-tetrazen*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11})=\text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N}=(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{C}_6\text{H}_5)$ . Aus Cyclohexyl-phenyl-hydrazin in  $\text{CHCl}_3$  u. gelbem  $\text{HgO}$ , Ausbeute 85%. Nadeln. F. 101° unter Gelbfärben u. Aufschäumen. Ll. in  $\text{CHCl}_3$ , l. in Ä. u. Bzl., swl. in A. u. PAe. — Die folgenden Hydrazone wurden gewonnen, indem zur alkoh. Lsg. des Hydrazinchlorids der betreffende Aldehyd in geringem Überschuß bei Zimmertemp. gegeben wurde. *Benzal-cyclohexyl-phenyl-hydrazon*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2$ . Nadeln. F. 58°, ll. in A., Ä., Bzl. u.  $\text{CHCl}_3$ , swl. in PAe. — *m-Nitrobenzal-cyclohexyl-phenyl-hydrazon*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$ . Kanariengelbe Nadeln (aus A.). F. 78°. Ll. in A., Ä., Bzl. u.  $\text{CHCl}_3$ . Ident. mit dem von BUSCH u. GEBELEIN (vgl. vorst. Ref.) erhaltenen Hydrazon. — *p-Nitrobenzal-cyclohexyl-phenyl-hydrazon*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$ . Ockergelbe Nadeln. F. 88°. L. ähnlich der m-Verb. — *p-Dimethylaminobenzal-cyclohexyl-phenyl-hydrazon*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3$ . Gelbliche, glänzende Nadeln (aus A.). F. 69°. Ll. in A., Ä. u. Bzl. — *o-Oxybenzal-cyclohexyl-phenyl-hydrazon*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ . Farblose Nadeln. F. 59°. Ll. in A., Ä. u.  $\text{CHCl}_3$ , l. in Bzl., swl. in PAe. Das Hydrazon scheint in der chinoiden Form vorzuliegen. — *Zimt-aldehyd-cyclohexyl-phenyl-hydrazon*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2$ . Hellgelbe Drusen aus A. F. 62°. Ll. in A., Ä. u. Bzl., swl. in PAe. — *Acetophenon-cyclohexyl-phenyl-hydrazon*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2$ . Hellgelbe, derbe Krystalle aus A. F. 85°. Ll. in A., Ä. u. Bzl., swl. in PAe. — *as. Cyclohexyl-orthotolyl-hydrazin*,  $(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_{11})=\text{N} \cdot \text{NH}_2$ . Die Rk. verläuft träger als beim Phenylhydrazin. Hierbei wird wie oben das Chlorid  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$  gewonnen. Ausbeute 53%. Krystalle. F. 207°. Ll. in W. u. A., swl. in Bzl., unl. in Ä. Es liegt das zweisäurige Salz vor; das Monochlorid konnte nicht erhalten werden. Die Base ist ein gelbliches Öl, das sich dunkler färbt u. weiterhin zers. Das Nitrat ist in W. ll. Das Sulfat krystallisiert aus A. in farblosen Nadeln. F. 212°. — *Dibenzoyle-cyclohexyl-orthotolyl-hydrazin*,  $\text{C}_7\text{H}_7(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{N}=\text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Durch Benzoyleierung nach SCHOTTEN-BAUMANN. Nadeln. F. 141°. Ll. in A., Bzl. u.  $\text{CHCl}_3$ , swl. in Ä. u. PAe. — *Diacetyl-cyclohexyl-orthotolylhydrazin*,  $\text{C}_7\text{H}_7(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{N}=\text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Durch kurzes Kochen von Hydrazinchlorid u. Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat, Zerlegen durch W. u. Neutralisation der Säure. Krystalle vom F. 110,5°. Ll. in W., A., Ä. u. Bzl., l. in Ligroin, swl. in PAe. — *o-Nitrobenzal-cyclohexyl-orthotolyl-hydrazon*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_3$ . Durch kurzes Sieden der alkoh. Lsg. der Komponenten. Ockergelbe Nadeln aus A. F. 76°. Ll. in A., Ä., Bzl. u.  $\text{CHCl}_3$ , swl. in PAe. Es ist nicht gelungen, 2 stereoisomere Formen darzustellen. — *m-Nitrobenzal-cyclohexyl-orthotolyl-hydrazon*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_3$ . Glänzende, gelbe Nadeln. F. 79°. Ll. in A., Ä. u. Bzl., swl. in PAe. — *p-Nitrobenzal-cyclohexyl-orthotolyl-hydrazon*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_3$ . Hellgelbe, feine Nadeln. F. 94°. L. ähnlich der m-Verb. — *p-Dimethylaminobenzaldehyd-cyclohexyl-orthotolyl-hydrazon*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_3$ . Durch einmaliges

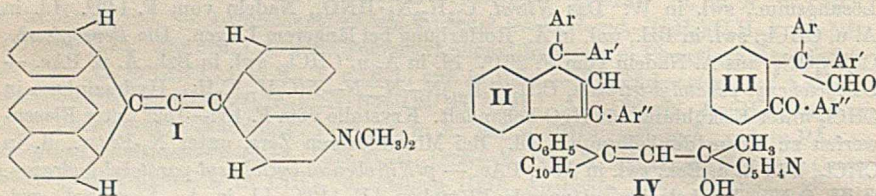


Aufsieden der alkoh. Lsg. von Dimethylaminobenzaldehyd mit dem Hydrazin u. einigen Tropfen Eg. u. Zugabe von W. Schwach gelbliche Nadeln. F. 106—107°. Ll. in A., Ä. u. Bzl., swl. in PAe. — *as. Cyclohexylmetatolyl-hydrazin*. Die Rk. verläuft wieder so lebhaft wie bei Phenylhydrazin. Es wird ebenfalls wieder das Chlorid  $C_{13}H_{21}N_2Cl$  gewonnen. Ausbeute 42%. Nadeln aus A. F. 203°. Ll. in W., A. u.  $CHCl_3$ , swl. in Ä. Die Base ist ein gelbliches, dickfl. Öl, daß auch in der Kältemischung nicht erstarrt. Das Nitrat u. Sulfat sind in W. ll. Die Benzoylverb.,  $C_7H_7(C_6H_{11})N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , enthält nur eine Benzoylgruppe. Drüsenförmige Krystalle aus A. F. 119°. Ll. in A., Ä., Bzl. u.  $CHCl_3$ , swl. in PAe. u. W. — *as. Cyclohexylparatolyl-hydrazin*. Gewonnen entsprechend der m-Verb. Das Chlorid,  $C_{13}H_{21}N_2Cl$ , scheidet sich aus A. in Nadeln, F. 208°, ab. Ll. in A. u. W. Die Base  $C_{13}H_{20}N_2$  kristallisiert, F. 55°. Ll. in den üblichen organ. Lösungsm., swl. in W. Das Nitrat,  $C_{13}H_{20}N_2 \cdot HNO_3$ , Nadeln vom F. 149°. Ll. in A. u.  $CHCl_3$ , swl. in Bzl., unl. in Ä. Rotfärbung bei längerem Liegen. Die Benzoylverb.,  $C_{20}H_{24}ON_2$ , aus A. Nadeln vom F. 201°. Ll. in A. u.  $CHCl_3$ , swl. in Bzl., Ä. u. PAe. — *Di-cyclohexyl-paratolyl-tetrazen*,  $C_6H_7(C_6H_{11})N-N=N-N(C_6H_{11})C_6H_7$ . Hydrazinbase in  $CHCl_3$  unter Eiskühlung mit  $HgO$  behandelt. Krystalle vom F. 151—152° unter Blasenwerfen zu einem dunkelbraunen Öl. Bei Mineralsäuren Zers. unter  $N_2$ -Entw., ll. in  $CHCl_3$ , l. in Ä. u. Bzl., swl. in A. u. PAe. — *p-Nitrobenzal-cyclohexyl-paratolyl-hydrazon*,  $C_{20}H_{23}O_2N_3$ . Dunkelgelbe, glänzende Blättchen. F. 119°. Ll. in A., Ä. u. Bzl., swl. in PAe. (Journ. prakt. Chem. [2] 115. 186—200. Erlangen, Univ., Institut f. angewandte Chemie.)

WILKE.

Charles D. Hurd und Carl N. Webb, *Der Gebrauch von Grignard-Reagenzien bei Versuchen zur Synthese asymmetrischer Allenbasen*. Das Studium der Rk. von Mg mit disubstituierten Vinylbromiden ergab, daß zwar *Diphenylbromäthylen* ca. 70% des Grignardreagens ergibt, daß aber Vinylbromide mit zwei verschiedenen Substituenten sich keineswegs so zufriedenstellend verhalten. Die besten Ausbeuten waren bei *Phenyl-p-anisylbromäthylen* 33% u. bei *Phenylmethylbromäthylen* 17%; es treten Nebenrkk. auf, von denen eine nach Art einer modifizierten Wurtzrk. zur Bldg. von *Butadienen* führt. Bei *Phenyl-p-tolylbromäthylen* wurden sogar nur 4—6% des Grignardreagens erhalten. Die zufriedenstellendsten Ergebnisse lieferte *Phenyl- $\alpha$ -naphthylbromäthylen*, obgleich die Bldg. des Grignardreagens hier Tage erforderte. Auch wurde gefunden, daß Drehspäne einer Mg-Cu-Legierung besser reagieren als Mg. Bei *Phenyl-naphthylbromäthylen* konnte die Rk.-Dauer hierdurch von  $\frac{1}{2}$  Woche auf  $\frac{1}{2}$  Tag reduziert werden. Gleichzeitig stieg die Ausbeute an Grignardreagens; sie vergrößerte sich bei *Phenyl-p-tolylbromäthylen* von 5 auf 51%. Im Verlauf der weiteren Arbeit wurden *p-Dimethylaminobenzophenon* u.  $\beta$ -*Pyridylmethylketon* benutzt. Verss. zur Darst. größerer Mengen von *p-Dimethylaminoacetophenon* waren ergebnislos, doch wurden genügende Mengen dieser Verb. erhalten, um festzustellen, daß der  $Kp_{-11}$  172 bis 175° u. nicht wie STAUDINGER u. KON (LIEBIGS Ann. 334. 110 [1911]) berichten,  $Kp_{-12}$  108—110° beträgt. In Hinsicht auf die kleinen Gehh. an Grignardreagens u. die Ggw. von Nebenprodd. bestand bei *Phenylmethylbromäthylen* u. *Phenylanisylbromäthylen* wenig Hoffnung, daß sie bei der Allensynthese zufriedenstellende Ergebnisse liefern würden. Bei der Einw. der Anisylverb. auf  $\beta$ -*Pyridylmethylketon* wurde eine kleine Menge eines bas. dicken Öls erhalten, das der tetrasubstituierte Allylalkohol sein dürfte. Es konnte aber keine zufriedenstellende Reinigungsmethode gefunden werden. Das Grignardreagens von *Phenyl-p-tolylbromäthylen* reagiert nicht mit *Pyridylmethylketon*, hingegen mit *Acetophenon*. Wurde das *Pyridylmethylketon* mit *Phenyl-MgBr* zusammengebracht, so konnten aus den Rk.-Prodd. 42% *Phenylpyridyläthylen*,  $C_8H_5(C_6H_4N)C=CH_2$  isoliert werden. Das Grignardreagens von *Phenyl- $\alpha$ -naphthylbromäthylen* reagiert mit *p-Dimethylaminobenzophenon* sehr träge. Aus den schwierig zu reinigenden, teerigen Prodd. wurde eine feste Verb. erhalten, die aber nicht das gewünschte Prod. I, sondern wahrscheinlich das cycl. Isomere der

Formel II ist; die Isomerisation war offensichtlich durch die bei der Reinigung unvermeidlichen hohen Temp. u. die Ggw. von Eg. bewirkt. Die Rk. mit Ozon bestätigte dies. Wurde das Allenozonid hydrolysiert, so sollte *Phenyl-naphthylketon*,  $\text{CO}_2$  u. *p*-Dimethylaminobenzophenon entstehen, von denen aber die letzten 2 Verbb. abwesend waren. Jedes der 4 H-Atome der Formel I scheint zur Wanderung zu den C-Atomen der Allenkette befähigt zu sein. Hieraus würden 4 verschiedene cycl. Isomere entstehen können, die alle den Kern II enthalten u. die bei der Ozonbehandlung verschiedene Aldehydketone III liefern würden. Das Grignardreagens von Phenyl-naphthylbromäthylen reagierte mit  $\beta$ -Pyridylmethylketon unter Bldg. des Allylkohols IV. Bei Verss. zur Dehydratation desselben wurden stark gefärbte oder teerige Prodd. erhalten;



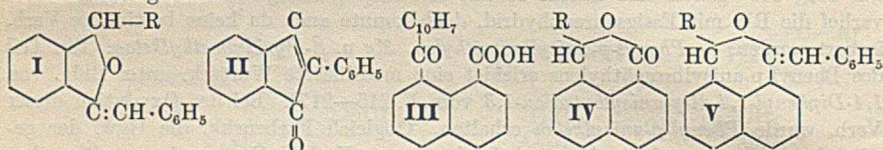
Versuche: Darst. von *Phenyl- $\alpha$ -naphthyläthylen* nach STÖRMER u. SIMON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4167 [1904]), von *Phenylmethyläthylen* u. *Diphenyläthylen* nach TIFFENEAU (Ann. Chim. [8] **10**. 153, 359 [1907]). Ausbeuten bei Verwendung ca. äquivalenter Mengen der reagierenden Stoffe 51,53 u. 58%. *Phenyl-naphthylmethylcarbinol* konnte bei einer, *Phenyl-dimethylcarbinol* bei 4 u. *Diphenylmethylcarbinol* bei 3 Destst. dehydratisiert werden. — *Phenyl-p-anisyläthylen*. Aus *Brombenzol* + Mg u. *p-Methoxyacetophenon* in Ä. u. Dest. des *Phenylanisylmethylcarbinols* bei 2 mm u. 155–170° mit 81% Ausbeute, F. 75° aus A. — *Phenyl-p-tolyläthylen*. Aus *p-Bromtoluol*, Mg u. *Acetophenon* u. 3 Destst. des tertiären Alkohols mit 48–60% Ausbeute. — *Phenyl- $\beta$ -pyridyläthylen*,  $\beta$   $\text{C}_5\text{H}_5$   $\text{N}$   $\text{C}=\text{CH}_2$ . Aus Phenyl-MgBr u.  $\beta$ -Pyridylmethylketon u. Dest. des Alkohols bei 22 mm gab 42% des Äthylens vom F. 78–82°. — Darst. von *Phenyl- $\alpha$ -naphthylbromäthylen*, *Phenylmethylbromäthylen* u. *Phenylanisylbromäthylen* nach TIFFENEAU bzw. STÖRMER u. SIMONS, von *Diphenylbromäthylen* nach LIPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**. 569; C. **1923**. I. 828). Ausbeuten 87, 61, 52 u. 87%. — *Phenyl-p-tolylbromäthylen*,  $\beta$   $\text{C}_6\text{H}_5$   $\text{C}_7\text{H}_7$   $\text{C}=\text{CHBr}$ . Durch Bromieren von Phenyl-p-tolyläthylen in  $\text{CS}_2$ . Ausbeute 53%. Hellgelbe Fl., Kp.<sub>20</sub> 195–202°. Daneben war *Ditolyl* vorhanden. —  $\beta$ -Pyridylmethylketon, Äthylnicotinoacetat,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , wurde aus 0,77 Mol *Nicotinsäureäthylester*, 1,02 Mol *Äthylacetat* u. 1,17 Mol Na-Äthylat erhalten, das bei der Hydrolyse mit HCl unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung das Keton lieferte. Ausbeute 60%. *Phenylhydraxon*, F. 134–137° aus A. — *p-Dimethylaminoacetophenon*.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$ . Darst. nach STAUDINGER u. KON. Kp.<sub>11</sub> 172 bis 175°. — *p-Dimethylaminophenylmethylcarbinol* aus *p-Bromdimethylanilin*, Mg u. *Acetaldehyd* mit 85% Ausbeute. — *Phenyl- $\alpha$ -naphthylbromäthylen*, Mg u. *p-Dimethylaminobenzophenon*. Das Mg löste sich nur sehr schwer. BAEYERS aktiviertes Mg war wenig zufriedenstellend u. es trat prakt. keine Rk. ein, wenn mit gewöhnlichem Mg im geschlossenen Rohr 2 Tage auf 95° erhitzt wurde. Wurden Phenyl- $\alpha$ -naphthylbromäthylen, Mg, etwas J u. Butylbromid in Ä. 3 Tage am Rückflüßkühler erhitzt, so entstand ein brauner Nd., wahrscheinlich *Diphenyldinaphthylbutadien*. Wurde die Grignardlsg. mit Dimethylaminobenzophenon in Ä. gemischt, so bildete sich ein gelber Nd. Bei der Hydrolyse wurde durch Extraktion mit Ä. ein dicker roter Teer erhalten, der nicht kristallisierte. Bei der Vakuumdest. (5 mm, 280°) war im Destillat *Phenyl-*

*naphthyläthylen*, *Phenyl-naphthylbromäthylen* u. *Dimethylaminobenzophenon*. Der Destillationsrückstand wurde in h. Eg. gel., filtriert u. das Filtrat mit W. versetzt. Der Nd. wurde mit Acetylchlorid u. Essigsäureanhydrid gekocht u. dann wieder mit W. gefällt. Es wurde ein *Isomeres des 1,3-Diphenyl-1- $\alpha$ -naphthyl-3-p-dimethylaminophenyläthylens* in bronzefarbenen Blättchen vom F. 94—105° erhalten, das bei der Ozonisierung in  $\text{CCl}_4$  u. Hydrolyse des Ozonids kein Dimethylaminobenzophenon, sondern eine dunkelbraune Verb. vom F. 70—90° liefert, die nicht näher gekennzeichnet wurde. — *Phenyl- $\alpha$ -naphthylbromäthylen*, *Mg-Cu* u.  *$\beta$ -Pyridylmethylketon* lieferte 30% *Phenyl-1- $\alpha$ -naphthyl-1- $\beta$ -pyridyl-3-buten-1-ol-3* (IV). F. 159—161°, l. in Methylalkohol, A., Butylalkohol u. Äthylacetat, ll. in Pyridin, wl. in Aceton, Xylol u. Ä., unl. in PAe.,  $\text{CCl}_4$  u. W. Gibt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weinrote Färbung. Verss. zur Dehydratation durch Erhitzen auf 160—170° gaben eine dunkle Masse, die nicht gereinigt werden konnte. Besser verlief die Rk. mit Essigsäureanhydrid, doch konnte auch da keine bestimmte Verb. isoliert werden. — *Phenyl-p-anisylbromäthylen*, *Mg* u.  *$\beta$ -Pyridylmethylketon*. Ein Teil des Phenyl-p-anisylbromäthylens erleidet eine modifizierte Wurtzrk. unter Bldg. von *1,4-Diphenyl-1,4-di-p-anisylbutadien-1,3* vom F. 215—217°. Bei der Oxydation dieser Verb. wurde *Phenyl-p-anisylketon* erhalten. Obgleich Farbenrkk. die Ggw. der gewünschten Allene anzeigten, konnte keine bestimmte Verb. isoliert werden. — *Phenyl-p-tolylbromäthylen*, *Mg-Cu* u.  *$\beta$ -Pyridylmethylketon* lieferte kein isolierbares Rk.-Prod. Wurden Mg-Späne verwendet, so wurde neben dem Grignardreagens eine kleine Menge *1,4-Diphenyl-1,4-di-p-tolylbutadien-1,3'* erhalten; F. 207—210° aus Äthylacetat. — Wurde *Phenylmethylbromäthylen* mit Mg behandelt, so entstand ebenfalls ein weißer Nd. von *Diphenyldimethylbutadien* vom F. 134—136°. Wurde das Grignardreagens mit *Acetophenon* zusammengebracht, so konnte keine bestimmte Verb. isoliert werden. — *Diphenylbromäthylen* liefert ebenfalls neben der Grignardverb. ein Butadien. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 546—59. Evanston, Illinois, Univ.) KINDSCHER.

**G. B. Crippa**, *Ni- und Co-Arylazo- $\beta$ -naphthylamidoverbindungen*. (Vgl. Gazz. chim. Ital. 55. 706; C. 1926. I. 933; CHARRIER u. BERETTA, S. 1474.) Bei dem Versuche, Ni statt Cu oder Fe als Katalysator bei der Umwandlung der o-Aminoazoverbb. in die 1,2,3-Triazole anzuwenden, erhält Vf. *Aminoazo-Ni-Verbb.* Erst bei längerem Kochen spalten sich diese; das Metallatom wirkt katalyt. u. es entstehen Triazole. (Vgl. CHARRIER u. BERETTA, Gazz. chim. Ital. 56. 191; C. 1926. II. 582.) Co liefert analoge Verbb., die jedoch ebenso wie die Ni-Verbb. nur aus Aminoazoderivv., die die Aminogruppe in o-Stellung enthalten, dargestellt werden können. Bei o-Oxyazo- u. Aminobenzolderivv. können die Metallverbb. nicht isoliert werden. Die Ni- u. Co-Verbb. der *Arylazo- $\beta$ -naphthylamine* sind schön krystallisierte grüne bzw. dunkelviolette Substanzen.

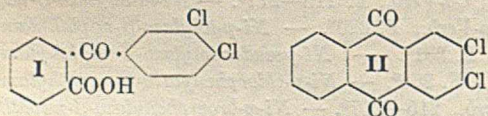
Versuche. *Ni-phenylazo- $\beta$ -naphthylamin*,  $[\text{C}_{10}\text{H}_6(1) \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5(2) \text{NH}_2]_2\text{Ni}$ , aus den Komponenten in Anilinlsg. Grüne Nadeln vom F. 260° aus Xylol, unl. in W., A., Bzl., Ä., beständig gegen Alkalien, durch Mineralsäuren u. Essigsäure spaltbar in die Bestandteile. Das in Nitrobenzollsg. etwa 25 Stdn. im Sieden erhaltene Ni-phenylazo- $\beta$ -naphthylamin geht in das *N-Phenyl-1,2-naphthotriazol* vom F. 108° über. Die analoge Co-Verb., F. 265°. — *Ni-o-tolylazo- $\beta$ -naphthylamin*,  $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N} = \text{N}(1) \text{C}_6\text{H}_4(2) \text{CH}_3\text{NH}_2]_2\text{Ni}$ , F. 245°; Co-Verb., F. 215—217°. — *Ni-m-tolylazo- $\beta$ -naphthylamin*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Ni}$ , F. 267°; Co-Verb., F. 220°. — *Ni-p-tolylazo- $\beta$ -naphthylamin*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Ni}$ , F. 281°; Co-Verb., F. 281°. — *Ni-pseudocumylazo- $\beta$ -naphthylamin*,  $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{Ni}$ , F. 264—266°; Co-Verb., F. 268°. — *Ni-p-chlorphenylazo- $\beta$ -naphthylamin*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Ni}$ , F. 271—272°; Co-Verb., 215—217°. — *Ni-p-bromphenylazo- $\beta$ -naphthylamin*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Br}_2\text{Ni}$ , F. 262—263°; Co-Verb., F. 235—237°. — *Ni-p-acetylphenylazo- $\beta$ -naphthylamin*,  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2\text{Ni}$ , F. 285°; Co-Verb., F. 270°. — *Ni- $\alpha'$ -naphthylazo- $\beta$ -naphthylamin*,  $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Ni}$ , F. 271°; Co-Verb., F. 250°. (Gazz. chim. Ital. 57. 20—25. Pavia, Univ.) BENCKISER.

**Richard Weiß und Paul Fastmann**, *Über Benzalarylphthalane und -naphthalane und die Umwandlung der ersteren in disubstituierte Indone*. Es werden Arylphthalide u. -naphthalide der Einw. von  $C_6H_5CH_2 \cdot Mg \cdot Cl$  unterworfen u. so mit dem Phenylphthalid ein *Phenylbenzalphthalan* (I, R = Phenyl) gewonnen, das mit Br eigentümlicher Weise unter Bldg. von *Diphenylindon* (II, R = Phenyl) reagiert; entsprechend liefert p-Tolylphthalid p-Tolylbenzalphthalan (I, R =  $C_6H_4CH_3$ ) bzw. 2-Phenyl-3-p-tolylindon (II, R =  $C_6H_4CH_3$ ). Zur Darst. der benötigten monosubstituierten Naphthalide läßt man  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid auf Naphthalsäureanhydrid einwirken u. reduziert die entstandene 8, $\alpha$ -Naphthoynaphthalin-1-carbonsäure (III) mit HJ u. P in Eg. zum  $\alpha$ -Naphthyl-naphthalid (IV), das mit Benzylmagnesiumbromid  $\alpha$ -Naphthylbenzal-naphthalan (V) gibt; eine gleiche Reaktionsfolge wird ausgehend vom o-Tolylmagnesiumbromid durchgeführt.



**Versuche.** *Benzalphenylphthalan*,  $C_{21}H_{16}O$  (Dieser u. der folgende Vers. ist von **Walter Handl** ausgeführt.); Versetzen einer Lsg. von Phenylphthalid in abs. Bzl. mit Benzylmagnesiumchlorid in Ä., nach längerem Stehen Zers. mit verd. HCl, Abblasen des Diphenyläthans; aus A. gelbliche Krystalle, F. 128—131°, die mit der Zeit verharzen. Ihre Lsg. in Chf. wird mit Br versetzt, Ausschütteln mit W. u.  $H_2SO_3$ -*Diphenylindon*, aus A. rote Krystalle, F. 153—155°. — *Benzal-p-tolylphthalan*,  $C_{22}H_{18}O$ , aus Toluol, F. 150—155°. Daraus: 2-Phenyl-3-p-tolylindon,  $C_{22}H_{16}O$ , aus A. oder Eg. rote Krystalle, F. 136—137°. — 8, $\alpha$ -Naphthoynaphthalin-1-carbonsäure,  $C_{22}H_{14}O_3$ ; Sd. von Naphthalsäureanhydrid mit viel Toluol, Versetzen mit  $\alpha$ -Naphthylgrignard, Zers. mit HCl, W.-Dampfdest., der Rückstand wird mit Ä. gewaschen, aus A. u. Eg., F. 208 bis 212°. — 8,o-Tolyl-1-naphthoesäure,  $C_{19}H_{14}O_3$ , aus A. u. Eg., F. 183—184°. —  $\alpha$ -Naphthyl-naphthalid,  $C_{22}H_{14}O_2$ ; 1— $1\frac{1}{2}$ -std. sd. einer Lsg. von Naphthoynaphthoesäure in Eg. mit 50%ig. HJ u. rotem P, Abfiltrieren des P, Fälln mit W., Entfernen unveränderter  $\alpha$ -Naphthoynaphthoesäure mit 2-n. KOH; aus Eg., F. 192—194°. — o-Tolyl-naphthalid,  $C_{19}H_{14}O_2$ , aus A. u. 80%ig. Eg., F. 146—150°. — Di- $\alpha$ -naphthylmethan-8-carbonsäure,  $C_{22}H_{16}O_2$ ; Versetzen einer Lsg. von  $\alpha$ -Naphthyl-naphthalid in sd. A. mit Na-Amalgam, Eindampfen nach Entfernen des Hg, Lösen des Na-Salzes mit W., Zers. mit HCl; aus Ä., F. 160—162°. —  $\alpha$ -Naphthylbenzal-naphthalan,  $C_{23}H_{20}O$ , aus  $\alpha$ -Naphthyl-naphthalid u.  $C_6H_5CH_2 \cdot Mg \cdot Cl$ ; aus Eg. gelbe Nadeln, F. 173—177°. — o-Tolylbenzal-naphthalan,  $C_{26}H_{20}O$ , aus Eg. gelbe Nadeln, F. 125—127°. (Monatsh. Chem. 47. 727—32. 1926. Wien, Univ.) W. WOLFF.

**Max Phillips**, *Die Darstellung von Alizarin aus Phthalsäureanhydrid und o-Dichlorbenzol*. Bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit o-Dichlorbenzol in Ggw. von  $AlCl_3$  entsteht 3,4-Dichlorbenzoyl-2-benzoesäure (I) die mit  $H_2SO_4$  2,3-Dichloranthracinon (II) liefert. Letztere Verb. gibt bei der Alkalischemelze Alizarin. Die

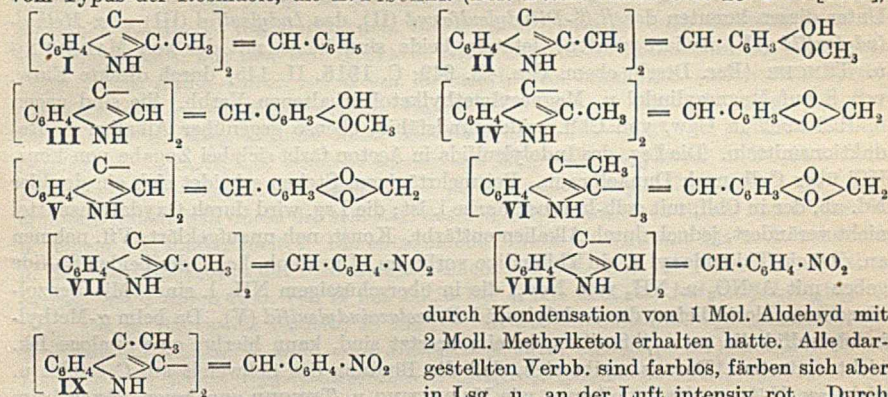


Annahme von SPRENT u. DODD (E. P. 204528; C. 1925. II. 1228), daß bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid u. o-Dichlorbenzol in Ggw. von  $AlCl_3$  bei 115° Chlorbenzoylbenzoesäure gebildet wird, die bei der Kondensation mit  $H_2SO_4$  1-Chloranthracinon liefert, konnte nicht bestätigt werden.

**Versuche:** 3,4-Dichlorbenzoyl-2-benzoesäure. Darst. aus 0,2 Mol. Phthalsäure-

anhydrid, 1 Mol. o-Dichlorbenzol u.  $\text{AlCl}_3$ . Prismat. Krystalle aus h. Bzl., F. 191,2° korr., l. in  $\text{Chlf.}$ , A. u. Eg.; wl. in  $\text{CCl}_4$ ; unl. in PAe. — 2,3-Dichloranthrachinon. Durch Erhitzen vorst. Verb. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84) auf 150°. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 267° korr. — *Alizarin*. Aus vorst. Verb. durch Alkalischmelze bei 225°. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 473—78. Washington D. C., Bureau of Chem.) KINDSCHER.

**Quintino Mingoa**, *Reaktionen der Aldehyde mit Magnesylindolen*. (Vgl. Gazz. chim. Ital. 56. 446; C. 1926. II. 2592.) Vf. erhält durch Kondensation der Magnesylderiv. des  $\alpha$ -Methylindols, des Indols u. des Skatols mit verschiedenen Aldehyden Verb. vom Typus der Rosindole, die E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 2988 [1886])

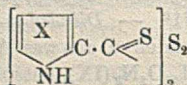
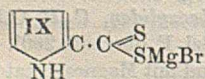
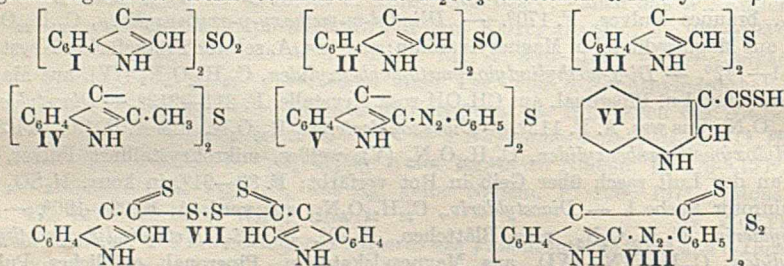


durch Kondensation von 1 Mol. Aldehyd mit 2 Moll. Methylketol erhalten hatte. Alle dargestellten Verb. sind farblos, färben sich aber in Lsg. u. an der Luft immer rot. Durch Reduktionsmittel tritt Entfärbung der Lsg. ein.

**Versuche:** *Di- $\alpha$ -Methylindylphenylmethan*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2$  (I) entsteht aus Magnesylmethylketol u. Benzaldehyd in äth. Lsg. Nach Zugabe von Eis u. Neutralisieren der wss. Schicht mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt man die Ätherlsg. mit Na-Bisulfit, um unveränderten Aldehyd abzuscheiden u. engt die Lsg. ein. Beim Erkalten scheidet sich ein brauner Körper ab, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  weiße Krystalle, F. 250—251°. — *Di- $\alpha$ -methylindyl-m-methoxy-p-oxybenzyliden*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$  (II), analog aus Magnesylmethylketol u. der Mg-Verb. des Vanillins; aus A. rote Krystalle, F. 220°. — *Triacetylderiv.*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{N}_2$ , aus Bzl. u. A. braunes Pulver, F. 170°. — *Diindyl-m-methoxy-p-oxybenzyliden*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$  (III), aus Magnesylindol u. Magnesylvanillin; aus wss. A. schwach rotgefärbte Krystalle, F. 141—142°. — *Di- $\alpha$ -methylindylloxymethylenbenzyliden*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$  (IV), aus Magnesylmethylketol u. Piperonal, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  rosa Krystalle, F. 211—213°. — *Diacetylderiv.*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus wss. A. F. 112°. — *Dibenzoylderiv.*,  $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus A. F. 135—140°. — *Diindylloxymethylenbenzyliden*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$  (V), weißes, mikrokristallines Pulver, das sich an der Luft rasch über Gelb in Rot verfärbt; F. 89—91°, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit karminroter Farbe l. — *Diacetylderiv.*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus verd. A. F. 99—100°. — *Dibenzoylderiv.*,  $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$ , rote Blättchen, F. 70°. — *Di- $\beta$ -Methylindylloxymethylenbenzyliden*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$  (VI), aus Magnesylskatol u. Piperonal, gelbliches Pulver, F. 94°. — *Di- $\alpha$ -Methylindyl-m-nitrobenzyliden*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$  (VII), aus m-Nitrobenzaldehyd u. Magnesylmethylketol, F. 271°. — *Diindyl-m-nitrobenzyliden*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$  (VIII), aus Magnesylindol u. m-Nitrobenzaldehyd, aus wss. A. u. Bzl. F. oberhalb 260°. — *Di- $\beta$ -Methylindyl-m-nitrobenzyliden*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$  (IX), entsprechend mit Magnesylskatol; graugelbes Pulver, Ausbeute äußerst gering, Zers. bei 160°. Besitzt nicht mehr den unangenehmen Geruch des Skatols. (Gazz. chim. Ital. 56. 772—81. 1926. Pavia, Chem.-Pharmazeut. Inst. d. Univ.) SIEBERT.

**Bernardo Oddo und Quintino Mingoa**, *Synthesen mittels des Magnesylpyrrols*. Serie II. IX. Mitt. *Reaktionen mit anorganischen Anhydriden und Chloranhydriden und über die Bildung und Konstitution einiger Thioverbindungen des Indols*. (VIII. Mitt.

vgl. ODDO u. PEROTTI, Gazz. Chim. Ital. 56. 442; C. 1926. II. 2598.) Die Einw. von *Sulfurylchlorid* auf *Magnesylypyrrol* u. *Magnesylyndol* führt zu verschiedenen gefärbten, erst braunen, dann schwarz werdenden Prodd. von nicht saurer Natur. Wahrscheinlich liegen in ihnen Gemische von Sulfoxyden, Sulfonen u. Sulfiden vor, die, besonders beim Pyrrol, schwer zu trennen sind. Beim *Magnesylyndol* u. *Magnesylymethylketol* gelang es, Sulfone zu isolieren, das  $\beta, \beta'$ -*Diindylsulfon* (I) u. das  $\beta, \beta'$ -*Di- $\alpha$ -methylindylsulfon*. Auch bei der Einw. von  $SO_2$  auf *Magnesylypyrrol* entstehen braune oder schwarze, nicht saure Verb., die schwer zu reinigen u. zu trennen sind, während die Trennung der mit Indolen entstehenden Prodd. weniger schwierig durchzuführen ist. Unter diesen konnten das  $\beta, \beta'$ -*Diindylsulfoxyd* (II), das *Indylsulfid* (III) u.  $\alpha$ -*Methylindylsulfid* (IV) isoliert werden; letztere beide sind ident. mit der von MADELUNG u. TENCER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 48. 949; C. 1915. II. 145) durch direkte Einw. von S auf *Magnesylyndol* u. *Magnesylymethylketol* erhaltenen Verb. Sie sind gegen h. HCl auch in Ggw. von Chlf. widerstandsfähig, ebenso gegenüber Alkalien u. Reduktionsmitteln. Die Lsg. des Indylsulfids in Aceton färbt sich bei Zugabe von konz. HCl über Gelb nach Dunkelbraun. Bei mehrtägigem Stehen scheidet sich ein dunkler Nd. ab, der in Chlf. mit gelb-brauner Farbe l. ist; die Lsg. wird durch Oxydationsmittel nicht verändert, jedoch durch Alkalien entfärbt. Konst. noch unaufgeklärt; Vf. nehmen an, daß ein Thioindoxyl u. ein Thioindigo vorliegen. Die alkoh. Lsgg. der beiden Sulfide geben mit  $AgNO_3$  u.  $NH_3$  rote Ndd., die in überschüssigem  $NH_3$  l. sind. Mit Benzoldiazoniumchlorid liefert das Indylsulfid *Benzolazoindylsulfid* (V). Da beim  $\alpha$ -Methylindylsulfid die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Stellung bereits besetzt sind, kann hierbei eine analoge Rk. nicht eintreten. Daraus ergibt sich, daß die Bindung des Schwefels am C erfolgt u. nicht am N-Atom die Indolkerne, wie MADELUNG u. TENCER annehmen. Auch beim Indylsulfid findet die Bindung zwischen den  $\beta$ -ständigen C-Atomen statt. — Die Einw. von  $CS_2$  auf die *Magnesylyndole* führt zu kristallisierbaren Verb. Die primär entstehenden öligen Thionthiolsäuren, die *Dithio- $\beta$ -indolcarbonsäure* (VI) u. die *Dithio- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -indolcarbonsäure*, oxydieren sich an der Luft leicht zu den entsprechenden Disulfiden, dem  $\beta, \beta'$ -*Thioindoyldisulfid* (VII) u. seinem  $\alpha$ -Methylderiv. Beide Disulfide sind fest u. kristallin. VII liefert mit Benzoldiazoniumchlorid das  $\alpha$ -Benzolazo- $\beta$ -thioindoyldisulfid (VIII). VI sowie sein  $\alpha$ -Methylderiv. sind nicht hydrolysierbar u. geben Ag-Verb. Beim Schmelzen mit  $K_2CO_3$  entstehen  $\alpha$ -Methyl- u.  $\beta$ -Indol-



carbonsäure. — Die Einw. von  $CS_2$  auf *Magnesylypyrrol* verläuft analog; hierbei wurde die Bldg. leicht zerfließlicher Krystalle beobachtet, in denen wahrscheinlich das Additions-

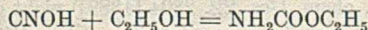
prod. von  $CS_2$  u. *Magnesylypyrrol* (IX) vorliegt. Die *Dithio- $\alpha$ -pyrrolcarbonsäure* ist ölig u. leicht zu dem *Thiopyrroyldisulfid* (X) oxydierbar.

Versuche (teilweise mitbearbeitet von D. Curti): Fügt man zu einer äth. Lsg. von *Magnesylypyrrol* in der Kälte nach u. nach unter Rühren eine Lsg. von *Sulfurylchlorid* in Ä., so färbt sich die Lsg. unter lebhafter Rk. dunkelgrün, dann braun

u. schließlich schwarz. Behandelt man nach 12-std. Stehen mit Eis u. Bicarbonat bis zur schwach sauren Rk., so scheidet sich ein schwarzbraunes, unschmelzbares, amorphes Prod. ab, das durch mehrfaches Waschen mit verd.  $H_2SO_4$  Mg-frei erhalten wird. Es enthält S u. Cl u. ist unl. in den gebräuchlichen Lösungsm. u. Alkalien. Analoge Resultate erhält man mit  $SO_2$ . — Beim Durchrühren der äth. Lsg. des Magnesylypyrrols nimmt diese alsbald eine grüne Färbung an; es scheidet sich ein gelber Nd. ab, der in eine schwarzbraune M. übergeht. Ein anderes schwarzes Prod. erhält man durch Zugabe von  $H_2SO_4$  zur filtrierten Lsg. bis zur sauren Rk. Beide schwarzen Substanzen sind unl., geben bei der Analyse keine genauen Resultate u. stellen wahrscheinlich Gemische von Sulfoxyden, Sulfonen u. vielleicht auch Sulfiden dar. Sie sind nicht ident. mit den von GIUIA u. GHERCHI (Gazz. Chim. Ital. 50. I. 362; C. 1921. I. 25) durch Einw. von S auf Magnesylypyrrol erhaltenen sulfurierten Pyrrolschwarzverbb. —  $\beta, \beta$ -Diindylsulfon,  $C_{16}H_{12}O_2N_2S$  (I), aus den äth. Lsgg. von Sulfurylchlorid u. Magnesylyndol unter Eiskühlung; F. 151—152°. —  $\beta, \beta$ -Di- $\alpha$ -methylindylsulfon,  $C_{18}H_{16}O_2N_2S$ , entsteht analog aus Magnesylymethylketol u.  $SO_2Cl_2$ . Beim Erwärmen Zers. ohne eindeutigen F. —  $\beta, \beta$ -Diindylsulfoxyd,  $C_{16}H_{12}ON_2S$  (II), wird erhalten, indem man durch die äth. Lsg. des Magnesylyndols einen Strom von trockenem u. reinem  $SO_2$  hindurchleitet. Die entstandene braune M. wird mit Eis u. Ä. behandelt u. der feste Rückstand mit PAe. ausgewaschen; aus wss. A. F. 157°. — Aus dem Ätherextrakt sowie durch Red. von II mit Zn in Eg. erhält man das Indylsulfid,  $C_{16}H_{12}N_2S$  (III), aus h. Bzl. weiße Nadeln, F. 232°. — Benzolazoindylsulfid,  $C_{28}H_{20}N_6S$  (V), aus A. rotbraune Nadeln, F. 158°. —  $\alpha$ -Methylindylsulfid,  $C_{18}H_{16}N_2S$  (IV), aus Bzl. F. 225 bis 226°. — Dithio- $\alpha$ -pyrrolcarbonsäure,  $C_5H_5NS_2, C_4H_5(CSSH):NH$ , aus Magnesylypyrrol u.  $CS_2$ ; die freie Säure ist ein rotbraunes Öl, das nicht krystallin erhalten werden konnte. — Pb-Salz,  $C_{10}H_8N_2S_4Pb$ , über das Na-Salz mit Pb-Acetat, roter Nd. — Thio-pyrrolyldisulfid,  $C_{10}H_8N_2S_4$  (X), aus der Lsg. des  $NH_4$ -Salzes der Dithiosäure durch Oxydation; aus Bzl. kleine graue Krystalle, F. 133°. — Dithio- $\beta$ -indolcarbonsäure (VI), die freie Säure ist gleichfalls ölig. — Pb-Salz,  $[C_8H_5(CSS-):NH]_2Pb$ , gelbrote Krystalle. —  $\beta, \beta'$ -Thioindylsulfid,  $C_{18}H_{12}N_2S_4$  (VII), aus Aceton u.  $CH_3OH$  orangegelbe Krystalle, F. 155°. —  $\alpha$ -Benzolazo- $\beta$ -thioindylsulfid,  $C_{30}H_{20}N_6S_4$  (VIII), aus verd. A. F. 107°. — Dithio- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -indolcarbonsäure, analog aus Magnesylymethylketol, ölig. — Pb-Salz,  $C_{20}H_{16}N_2S_4Pb$ , orangegelbe Krystalle. — Hg-Salz, rote Krystalle. —  $\beta, \beta'$ -Thiomethylketoyldisulfid,  $C_{20}H_{16}N_2S_4$ , aus der freien Säure durch Oxydation, aus Aceton orangefarbige Krystalle, F. 183°. (Gazz. chim. Ital. 56. 782—97. 1926. Pavia, Univ.)

SIEBERT.

**Karl Brunner und Johann Medweth**, Beitrag zur Kenntnis des Reaktionsverlaufes der Brunnerschen Triazolynthese. IV. Mitt. über Triazole von K. Brunner und Mitarbeitern. (III. vgl. WOLCHOWE, Monatsh. Chem. 37. 473; C. 1917. I. 507.) Die Annahme, daß die Bldg. des *s. Dimethyltriazol* aus Diacetamid u. Semicarbazid über ein Dimethyltriazolcarbonamid,  $C_5H_8ON_4$ , als Zwischenprod. verläuft, konnte durch Darst. dieser Verb. beim Versetzen einer wss. Lsg. von Dimethyltriazol u. K-Cyanat bei  $-5^\circ$  mit Eg. gestützt werden; F. 130° unter Gasentwicklung, wl. in W. Sie wird beim mäßigen Erwärmen mit W. in Dimethyltriazol,  $CO_2$  u.  $NH_3$ , durch Kochen mit A. in Dimethyltriazol u. Carbonimid gespalten, welch letzteres nach den Gleichungen:



Allophansäureäthylester,  $C_4H_8O_3N_2$ , aus Bzl., F. 191°, liefert; beim mehrstd. Erwärmen mit Anilin erhält man *s. Diphenylharnstoff*, F. 236°. Phenyltrimethyltriazol gibt, wie erwartet, kein Carbonamid; mit äther. Rhodanwasserstoffsäure bei  $-10^\circ$  entsteht das rhodanwasserstoffsäure Phenyltrimethyltriazol,  $C_{11}H_{12}N_4S$ , aus A. Krystalle, F. 116—117°. (Monatsh. Chem. 47. 741—46. 1926.)

W. WOLFF.

**Walter Gabel und Oskar Schmidegg**, *Über Derivate des Phenyl-dimethyl-triazols*. V. Mitt. über Triazole von **K. Brunner** und Mitarbeitern. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. des 1-Phenyl-3,5-dimethyl-1,2,4-triazols wird vereinfacht; Jodmethylat,  $C_{11}H_{14}N_3J$ , durch mehrtägiges Stehenlassen der Komponenten, unumkrystallisierbar, F. 158—159°; daraus mit  $AgCl$ : *Chlormethylat*,  $C_{11}H_{14}N_3Cl$  [dessen  $PtCl_4$ -Doppelsalz,  $(C_{11}H_{14}N_3Cl)_2PtCl_4$ , braune Krystalle, u.  $HgCl_2$ -Doppelsalz,  $C_{11}H_{14}N_3Cl \cdot 3HgCl_2$ , Prismen]; *Methyloxyhydrat*, aus dem Jodmethylat u.  $Ag_2O$ , Nadeln; *Jodäthylat*,  $C_{12}H_{16}N_3J$ , gelbe Krystalle, F. 194°; *Chloräthylat*, Nadeln, F. 54° [daraus:  $(C_{12}H_{16}N_3)_2PtCl_6$ ]; *Äthylaldehydhydrat*, zerfließliche Krystalle. — 1-Phenyl-3,5-dimethyl-1,2,4-triazolmonosulfosäure; Erwärmen von Phenyl-dimethyl-triazol mit rauchender  $H_2SO_4$ ; *Ba-Salz*,  $(C_{10}H_{10}N_3SO_3)_2Ba$ , daraus:  $(C_{10}H_{10}N_3SO_3)_2Cu$ , hellblaue Krystalle;  $C_{10}H_{10}N_3SO_3K + 2H_2O$ ;  $C_{10}H_{10}N_3SO_3Na + H_2O$ ; *freie Säure*,  $C_{10}H_{11}O_3N_3S$ , aus dem Ba-Salz u.  $H_2SO_4$ , krystallisiert mit 1  $H_2O$ . (Monatsh. Chem. 47. 747—54. 1926.) W. WOLFF.

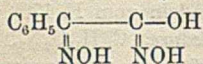
**Franz Hernler und Fritz Matthes**, *Über die Nitrierung von Phenyl- und Naphthyl-1,2,4-triazolen*. VI. Mitt. über Triazole von **Karl Brunner** u. Mitarbeitern. (V. vgl. vorst. Ref.) *Nitrophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4*,  $C_{10}H_{10}N_3 \cdot NO_2$ , Versetzen von Phenyl-dimethyl-triazol mit einer Lsg. von  $KNO_3$  in konz.  $H_2SO_4$ , gelbe Nadeln, F. 149°, die zu farblosen Krystallen sublimieren. *Pikrat*,  $C_{10}H_{10}N_3NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , aus h. W. Blättchen, F. 141—142°. *PtCl\_4*-Doppelsalz,  $(C_{10}H_{10}N_3NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , orangegelbe Nadeln, Zers. bei 270°. — *Azokörper*,  $C_{10}H_{10}N_3 \cdot N : N \cdot N_3H_{10}C_{10}$ , Red. der Nitroverb. mit  $SnCl_2 \cdot NaOH$ , Lösen des ausgeschiedenen Öls in A. u. Einfiltrieren in h. W., goldgelbe Nadeln, F. 158°. — *Amidokörper*,  $C_{10}H_{10}N_3 \cdot NH_2$ , Red. der Nitroverb. mit  $Sn \cdot HCl$ , aus Ä. grünschillernde Sternchen, F. 183°; durch Erhitzen auf 160—180° bei 10 mm Druck werden weiße Krystalldrusen erhalten. *Pikrat*,  $C_{10}H_{10}N_3 \cdot NH_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , F. 177°. *PtCl\_4*-Doppelsalz,  $(C_{10}H_{10}N_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , rötlichgelbe Nadeln, Zers. bei 250°. *Acetylderiv.*,  $C_{10}H_{10}N_3 \cdot N \cdot (OCC_2H_5)_2$  oder  $C_{10}H_{10}N_3 \cdot NH \cdot OCC_2H_5$ ; *Pikrat*,  $C_{10}H_{10}N_3 \cdot NH \cdot OCC_2H_5 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , gelbe Nadeln, F. 196°. *Benzoylderiv.*,  $C_{10}H_{10}N_3 \cdot NH \cdot OC \cdot C_6H_5$ , aus A. durch Zusatz von W. Nadeln, F. 88 u. 90°. *Diazokörper* u. *Kuppelungsprod.* mit *R-Salz*,  $C_{10}H_{10}N_3N = NC_{10}H_4(SO_3Na)_2OH$ ; Diazotieren der  $NH_2$ -Verb. u. Versetzen der Diazolsg. mit einer sodaalkal. R-Salzlsg.; der rote Farbstoff färbt Wolle in saurem Bad. — *Acetyl-p-bromphenylhydrazin*,  $BrC_6H_4NHNHCOCH_3$ , aus p-Bromphenylhydrazin u. Diacetamid, aus A. durch Fällen mit W. gelbe Krystalle, F. 160—161°. Die Mutterlauge dieser Verb. wird im Vakuum dest. u. das restierende braune Öl mit  $HCl$  gekocht, mit  $NaOH$  übersättigt, mit FEHLINGScher Lsg. gekocht, das Brombenzol abgelassen, nach dem Ansäuern mit  $HCl$  das Cu mit  $H_2S$  entfernt, alkalisiert u. der Abdampfdruckstand extrahiert; aus PAe. Blättchen, F. 92—93°. *Bromphenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4*,  $C_{10}H_{10}N_3Br$ . *Pikrat*,  $C_{10}H_{10}N_3Br \cdot C_6H_3N_3O_7$ , F. 163—165°. — Zur Best. der Stellung der  $NO_2$ -Gruppe im Nitrophenyl-dimethyl-triazol werden die 3 isomeren Nitrophenylhydrazine zur BRUNNERSchen Triazol-synthese verwandt, jedoch festgestellt, daß dabei hauptsächlich das p-m- u. o-Nitrophenylhydrazid der Essigsäure,  $NO_2 \cdot C_6H_4NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ , F. 206—207 bzw. 155° bzw. 142°, entsteht; nur bei der m-Verb. konnte das Auftreten einer geringen Menge eines Nitrophenyl-dimethyl-triazols,  $C_9N_3(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , hellgelbe Nadeln, F. 128°, beobachtet werden. — Obige Nitroverb. vom F. 149° ist im Gegensatz zu den Angaben von ANDREOCCI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 2804 [1889]) nicht durch  $KMnO_4$  oxydierbar.

Von **Fritz Matthes** sind in einer Arbeit: „Über Nitro- und Amido-1-phenyl-3,5-diäthyl-1,2,4-triazol“ folgende Verbb. hergestellt worden. *Nitrophenyldiäthyl-triazol*,  $C_2N_3 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , aus verd. A. oder W., F. 105—106°. — *Aminophenyldiäthyl-triazol*,  $C_2N_3 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , Red. der Nitroverb. mit  $Sn \cdot HCl$ , aus h. W. Nadeln, F. 119—120°. *Benzoylprod.*,  $C_2N_3 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OCC_2H_5$ , F. 161—162°. *PtCl\_4*-Doppelsalz,  $(C_{12}H_{14}N_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , prismat. Krystalle. *Hydrochlorid*, F. 66—69°. — **Oskar Schmidegg** hat die Nitroverb. der Sulfosäure des Phenyl-1-di-



*methyl-3,5-triazol-1,2,4*,  $C_2N_3(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot (SO_3H)(NO_2)$ , durch Nitrierung der Sulfo-  
säure dargestellt, — **Ernst Schubert** ein *Nitroprod. des  $\alpha$ -Naphthyl-1-dimethyl-  
3,5-triazol-1,2,4*,  $C_{14}H_{12}N_3 \cdot NO_2$ , aus A. durch Fällen mit W., F. 75–76° — u. **Mohamed  
Ismail Kahlil Arman** ein *Nitroprod. des  $\beta$ -Naphthyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4*,  
 $C_{14}H_{12}N_3 \cdot NO_2$ , orangefelbes krystallin. Pulver, F. 85°. (Monatsh. Chem. **47**, 791  
bis 802. 1926. Innsbruck, Univ.) W. WOLFF.

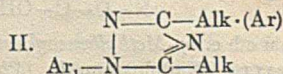
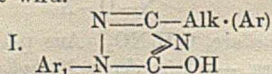
**C. Gastaldi, M. Longiave** und **F. Sircana**, *Die Beckmannsche Umlagerung bei  
den  $\alpha$ -Ketoformhydroxamsäuren*. (XII. Mitt.) (XI vgl. Gazz. chim. Ital. **55**, 835;  
C. 1926. II. 380.) Vff. untersuchen die *Oxime der Benzoylformhydroxamsäure* (vgl. Gazz.  
chim. Ital. **54**, 223. 590. **56**, 206; C. 1924. II. 465. 2145. 1926. II. 2691) u. stellen fest,  
daß aus der  $\alpha$ -Form (Gazz. chim. Ital. **55**, 201; C. 1925. II. 1599) bei der BECKMANN-



chem. Ges. **54**, 3206 [1921]). Bei der gleichen Rk. liefert die  $\beta$ -Form neben *Benzo-  
nitril* kleine Mengen einer noch nicht näher untersuchten *Substanz* vom F. 170–175°.  
Aus dem Mononatriumsalz des Oxims der Benzoylformhydroxamsäure,  $\alpha$ -Form, bildet  
sich bei der Einw. von Acetylchlorid *3-Phenyl-5-oxifyuro (ab<sub>1</sub>)diazol* u. ein Prod., das  
Vff. als  $\beta$ -Form des Oxims der Benzoylformhydroxamsäure ansehen.

Versuche. *Einlid der Oxalhydroxamsäure*,  $C_8H_8O_2N_2$ . Aus dem Oxim der  
Benzoylformhydroxamsäure,  $\alpha$ -Form (F. 177°) in absol. äth. Lsg. u.  $PCl_5$ . Farblose  
Prismen vom F. 159°. — *3-Phenyl-5-oxifyuro(ab<sub>1</sub>)diazol*. Durch Einw. von Acetyl-  
chlorid auf das Mononatriumsalz des Oxims der Benzoylformhydroxamsäure ( $\alpha$ -Form)  
in Bzl.-Lsg. Aus W. Krystalle vom F. 202°. Aus der Mutterlauge Substanz  $C_8H_8O_2N_2$   
( $\beta$ -Form des Oxims der Benzoylformhydroxamsäure). (Gazz. chim. Ital. **56**, 550–56.  
1926. Sassari, Univ.) BENCKISER.

**C. Gastaldi** und **E. Princivalle**, *Über den Einfluß der Radikale bei der Synthese  
der 1,2,4-Triazolverbindungen*. XIII. Mitt. (XII. vgl. vorst. Ref.) (Vgl. Gazz. chim.  
Ital. **53**, 630. 642; C. 1924. I. 1929. 1930.) Bei der Synthese der Triazolverb. aus  
den Arylhydrazonen der  $\alpha$ -Ketoformhydroxamsäuren bilden sich zwei Triazole, ein  
bisubstituiertes (I) u. ein trisubstituiertes (II), wenn R ein positives Radikal ist; wenn  
R jedoch negativ ist, entstehen ausschließlich bisubstituierte Triazolverb. Weiter  
beobachten Vff., daß, entgegen der Tatsache, daß der Eintritt eines negativen Radikals  
an Stelle eines H-Atoms den nicht substituierten H-Atomen des Moleküls saure Eigg.  
verleiht, bei den 1,2,4-Oxytriazolen der Säurecharakter durch negative Radikale  
vermindert wird.



Versuche. *p-Bromisonitrosoacetophenon* aus *p-Bromacetophenon*. — *Bi-  
sulfitverb.* Aus *p-Bromisonitrosoacetophenon* u. 40% ig., mit  $SO_2$  gesätt. Na-Bisulfit-  
lsg. in Ggw. von A. — *p-Bromphenylglyoxal*,  $BrC_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH)_2$ . Durch Zer-  
setzen der Bisulfitverb. mit 15% ig.  $H_2SO_4$ . Gelbe Nadelchen vom F. 132–134°. —  
*Na-Salz der p-Brombenzoylformhydroxamsäure*,  $C_8H_5O_3NBrNa$ . Aus *p-Bromphenyl-  
glyoxal* in methylalkoh. Lsg. u. Benzolsulfohydroxamsäure unter Zusatz von 20% ig.  
NaOH (Eiskühlung). Leicht gelbliches Pulver. — *p-Brombenzoylformhydroxamsäure*,  
 $BrC_6H_4 \cdot CO \cdot C(OH)(=NOH)$  oder  $BrC_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot NHOH$ . Durch Zersetzen des  
Na-Salzes mit HCl. Weiße Nadelchen vom F. 141°. — *p-Brombenzamid*, aus bis zum  
Schmelzen erhitzter *p-Brombenzoylformhydroxamsäure* unter  $CO_2$ -Entw. F. 186°. —  
*Diacetylderiv. der p-Brombenzoylformhydroxamsäure*,  $C_8H_4O_3NBr(COCH_3)_2$ . Aus der  
Hydroxamsäure, Essigsäureanhydrid u. geschmolzenem Na-Acetat. Aus A. farb-  
lose Prismen vom F. 121°. Unl. in W., wl. in A. —  $\alpha$ -Naphthylhydrazon der Acetyl-

*formhydroxamsäure*,  $C_{13}H_{13}O_2N_3$ . Aus  $\alpha$ -Naphthylhydrazinchlorhydrat u. der Bisulfiterb. der Acetylformhydroxamsäure. — Gelbliche Plättchen aus A. F. 185 bis  $186^\circ$  unter Zers. — *Acetylderiv.*,  $C_{15}H_{15}O_3N_3$ . Aus obigem  $\alpha$ -Naphthylhydrazon, Essigsäureanhydrid u. geschmolzenem Na-Acetat. Nach Zersetzen mit W. orange-gelbe Plättchen vom F.  $118^\circ$ . — *Phenylhydrazon der Benzoylformhydroxamsäure*,  $C_6H_5-C(=N-NH-C_6H_5)CO-NHOH$ , Darst. nach früheren Verss. —  $\alpha$ -Naphthylhydrazon der Benzoylformhydroxamsäure,  $C_{18}H_{15}O_2N_3$ . Aus  $\alpha$ -Naphthylhydrazinchlorhydrat u. dem Na-Salz der Benzoylformhydroxamsäure. Gelbe Nadelchen aus verd. A. F.  $164-165^\circ$ . — *Phenylhydrazon der p-Brombenzoylformhydroxamsäure*,  $C_{14}H_{12}O_2N_3Br$ . Aus in A. gel. p-Brombenzoylformhydroxamsäure u. einer essigsäuren Lsg. von Phenylhydrazin. Aus A. die beiden verschiedenen l. Isomeren, die  $\alpha$ -Form gelbliche Nadelchen vom F.  $185-186^\circ$ , die  $\beta$ -Form gelbe Nadeln vom F.  $170^\circ$  unter Zers. — *Phenylhydrazon der p-Methylbenzoylformhydroxamsäure*,  $C_{15}H_{15}O_2N_3$ . Aus dem in W. gel. Na-Salz der p-Methylbenzoylformhydroxamsäure u. einer essigsäuren Lsg. von Phenylhydrazin. Gelbe Nadelchen aus A., F.  $164^\circ$ . — *1- $\alpha$ -Naphthyl-3-methyl-5-oxy-1,2,4-triazol*,  $C_{13}H_{11}N_3O$ . Durch Schmelzen des Acetylderiv. — Aus A. hellgelbe Nadeln vom F.  $225^\circ$ . — *1- $\alpha$ -Naphthyl-3-phenyl-5-oxy-1,2,4-triazol*,  $C_{18}H_{13}ON_3$ . Aus dem Hydrazon u. Essigsäureanhydrid. Gelbe Nadelchen vom F.  $270^\circ$ . — *1,3-Diphenyl-5-oxy-1,2,4-triazol*,  $C_{14}H_{11}N_3O$ . Aus dem Phenylhydrazon der Benzoylformhydroxamsäure u. Essigsäureanhydrid. — *1-Phenyl-3-p-bromphenyl-5-oxy-1,2,4-triazol*,  $C_{14}H_{10}ON_3Br$ . Aus dem Phenylhydrazon der p-Brombenzoylformhydroxamsäure u. Essigsäureanhydrid. Gelbliche Nadeln vom F.  $289^\circ$ . — *1-Phenyl-3-p-tolyl-5-oxy-1,2,4-triazol*,  $C_{13}H_{31}ON_3$ . Aus dem Hydrazon u. Essigsäureanhydrid. Krystalle vom F.  $264^\circ$  aus A. Aus der verd. Mutterlauge *Acetylderiv. des 1-Phenyl-3-p-tolyl-5-oxy-1,2,4-triazols*. Farblose Prismen vom F.  $134^\circ$  aus W. (Gazz. chim. Ital. 56. 557-66. 1926. Sassari, Univ.) BENCKISER.

**N. Baiardo**, *Über die Oxime der  $\alpha$ -Ketoformhydroxamsäure*. (Mitt. I.) (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bestätigt die Verss. von C. GASTALDI (Gazz. chim. Ital. 55. 322; C. 1925. II. 1849; G. PONZIO, Gazz. chim. Ital. 56. 257; C. 1926. II. 2691), wonach das Oxim der p-Methylbenzoylformhydroxamsäure in zwei isomeren Formen erhalten werden kann. Die beiden Isomeren unterscheiden sich durch ihre Schmelzpunkte (für die  $\alpha$ -Form, F.  $186^\circ$ , für die  $\beta$ -Form, F.  $183^\circ$ ), durch ihr Verh. gegen Nickelacetat, das mit der  $\beta$ -Form einen roten Nd. gibt, während es mit der  $\alpha$ -Form nicht reagiert, u. durch ihre Triacetylderiv. u. deren Verseifungsprodd. (I, II).

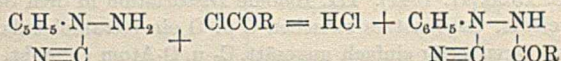


**Versuche.** *p-Methylbenzoylformhydroxamsäure*,  $C_9H_9NO_3$ . Aus p-Tolylglyoxal nach GASTALDI. Nadeln vom F.  $112^\circ$  unter Zers. — *Oxim der p-Methylbenzoylformhydroxamsäure*,  $C_9H_{10}N_2O_3$ . In bester Ausbeute aus der wss. Lsg. des Na-Salzes u. der stöchiometr. Menge Hydroxylaminchlorhydrat. Das Gemisch der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form wird zur Trennung in A. gelöst, Na-Äthylat hinzugefügt u. das entstandene Salz mit verd. HCl zersetzt. Farblose Plättchen der  $\alpha$ -Form vom F.  $186^\circ$ . Aus der Mutterlauge werden kleine Mengen der  $\beta$ -Form nach Neutralisieren mit  $CH_3COOH$  durch Ni-Acetat gefällt. Aus W. Plättchen vom F.  $183^\circ$  unter Zers. — Durch Erwärmen der essigsäuren Lsg. der  $\alpha$ -Form mit Ni-Acetat u. Zers. des Ni-Salzes kann die  $\alpha$ -Form in die  $\beta$ -Form übergeführt werden. — *Triacetylderiv. des Oxims* ( $\alpha$ -Form),  $C_{12}H_{16}N_2O_6$ . Aus dem Oxim, Essigsäureanhydrid u. geschmolzenem Na-Acetat. Nach Zersetzen mit W. aus A. Prismen vom F.  $107-108^\circ$ . Verseifung des Triacetylderiv. mit 15%ig. NaOH. Nach Ansäuern mit verd.  $H_2SO_4$  u. Versetzen mit Cu-Acetat scheidet sich das *Cu-Salz des p-Tolylhydroxyfurazans* ab, während das *3-Tolyl-5-oxylfuro(ab) diazol* (I) in Lsg. bleibt. Beim Zersetzen des Cu-Salzes mit verd.  $H_2SO_4$  Prismen vom F.  $192-193^\circ$ .

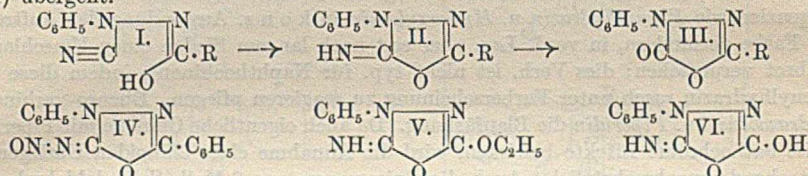
*p*-Tolyldihydroxyfuran,  $C_9H_8N_2O_2$  (II), ist auch in k. A. u. Eg. l. Aus den Filtraten des Cu-Salzes 3-Toly-5-oxyfuro(*ab*)<sub>1</sub>diazol, Plättchen vom F. 220°. — Triacetylderiv. der  $\beta$ -Form,  $C_{15}H_{16}O_6N_2$ . Aus dem Oxim der  $\beta$ -Form, Essigsäureanhydrid u. geschmolzenem Na-Acetat. Aus A. Krystalle vom F. 122—123°. Verseifung mit 15%<sub>ig</sub>. NaOH. Aus dem Ä.-Extrakt der verd. Lsg. Tolunitril. Beim Ansäuern der alkal. Lsg. mit Essigsäure Nd. von 3-Toly-5-oxyfuro(*ab*)<sub>1</sub>diazol (I), rein aus W., F. 220°. Aus der Mutterlauge mit Na-Acetat u. Cu-Acetat Nd., der, mit 20%<sub>ig</sub>.  $H_2SO_4$  zersetzt, ein Gemisch des Oxims der *p*-Methylbenzoylformhydroxamsäure u. des Cu-Salzes einer noch nicht identifizierten Substanz ergibt. (Gazz. chim. Ital. 56. 567—73. 1926. Sassari, Univ.)

BENCKISER.

G. Pellizzari, Einwirkung der Halogenverbindungen auf Phenylhydrazin. X. Mitt. Derivate des Diazols. (IX. vgl. Gazz. chim. Ital. 54. 451; C. 1924. II. 1201.) Die Einw. von Säurechloriden auf  $\alpha$ -Cyanphenylhydrazid führt zu Derivv. des Diazols. Die Bldg. des Diazolkerns geht in zwei Phasen vor sich: Zunächst entsteht unter Abspaltung von HCl ein Acylderiv. des  $\alpha$ -Cyanphenylhydrazids entsprechend der Gleichung:



Dieses lagert sich in seiner tautomeren Form (I) unter Ringschlußbldg. zu einem Imidodiazolderiv. um (II), das durch Hydrolyse in das entsprechende Diazolonderiv. (III) übergeht.



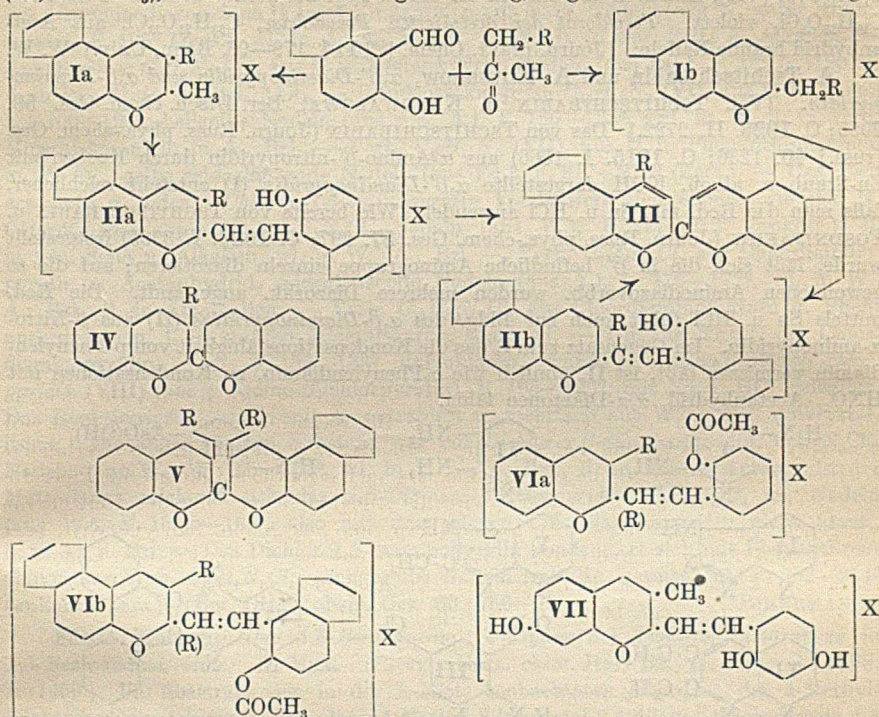
Versuche: 2-Imido-3,5-diphenyl-[oxdiazol-1,3,4-dihydrid-2,3],  $C_{14}H_{11}ON_3$ , durch Einw. von  $C_6H_5COCl$  auf rohes  $\alpha$ -Cyanphenylhydrazid in benzol. Lsg. Nach 6—7 std. Erwärmen scheidet sich das Hydrochlorid des Diphenylimidodiazolderiv. in rotgelben Krystallen ab, das mit  $NH_3$  in die freie Base übergeführt wird; aus A. dünne, weiße Nadeln, F. 124°. — Benzoylderiv.,  $C_{21}H_{15}O_2N_3$ , aus A. farblose Blättchen, F. 165°. — Acetylverb. F. 111°. — Die freie Base gibt mit Nitrit in verd. salzsaurer Lsg. eine Nitrosoverb. (IV.), Nadeln, die bei 80° explodieren; in k. A. erfolgt unter  $N_2$ -Abspaltung Bldg. des entsprechenden Diazolonderiv. Dieses, das 3,5-Diphenyl-2-oxo-[oxdiazol-1,3,4-dihydrid-2,3],  $C_{14}H_{10}O_2N_2$ , aus A. weiße, glänzende Nadeln, F. 113°, wurde bereits von FREUND u. GOLDSMITH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2461 [1888]) u. RUPE u. LABBARD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 233 [1900]) auf anderem Wege erhalten. — 2-Imido-5-methyl-3-phenyl-[oxdiazol-1,3,4-dihydrid-2,3],  $C_9H_9ON_3$ , F. des Hydrochlorids, das aus  $\alpha$ -Cyanphenylhydrazid u.  $CH_3COCl$  in Bzl. entsteht, 190° unter Zers. — Pikrat, gelbe Nadeln, F. 174°. Die Base selbst ist eine ölige Fl., die sich im Laufe eines Jahres in eine feste M. umwandelt, aus A. glänzende Nadeln, F. 215°, wahrscheinlich ein Polymerisationsprod. Die ölige, freie Base unterscheidet sich von einer Verb. vom F. 112°, der FREUND u. KUH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2838 [1890]) die gleiche Konst. zuschreiben, durch ihre Beständigkeit in salzsaurer Lsg. u. an der Luft. Sie gibt erst bei längerem Kochen unter  $NH_3$ -Verlust das entsprechende Phenylmethyldiazolonderiv. vom F. 93—94°, ident. mit der von FREUND u. GOLDSMITH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1244 [1888]; 23. 2838 [1890]) durch Einw. von Phosgen auf Acetylphenylhydrazid erhaltenen Verb. — 2-Imido-3-phenyl-5-äthoxy-[oxdiazol-1,3,4-dihydrid-2,3],  $C_{10}H_{11}O_2N_3$  (V.), aus  $\alpha$ -Cyanphenylhydrazid u. Chlorkohlensäureester; die benzol. Lsg. wird nach längerem Stehen in der Kälte mit 1%<sub>ig</sub>.

NaOH ausgeschüttelt u. aus der alkal. Lsg. die Verb. mit Eg. ausgefällt; aus  $\text{CCl}_4$  weiße Nadeln, F. 75°; besitzt amphoterer Charakter. — 2-Imido-3-phenyl-5-oxo-[oxdiazol-1,3,4-dihydrid-2,3],  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$ , aus vorigem durch Erhitzen der alkal. Lsg. Auch direkt aus  $\alpha$ -Cyanphenylhydrazid u. Chlorkohlensäureester durch Kochen der benzol. Lsg. Aus A. glänzende Blättchen, Zers. bei 262—263°. Verliert beim Erhitzen der wss. alkal. Lsg. langsam  $\text{NH}_3$  u. geht in das entsprechende Diazolonderiv. über, das jedoch, wohl infolge weitergehender Zers., nicht rein darstellbar ist. (Gazz. chim. Ital. 56. 695—700. 1926. Florenz, Univ.) SIEBERT.

W. Diltney, C. Berres, E. Hölterhoff und H. Wübken, *Beitrag zur Kenntnis der Spiro-di-benzopyrane. Heteropolare Kohlenstoffverbindungen*. IV. (III. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 59. 1856; C. 1926. II. 2063.) Für die Tatsache, daß die farblosen Spirodipyrane der Naphthalinreihe (III) beim Erhitzen in fester Form oder in Lsg. tief violettblau werden, sind 3 verschiedene Ursachen möglich. I. Radikaldissoziation unter Aufspaltung eines Ringes u. Bldg. eines Radikals mit  $\text{C}^{\text{III}}$  u.  $\text{O}^{\text{I}}$ . II. Einseitige Umlagerung in ein o-chinoides System (vgl. LOEWENBEIN u. KATZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59. 1377; C. 1926. II. 1041). III. Ionoide Dissoziation in dem Sinne, daß durch Auftreten eines elektr. Gegensatzes zwischen C u. O ein intramolekularer Salz Zustand mit einem heteropolaren ortig einfach ungesätt. C- u. O-Atom entsteht. — I. wird ausgeschlossen, weil die Farbe einer Lsg. in Chlorbzl. beim Sieden im  $\text{O}_2$ - oder  $\text{H}_2$ -Strom unverändert bleibt. II. wird unter anderem schon dadurch unwahrscheinlich, daß die Blaufärbung nur in der Hitze beständig ist. Ferner zeigt sich, daß typ. Ketonreagenzien wie Phenylhydrazin u. Hydroxylamin in konz. Anwendung das Auftreten der Farbe verhindern, in verd. Lsg. aber erst nach langem Sieden einen Umschlag in Gelbrot verursachen; dies Verh. ist nicht typ. für Naphthochinone, indem diese mit Phenylhydrazin rasch unter Farberscheinung zu reagieren pflegen. Ebenso verhindert Hydrazobenzol u. Piperidin die Blaufärbung. Da auch eigentliche Chinone mit Piperidin meist bathochrome Effekte bewirken, wird die Annahme einer chinoiden Umlagerung weitgehend unwahrscheinlich. Auch die Spiropyrane aus 2 Moll. Salicylaldehyd oder aus je 1 Mol. Salicylaldehyd u.  $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -aldehyd zeigen beim Erhitzen keine Verfärbung. — Die plausibelste Erklärung bleibt die Annahme einer elektrolyt. Dissoziation, die durch höhere Temp. begünstigt wird, in der Kälte aber in den nichtionoiden Zustand zurückgeht. — Zur Darst. der Spiropyrane werden entsprechende Aldehyde mit Aceton u. seinen Derivv. kondensiert; das primär auftretende  $\alpha$ -Methylbenzopyryliumsalz (Ia oder b) reagiert mit einem 2. Mol. Aldehyd unter Bldg. des entsprechenden o-Oxystyrylbenzopyryliumsalzes (IIa oder b), jedoch läßt sich die Salzstufe I nur schwierig isolieren. Als Kondensationsmittel wird HCl in A.- oder Eg.-Lsg. oder andere saure Kondensationsmittel verwendet, wobei HCl in A. die Bldg. der Dialdehydsalze begünstigt. Mit HCl erhält man ein Chlorid mit 2 Cl-Atomen, das jedoch kein Dichlorid eines Dibenzalacetonderiv. ist, wie sich daraus ergibt, daß die Perchlorate nur 1 Säureäquivalent enthalten; ferner spricht auch die Acetylierung für eine Formulierung nach Ia oder b.

Versuche. Salicylaldehyd u. Methyläthylketon, salzsaures Salz, Einleiten von HCl in eine alkoh. Lsg. der Komponenten, rote Krystalle mit Messingglanz, F. 172°. Daraus mit  $\text{NH}_3$ : 3-Methylspirodibenzopyran,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (IV, R =  $\text{CH}_3$ ), aus Methylalkohol, F. 80°. Perchlorat,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Cl}$ , dunkelrote Krystalle, F. 257—258° (Zers.). Perchlorat der acetylierten Pseudobase,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{Cl}$  (VIa, R =  $\text{CH}_3$ ), Sd. das Perchlorats mit Acetanhydrid, braunrote Krystalle. —  $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -aldehyd u. Aceton, salzsaures Salz,  $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{HCl}$ , Einleiten von HCl in eine alkoh. Lsg. von 2 Moll. Aldehyd u. 1 Mol. Aceton, violettblaue Krystalle mit grünem Metallglanz, gibt an der Luft HCl ab. Daraus nach mehrwöchigem Stehen über  $\text{CaO}$ : Neutrales Chlorid,  $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl}$  (IIa oder b). Spirodinaphthopyran,  $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (III, R = H), aus dem salzsauren Salz u.  $\text{NH}_3$ , aus Bzl. oder Pyridin, F. 257°; l. in nicht sauren Lösungsm. wie Bzl., A., Cl- u. Br-

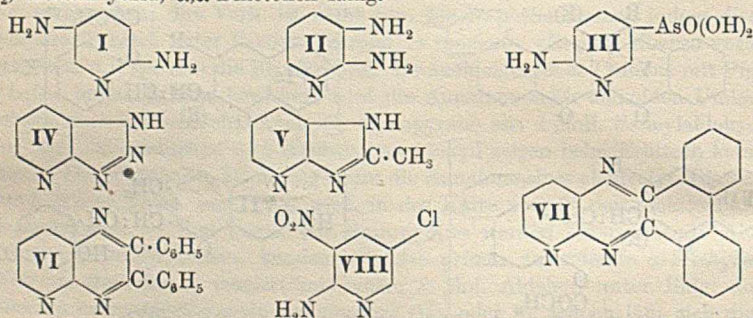
Bzl. usw. in der Hitze mit blauer Farbe, die beim Abkühlen verschwindet u. durch  $H_2$  oder  $O_2$  nicht beeinflusst wird; die h. blaue Lsg. in Eg. wird durch Zn entfärbt; K oder Hydrazobenzol verändern die Farbe; Piperidin löst gelb, fl.  $SO_2$  blau. —  $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -aldehyd u. Methyläthylketon, salzsaures Salz,  $C_{26}H_{19}O_2Cl, 1/2 HCl$  (IIa oder b,  $R = CH_3$ ), schmutzig grünliche Krystalle; daraus mit  $NH_3$ : 3-Methylspirodinaphthopyran,  $C_{26}H_{18}O_2$  (III,  $R = CH_3$ ), F. 203° unter vorheriger Bläuung, zeigt ähnliche Farberscheinungen



wie das Acetonderiv. Perchlorat,  $C_{26}H_{19}O_6Cl$ , F. 268° (Zers.). Acetyliertes Perchlorat,  $C_{28}H_{21}O_7Cl$ , violettbraune Nadeln, F. 246—248°. Gelbes Perchlorat aus  $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -aldehyd u. Methyläthylketon,  $C_{15}H_{13}O_5Cl$  (Ia oder b,  $R = CH_3$ ), Versetzen von 5 g Aldehyd in 75 ccm Keton mit 50 ccm konz.  $H_2SO_4$  unter Kühlung, darauf nach 1 Stde. mit 5 ccm 70%ig.  $HClO_4$  u. unter Abkühlen mit dem 3-fachen Vol. W., aus Eg. oder A. gelbe Nadeln, F. 229°; gibt bei der Oxydation Nadeln, aus Lg., F. 114°. — 3-Methylspirobenzonaphthopyran,  $C_{22}H_{16}O_2$  (V,  $R = CH_3$ ), Kondensation von je 1 Mol. des gelben Perchlorats mit Salicylaldehyd in Ggw. von  $HCl$ -Gas, aus A. gelbstichige Nadeln, F. 174°. Perchlorat,  $C_{22}H_{17}O_6Cl$ , aus Eg. violettrote, grünlich glänzende Nadeln, F. 290° (Zers.). — 3-Phenylspirodinaphthopyran,  $C_{31}H_{20}O_2$  (III,  $R = C_6H_5$ ), Kondensation von 2 Moll.  $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -aldehyd mit 1 Mol. Phenylacetone in Ggw. von  $HCl$ , Zers. mit  $NH_3$  oder  $NaOH$ , aus Bzl. Nadeln, F. 242°, zeigt ähnliche Faränderungen wie das Acetonderiv. Das schmutzig grüne saure salzsaure Salz wird bei obiger Kondensation erhalten; es verliert  $HCl$  u. liefert das violettblaue einsäurige Salz,  $C_{31}H_{21}O_2Cl$ . Perchlorat,  $C_{31}H_{20}O_2, HClO_4$  (IIa oder b,  $R = C_6H_5$ ), aus Eg. u. Nitromethan grüne Krystalle, F. 256°. Acetyliertes Perchlorat,  $C_{23}H_{24}O_7Cl$  (VIb,  $R = C_6H_5$ ), Nadeln, F. 195°. Gelbes Perchlorat aus 1 Mol. Aldehyd u. 1 Mol. Phenylacetone in Ggw. von Eg.- $HCl$ , F. 225—226°; wird zu einem in Nadeln krystallisierenden Körper, aus A.,

F. 144°, oxydiert. — 3-Phenylspironaphthobenzopyran,  $C_{27}H_{18}O_2$  (V,  $R = C_6H_5$ ); versetzt man vorstehendes Perchlorat, F. 224—225°, in A. mit Salicylaldehyd, so erhält man das violette *salzsaure Salz*, das mit  $NH_3$  in die Base übergeführt wird; aus Lg. warzenförmige Krystalle, F. 147—148°. *Perchlorat*,  $C_{27}H_{19}O_6Cl$ , violette, grünlänzende Krystalle, F. 238—240°. — *Resorcyaldehyd u. Methyläthylketon*,  $C_{18}H_{15}O_4Cl$  (VII), Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. der Komponenten. *Perchlorat*,  $C_{18}H_{15}O_8Cl$ , violett. *Perchlorat der acetylierten Pseudobase*,  $C_{24}H_{21}O_{11}Cl$ , aus Acetanhydrid braune Nadeln. (Journ. prakt. Chem. [2] 114. 179—98. Bonn, Univ.) W. W.

**A. Tschitschibabin und A. Kirssanow**,  $\alpha, \beta'$ -Diaminopyridin und  $\alpha, \beta$ -Diaminopyridin. (Vgl. TSCHITSCHIBABIN u. KONOWALOWA, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59. 2055; C. 1926. II. 2722.) Das von TSCHITSCHIBABIN (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 46. 1236; C. 1915. I. 1066) aus  $\alpha$ -Amino- $\beta'$ -nitropyridin durch Kochen mit Zn-Staub u. alkoh. KOH dargestellte  $\alpha, \beta'$ -Diaminopyridin (I) entsteht reichlicher, falls man die Red. mit Sn u. HCl anwendet. Wie bereits von TSCHITSCHIBABIN u. POSDNIJAKOW (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 57. 297; C. 1926. I. 3335) festgestellt wurde, läßt sich die in  $\beta'$  befindliche Aminogruppe einzeln diazotieren; auf die so gewonnenen Aminodiazoverbb. wurden mehrere Diazorkk. angewandt. Die Red. mittels Sn u. HCl führt auch zur Bldg. des  $\alpha, \beta$ -Diaminopyridins (II) aus  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -aminopyridin. Im Gegensatz zum I, das die Kondensationsfähigkeit von p-Phenylendiamin vermissen läßt, ist II, ähnlich wie o-Phenylendiamin, zu Kondensationen mit  $HNO_2$ , Acetanhydrid,  $\alpha, \alpha$ -Diketonen fähig.

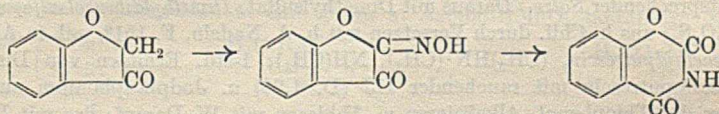


**Versuche.** I, aus 112 g  $\alpha$ -Amino- $\beta'$ -nitropyridin mit 11 HCl (D. 1,19), 11 W. u. 381 g Sn erst bei 30°, schließlich beim Kochen; rascher in Ggw. von  $PtCl_4$ . Das ausfallende *Chlorostannit* (253 g),  $C_5H_7N_3 \cdot H_2SnCl_4$ , schwach gelbliche Blättchen (aus 20%ig. HCl), Zersetzungsbeginn bei 190°, F. 208°, wl. in A. u. konz. HCl, l. in W. zu 27%, wird durch  $H_2S$  zers. unter Bldg. des *Chlorhydrats* von I,  $C_5H_7N_3 \cdot 2 HCl$ , Blättchen oder Nadeln (aus W. durch A.), ll. in W., swl. oder unl. in organ. Medien. Wss. Lsg. wird auf Zusatz von  $FeCl_3$  scharlachrot. — *Diacetyl- $\alpha, \beta'$ -diaminopyridin*,  $C_9H_{11}O_2N_3$ , aus 4,5 g I u. 20 ccm Acetanhydrid, kleine Octaeder (aus W.), F. 289 bis 290° (unkorr.), wl. in h. W. u. h. A., sonst swl. —  *$\alpha$ -Amino- $\beta'$ -chloropyridin*, aus dem monodiazotierten I u.  $Cu_2Cl_2$  in W.; Tafeln (aus Bzl.), F. 134—135°, ist mit dem 5-Chlor-2-aminopyridin vom D. R. P. 400 191 (C. 1925. I. 303) ident. —  *$\alpha$ -Amino- $\beta'$ -jodopyridin*, aus dem monodiazotierten I u. KJ, Reinigung durch Dest. mit Wasserdampf u. Krystallisation aus Bzl., Platten, F. 128,5° (vgl. MAGIDSON u. MENSCHIKOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58. 113; C. 1925. I. 1204). — [ *$\alpha$ -Amino- $\beta'$ -pyridyl*]-arsinsäure (III), aus dem monodiazotierten I u. alkal.  $Na_3AsO_3$ -Lsg. als *Dinatrium-salz*,  $C_5H_5N_2AsO_3Na_2 + 6 H_2O$ , Blättchen (aus wss. A.), ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. u. Bzl., erhalten. Die freie Säure,  $C_5H_7N_2AsO_3$ , Prismen (aus W.), F. (beim raschen Erwärmen) 137—140°, liefert mit  $Cu^{++}$  blaue, mit  $Fe^{+++}$  braune Ndd.; *Ag-Salz*,  $C_5H_6N_2 \cdot AsO_3Ag$ , zentimeterlange Nadeln, wl. in W. — II, aus 7,5 g  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -nitropyridin,

25,7 g Sn u. 100 ccm HCl (D. 1,19) beim Kochen; zum Schluß setzt man noch 50 ccm HCl zu u. kocht bis zum Auflösen von Sn. Das Reaktionsprod. besteht aus 3 g II u. 1,5 g chlorhaltigem Prod. [ $\alpha'$ - oder  $\gamma$ -Chlor- $\alpha,\beta$ -diaminopyridin, Nadeln (aus W.), F. 132—133°, von welchem II dank seiner Löslichkeit in W. getrennt werden kann, II,  $C_5H_7N_3$ , seideglänzende Nadeln (aus Bzl.), F. 112—113°, ll. in W., A., h. Bzl. sublimiert leicht unter vermindertem Druck. — 2,3-Aziminopyridin (IV),  $C_5H_4N_4$ , aus dem monodiazotierten II beim Eindampfen mit NaCl, Nadeln (aus W. unter Kohlezusatz), F. 195° (Zers.), wl. in A., Ä., Bzl., l. in W., ll. in wss. Soda u. Alkalien. — Anhydrobase  $C_7H_7N_3$  (V), aus II u. Acetanhydrid, Nadeln (aus Bzl.), F. 189,5—190,5°, ll. in W., wl. in Ä., Bzl.,  $CCl_4$ . — Kondensationsprod.  $C_{19}H_{13}N_3$  (VI), aus II u. Benzil bei 100—120°, hellgelbe Nadeln (aus wss. A.), F. 136—138°, swl. in W., l. in verd. Mineralsäuren, ll. in A., Bzl. — Verb.  $C_{19}H_{11}N_3$  (VII), aus II u. Phenanthrenchinon in sd. Eg., gelbe seideglänzende Nadeln (aus Eg.), F. 217—218° (Zers.). — Das oben erwähnte  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Chlor- $\alpha,\beta$ -diaminopyridin kondensiert sich ebenso wie das II. Chlor-2,3-aziminopyridin,  $C_5H_3N_4Cl$ , Nadeln (aus W.), F. 211—212° (unkorr.), ll. in wss. Soda u. Alkalien, wl. in W., A., Bzl. — Verb.  $C_7H_6N_3Cl$ , aus Chlordiaminopyridin u. Acetanhydrid, seideglänzende Nadeln (aus A.), F. 176—177°, wl. in W., A., Bzl., ll. in Ätzalkalien. — Verb.  $C_{19}H_{10}N_3Cl$ , aus Chlordiaminopyridin u. Phenanthrenchinon, l. in starken Mineralsäuren, sonst wl. — Um die Konst. des Chlordiaminopyridins vom F. 132—133° aufzuklären, wurde  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -nitro- $\beta'$ -chlorpyridin (VIII) (aus  $\alpha$ -Amino- $\beta'$ -chlorpyridin), F. 195—196°, mit Sn u. HCl reduziert. Das Reaktionsprod. wurde mit Ä. extrahiert u. mehrfach aus W. u. Bzl. umkristallisiert. Die abgeschiedene Substanz war ein Dichlor- $\alpha,\beta$ -diaminopyridin,  $C_5H_5N_3Cl_2$ , Nadeln (aus W.), F. 165—166°, wl. in k. W., h. Bzl., ll. in Mineralsäuren. In der Mutterlauge reicherte sich das  $\alpha,\beta$ -Diamino- $\beta'$ -chlorpyridin,  $C_5H_6N_3Cl$ , an, Nadeln (aus W.), F. 164,5—165°, also mit dem obigen Chlordiaminopyridin nicht ident., ll. in A., h. Bzl. — Das Dichlor- $\alpha,\beta$ -diaminopyridin kondensiert sich mit Phenanthrenchinon zur Verb.  $C_{19}H_9N_3Cl_2$ , orangegelbe Nadeln (mit Eg. gewaschen), F. 252—254° (unkorr., Zers.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 766—76.)

BIKERMAN.

**Ef시오 Mamelì, Über 1,3-Benzoxazine. Übergang der Isonitrosocumarone in 1,3-Benzoxazinderivate.** II. Mitt. (I. vgl. Gazz. chim. Ital. 52. II. 184; C. 1923. I. 1456.) Vf. überträgt den in der I. Mitt. beobachteten Übergang des 4-Methyl-7-isopropylcumarans-3 in das 5-Methyl-8-isopropyl-2,4-diketobenzoisooxazin-1,3 durch BECKMANNsche Umlagerung des 4-Methyl-7-isopropyl-2-isonitrosocumarans-3 auf das Cumaranon-3 u. dessen 7-, 6- u. 5-Methylderiv.



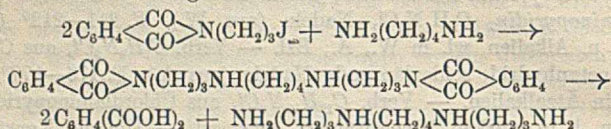
Die Darst. der verschiedenen Cumarone wird auf zwei Wegen ausgeführt u. deren Ausbeute verglichen: Ausgehend von den entsprechenden Phenolen, die mit Chlor-essigsäure in die Phenoxyessigsäuren u. deren Chloride übergeführt werden, die mit  $AlCl_3$  den Ringschluß zu den Cumaranonem ergeben; bessere Ausbeuten liefert die Einw. von  $AlCl_3$  auf die entsprechenden Chloracetylphenole u. die Herbeiführung des Ringschlusses durch Behandeln der entstandenen Oxychloracetophenone mit Na-Acetat. Die durch Einw. von  $NaNO_2$  in Eg.-Lsg. auf die Cumarane erhältlichen Isonitrosoverb. sind mit Ausnahme des 2-Isonitroso-7-methylcumarans bereits bekannt. Die Überführung in die Diketobenzoisooxazine erfolgt mit geringen Modifikationen nach der in der I. Mitt. beschriebenen Methode durch Einw. von  $PCl_5$ .

**Versuche.** 2-Isonitroso-7-methylcumaranon,  $C_9H_9O_3N$ , aus Bzl. goldgelbe Würfel, aus Ä. rote Prismen, F. 194° unter Zers. — 2,4-Diketobenzoisooxazin-1,3,

$C_8H_5O_3N$ , F. 227°. — 8-Methyl-2,4-diketobenzoisooxazin-1,3,  $C_9H_7O_3N$ , aus A. gelbe Flocken, F. 207°. In wss. Lsg. mit  $FeCl_3$  beim Erwärmen orangefelbe Färbung. Hydrolyse führt zum Amid der o-Kresotinsäure, F. 112°. — K-Salz, weißes, kristallines Pulver; wird beim Erhitzen braun, ohne zu schmelzen. — Ag-Salz, weißes Pulver, unl. in W. — 7-Methyl-2,4-diketobenzoisooxazin,  $C_9H_7O_3N$ , aus W. u. A. gelbe Krystalle, F. 232°. — In seinen Eigg. analog seinem Isomeren, gibt bei der Hydrolyse m-Kresotinsäureamid, F. 182°. — K-Salz, weißes, unsmelzbares Pulver. — Ag-Salz, weißes, unl. Pulver. — 6-Methyl-2,4-diketobenzoisooxazin-1,3,  $C_9H_7O_3N$ , aus A. Nadeln, F. 233°; Hydrolyse führt zu p-Kresotinsäureamid, F. 178°. (Gazz. chim. Ital. 56. 759—72. 1926. Parma, Pharmazent. Inst. d. Univ.)

SIEBERT.

F. Wrede, H. Fanselow und E. Strack, Zur Kenntnis des Spermins. VI. (V. vgl. S. 416.) Während die Einw. von Brompropylphthalimid auf Putrescin zu einem kristallisierten Prod. vom F. 173° führt, läßt sich mit Hilfe des Jodpropylphthalimids nach der Gleichung:



die Synthese des Spermins verwirklichen, das als Phosphat u. m-Nitrobenzoylderiv. charakterisiert wird. Verwendet man N,N'-Dimethylputrescin — dargestellt aus dem Benzolsulfoderiv. des Putrescins durch Methylierung u. folgende Red. —, so wird in glatter Rk. Dimethylspermin erhalten, das bei der Behandlung mit  $CH_3J$  Dekamethylsperminjodhydrat, dieses mit  $AgCl$  das Dekamethylsperminchlorhydrat,  $(CH_3)_3NCl \cdot (CH_2)_3 \cdot NCl(CH_3)_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot NCl(CH_3)_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot NCl(CH_3)_3$  liefert.

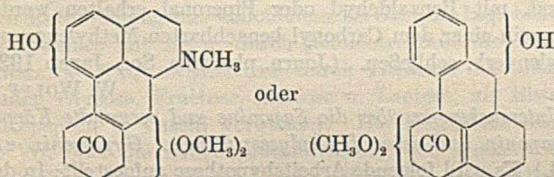
Versuche. Spermin. 10-std. Erhitzen von 1 g Putrescin mit 3 g Jodpropylphthalimid im Rohr auf 100°, Kochen mit 40 ccm 15%ig. KOH bis zur Lsg. des Öles, nach dem Abkühlen u. Versetzen mit konz. HCl Einleiten von HCl-Gas bis zur Sättigung, 3-std. Erhitzen im Rohr auf 100°, Entfernen der Phthalsäure u. Konzentrieren im Vakuum; der Rückstand wird in W. gel., die Lsg. mit  $NH_3$  alkalisiert u. mit Phosphorsäure auf pH 7,0 gebracht, dann  $\frac{1}{3}$  Volum A. zugesetzt u. nach 24 Stdn. das abgeschiedene Sperminphosphat aus W. umkristallisiert; F. 224—228°. Daraus: m-Nitrobenzoylderiv.,  $C_{10}H_{22}N_4(C_6H_4NO_3)_4$ , F. 172°. — Dibenzolsulfoputrescin,  $C_{16}H_{26}N_2O_4S_2 = (C_6H_5SO_2)NH \cdot (CH_2)_4 \cdot NH(C_6H_5SO_2)$ ; Schütteln einer Lsg. von Putrescin in 10%ig. NaOH mit Benzolsulfochlorid, Ansäuern; aus 80%ig. A., F. 131°, l. in Laugen unter Bldg. entsprechender Salze. Daraus mit Dimethylsulfat: Dimethyltribenzolsulfoputrescin,  $C_{18}H_{24}N_2O_4S_2$ ; aus h. Chlf. durch Versetzen mit h. A. Nadeln, F. 151°, unl. in Alkalien. N,N'-Dimethylputrescin,  $(CH_3)HN \cdot (CH_2)_4 \cdot NH(CH_3)$ ; 1-std. Erhitzen von Dimethyldibenzolsulfoputrescin mit rauchender HJ (D. 1,96) u. Jodphosphonium auf 100°, Entfernen des Thiophenol, Alkalisieren u. Abblasen mit W.-Dampf; das mit HCl angesäuerte Destillat liefert das Chlorhydrat; Kp. der freien Base 168°. Chloraurat swl. in W. Chloroplatinat,  $C_6H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ , orangefarbige Nadeln, Zers.-F. 242°. — m-Nitrobenzoyl-N,N'-dimethylputrescin,  $C_{20}H_{22}O_6N_4$ ; Schütteln einer Lsg. der Base in 10%ig. NaOH mit m-Nitrobenzoylchlorid; aus verd. Methylalkohol, F. 118°. — Dimethylspermin,  $NH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot N(CH_3) \cdot (CH_2)_4 \cdot N(CH_3) \cdot (CH_2)_2 \cdot NH_2$ ; Erhitzen von Brompropylphthalimid mit Dimethylputrescin im Rohr, Lösen in NaOH, Abblasen des überschüssigen Dimethylputrescins mit Dampf, Sättigen mit HCl, 3-std. Erhitzen im Rohr, Entfernen der Phthalsäure, Versetzen mit  $H_2SO_4$  bis zu einem Gehalt von 5%, Fällen als Phosphorwolframat, Umsetzen mit  $Ba(OH)_2$ . Chloraurat,  $C_{12}H_{30}N_4(HAuCl_4)_4$ , F. 200°, Zers. bei 205°. — Dekamethylsperminchloraurat,  $C_{20}H_{50}N_4(AuCl_4)_4$ ; Eintropfen von  $CH_3J$  in eine Lsg. von Dimethylspermin u. 4%ig. methylalkoh. KOH bei 40° innerhalb 6 Stdn., weiteres 1-std. Erwärmen auf 40%; nach Entfernung des  $CH_3OH$  u. des  $CH_3J$  wird die Lsg.



des Dekamethylsperminjodhydrats mit AgCl umgesetzt u. mit  $HgCl_2$ -Lsg. das  $HgCl_2$ -Doppelsalz des Dekamethylsperminchlorhydrates gefällt, das mit  $H_2S$  zerlegt u. mit  $AuCl_3$  versetzt obiges Chloraurat, Zers. bei ca. 278°, liefert. — Dekamethylsperminchloroplatinat,  $C_{20}H_{50}N_4(PtCl_6)_2$ , aus dem Chlorhydrat u.  $PtCl_4$ , Zers. bei ca. 280°. (Ztschr. physiol. Chem. 163. 219—28. Greifswald, Univ.) W. WOLFF.

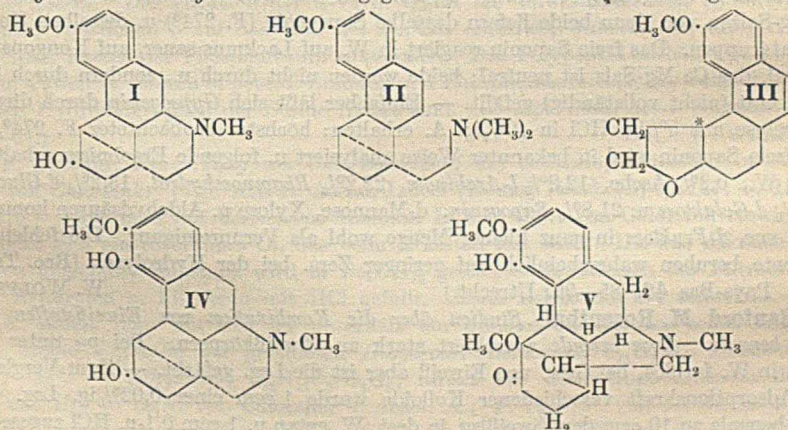
**E. Ochiai**, Über die Konstitution des Sinomenins. II. Mitt.: Über Sinomenin und Diversin. (I. vgl. KONDO, OCHIAI u. NAKAJMA, Journ. pharmac. Soc. Japan 1923. Nr. 497; C. 1923. III. 1167.) Benzoylsinomenin besitzt die Jodzahl 53,89, die einer Doppelbindung entspricht, das Sinomenin eine Jodzahl 143,9. — Hydrosinomenin,  $C_{19}H_{25}NO_4$ ; Red. des Sinomenins mit  $H_2$  in Ggw. von kolloidem Pt; weiße Nadeln, F. 199°,  $[\alpha]_D = +170,5^\circ$ . — Monobromsinomenine,  $C_{19}H_{22}NO_4Br$ ; Einw. von Br auf Sinomeninhydrochlorid in Eg.; F. 205° bzw. 138°. — Oxim des Sinomenins, F. 254°; Semicarbazon, F. 264°. — Semicarbazon des Hydrosinomenins, F. 207°. — Beim Erhitzen von Sinomenin mit

Benzoessäureanhydrid u. Na-Acetat auf 150—160° (6 Stdn.) erhält man Prismen,  $C_{25}H_{22}O_5$ , F. 206°, opt. inakt., unl. in Säuren u. Alkalien. Bei der Einw. von Chlorkohlen-



säureäthylester entsteht eine amorphe Substanz,  $C_{25}H_{32}NO_8Cl$ . Zn-Staubdest. des Sinomenins führt zum Phenanthren, F. 99°. — Dem Sinomenin werden nebenstehende Konst.-Formeln zuerteilt. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1924. Nr. 503. 3—4.) W. WOLFF.

**E. Ochiai**, Über die Konstitution des Sinomenins. III. IX. Mitt. über die Alkaloide von Sinomenium und Cocculusarten von H. Kondo. (II. vgl. vorst. Ref.) Sinomenin u. Dihydrosinomenin liefern beim Behandeln mit Na-Amalgam u. konz. HCl Desoxytetrahydrosinomenin,  $C_{18}H_{25}NO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , F. 150—151°,  $[\alpha]_D^{21} = +48,2^\circ$  (Jodhydrat, F. 250—251°), dessen Struktur I aus der Tatsache, daß es der opt. Antipode des von SPEYER u. SIEBERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 54. 1919; C. 1921. III. 548) dargestellten Dihydrothebakodins,  $C_{18}H_{25}NO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , F. 150—151°,  $[\alpha]_D^{24} = -47,22^\circ$  (Jodhydrat, F. 250—251°) ist, gefolgert wird; beim Zusammenbringen der beiden Basen entsteht die Razemverb., F. 132°. — Desoxytetrahydrosinomeninjodmethylat, Nadeln, Zers. bei 265°, gibt beim Sd. mit 50%ig. KOH eine Des-N-methylbase (II), F. 140°,  $[\alpha]_D^{21} = -41,59^\circ$ ; bei gleicher Behandlung spaltet sich Des-N-methyl-desoxytetrahydrosinomeninjodmethylat in Trimethylamin u. eine gegen k. Aceton-KMnO<sub>4</sub> beständige Substanz



$C_{17}H_{20}O_2$  (III), die kein Acetylderiv. oder Phenylurethan liefert. — Bei der Red. von Dihydrosinomenin mit Na-Amalgam entsteht *Desmethoxydihydrosinomeninol*,  $C_{15}H_{25}NO_3$  (IV), amorphes Pulver, F. 95—105°,  $[\alpha]_D^{20} = +32,02^\circ$ , ll. in Aceton u. Ä.; sein *Jodmethylat*, Prismen, Zers.-F. 268—270°,  $[\alpha]_D^{20} = -24,25^\circ$ , ist der opt. Antipode des *Dihydrothebainoljodmethylats*, Prismen, Zers.-F. 270°,  $[\alpha]_D^{20} = +23,9^\circ$ ; *Razenverb.*, Prismen, Zers.-F. 270—272°. Sinomenin selbst wird durch Na-Amalgam zu einem Isomeren des Desmethoxydihydrosinomeninols reduziert, das *Desmethoxydihydroisoinomeninol* genannt wird, F. 180°,  $[\alpha]_D^{27} = -11,24^\circ$ , wl. in Aceton, unl. in Ä.; *Jodmethylat*, amorphe M., Zers.-F. 250°. — Die Tatsache der leichten Abspaltbarkeit des 2. Methoxyls vom Sinomeninmol. durch Red. spricht für seine Stellung am 5. C-Atom des Phenanthrenkernes, während die Bldg. von Monobromsinomenin u. der positive Ausfall der Diazork. die 4-Stellung der OH-Gruppe sehr wahrscheinlich macht. — Auf Grund obiger Tatsachen wird dem *Sinomenin* die Konst. V zuerteilt; obwohl bisher kein Kondensationsprod. mit Benzaldehyd oder Piperonal erhalten worden ist, so läßt sich das Vorhandensein einer dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe aus der Bldg. einer Oxymethylenverb. schließen. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1926. No. 538. 99—104.)

W. WOLFF.

**A. W. van der Haar**, *Untersuchungen über die Saponine und verwandte Körper*. XVII. *Über das Gypsophilasaponin und seine Hydrolysespaltlinge*. *Gypsogenin und Saccharide*. (XVI. vgl. S. 1324.) Es wird folgende Arbeitshypothese aufgestellt: In den Pflanzen bildet sich primär als transitor. Körper freies Saponin, das dann in eine Ca-Mg-Verb. mit gleichen Zuckern aber verändertem amorphem Sapogenin, darauf in eine Art Polysaccharid übergeht, dessen Abbau zu Monosacchariden führt. — Die Zus.  $C_{28}H_{44}O_4$  des *Gypsogenins* konnte bestätigt werden, ebenso das Vorhandensein einer OH- u. einer CO-Gruppe sowie F. 274° (im ROTHSchen App.). Es wird eine systemat. Unters. der Saccharidspaltprodd. durchgeführt.

**Versuche.** *Saponin Merck* wird dialysiert, das restierende Saponin völlig hydrolysiert u. das erhaltene *Sapogenin* mehrfach gereinigt: F. 274°. — Getrockneter *alkoh. Extrakt Merck* wird mit PAe., Ä., Chlf. u. Essigester ausgezogen; die Hydrolyse führt wieder zum *Gypsogenin*, F. 274°. — Eine wss. Suspension des Extraktes wird gegen viel W. dialysiert u. aus der völlig ausdialysierten Saponinlsg. ein *rohes Saponin* (1,3% Asche) erhalten, aus dem durch Behandlung mit Methylalkohol 60% eines Saponins A ausgezogen werden, während der Rückstand Saponin B (3% Asche =  $Ca^{++} + Mg^{++}$ ) genannt wird. Saponin A wird mit k. Methylalkohol extrahiert u. der Rückstand mit B vereinigt; die methylalkoh. Lsg. liefert mit Ä. reines Saponin A mit einem Aschengehalt von 0,2%. Es kommen also freie Saponine neben ihren Ca- u. Mg-Salzen vor, denn beide liefern dasselbe Sapogenin (F. 274°) u. dieselben Kohlehydratgruppen. Das freie Saponin reagiert in W. auf Lackmus sauer, auf Kongopapier neutral, das Ca-Mg-Salz ist neutral; beide werden nicht durch n., sondern durch bas. Pb-Acetat (nicht vollständig) gefällt. — Einfacher läßt sich *Gypsogenin* durch direkte Hydrolyse mit 5%ig. HCl in 40%ig. A. erhalten; höchster beobachteter F. 274°. — Das freie Saponin wird in bekannter Weise analysiert u. folgende Ergebnisse erhalten: 7,2% W., 0,2% Asche, 12,2% *l-Arabinose*, 22,2% *Rhamnosehydrat*, 13,2% *d-Glucose*, 17,3% *d-Galaktose* u. 21,8% *Sapogenin*. *d-Mannose*, *Xylose* u. *Aldehydsäuren* kommen nicht vor, *d-Fruktose* in ganz kleiner Menge wohl als Verunreinigung. Die fehlenden Prozente beruhen wahrscheinlich auf geringer Zers. bei der Hydrolyse. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46. 85—96. Utrecht.)

W. WOLFF.

**Sanford M. Rosenthal**, *Studien über die Kombination von Eiweißstoffen mit Rose bengale*. *Rose bengale* adsorbiert stark an Eiweißkörpern. Bei pH unter 2,2 ist es in W. farblos, bei Ggw. von Eiweiß aber ist die Lsg. gefärbt. — Zum Vergleich der Adsorptionskraft verschiedener Kolloide wurde 1 ccm einer 0,02%ig. Lsg. von *Rose bengale* zu 10 ccm der Eiweißlsg. in dest. W. getan u. 1 ccm 0,1-n. HCl zugesetzt.

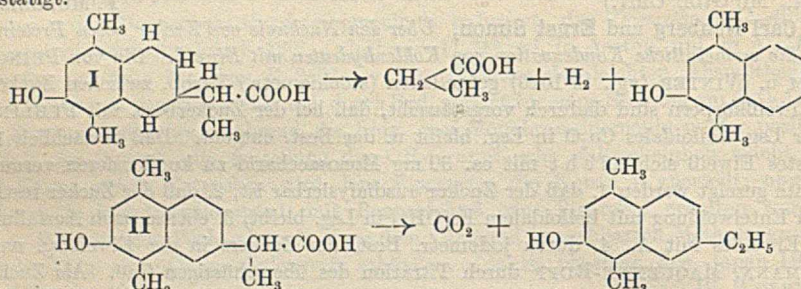
Es wurde colorimetr. verglichen mit derselben Farbstoffmenge in 11 cm W. — Beim Erhitzen der Eiweißlsg. fanden sich deutliche Unterschiede zwischen *Serumalbumin*, *Serumglobulin*, *Wittepepton*. — In Lsgg. von *Gelatine* wurde festgestellt, daß schon unter 0,001% in W. Molekularaggregate sich bilden u. diese darüber an Zahl schnell zunehmen. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 29. 521—32. 1926. Pharmakol. Dept., MC GILL Univ.) F. MÜLLER.

**Carl Neuberg und Ernst Simon**, *Über den Nachweis von Zucker neben Proteinen und die vermeintliche Kondensation von Kohlenhydraten mit Eiweiß*. Die von PRINGSHEIM u. WINTER (vgl. S. 1026) gefundenen (stöchiometr.) Verb. zwischen Zuckern u. Eiweißkörpern sind dadurch vorgetäuscht, daß bei der Zuckerbest. mit FEHLING-scher Lsg. kolloidales  $\text{Cu}_2\text{O}$  in Lsg. bleibt u. der Best. entgeht. Daß tatsächlich 1 g gelöstes Eiweiß sich nicht mit ca. 30 mg Monosaccharid zu kondensieren vermag, konnte gezeigt werden 1. daß der Zucker audialysierbar ist, 2. daß der Zucker restlos nach Enteiweißung mit kolloidalem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in Lsg. bleibt, 3. ebenso nach Ausfällung des Eiweißes mit A., 4. durch jodometr. Best. des Zuckers in der Eiweißlsg. nach LEHMANN, MAQUENNE-RUPP durch Titration des überschüssigen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Als Zucker wurden Glucose, Fructose, Maltose u. Lactose, als Eiweiß denaturiertes Ovalbumin, Wittepepton u. Casein verwendet. Die Ergebnisse decken sich mit den Befunden der Vff. über die Drehungsbeeinflussung von Zuckern u. Zuckerphosphorsäureestern durch N-Verb. u. Eiweiß (vgl. S. 1329). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 817—24. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) LOHMANN.

**S. Posternak**, *Über den phosphorhaltigen Kern des Caseins*. Bei der Einw. von Trypsin auf Casein wurde früher ein Polypeptid mit 4 Atomen P u. 18 Atomen N erhalten, das den größeren Teil des Phosphors im Casein repräsentiert; jetzt werden zwei weitere P-haltige Polypeptide isoliert u. den Verb. die Namen *Lactotyrim*  $\alpha$ ,  $\text{C}_{64}\text{H}_{111}\text{N}_{15}\text{O}_{43}\text{P}_4$ , *Lactotyrim*  $\beta$ ,  $\text{C}_{67}\text{H}_{116}\text{N}_{16}\text{O}_{44}\text{P}_4$ , u. *Lactotyrim*  $\gamma$ ,  $\text{C}_{72}\text{H}_{124}\text{N}_{18}\text{O}_{47}\text{P}_4$ , gegeben. Sie lösen sich leicht mit saurer Rk. in W., bilden l. Alkali- u. Erdalkalisalze u. spalten bei der Behandlung mit kaust. Alkalien oder Baryt fast den gesamten P in Form von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ab;  $\alpha\text{P}^{19,5}$  des *Lactotyrim*  $\alpha$  =  $-67,84^\circ$ , seines  $\text{NH}_4$ -Salzes =  $-93,82^\circ$ . Bei mehrmaligem 20-std. Erwärmen der  $\alpha$ -Verb. mit 25%ig. HCl erfolgt Hydrolyse in 3 Moll. *Glutaminsäure*, 0,6 Mol. *Asparaginsäure*, ca. 3 Moll. *Isoleucin*, ca. 3 Moll. *Serin* (dessen teilweise Desaminierung zu  $\text{NH}_3$  u. *Brenztraubensäure* führt), 4 Moll.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ferner geringe Mengen von Dipeptiden der Zus. eines *Isoleucylserins*, der *Serylasparginsäure* u. des *Pyruvylserins*, größere Mengen von Tripeptiden, wie *Serylserylserin*, *Pyruvylserylserylserin*, u. Tetrapeptiden, *Serylserylserylserin* u. *Pyruvylserylserylserin*. Die Titration der  $\alpha$ -Verb. ergibt die Anwesenheit von 12 Carboxylgruppen, von denen 5 auf das Mol. des Peptids entfallen, während die übrigen den 4 zweibas. Resten der Phosphorsäure zukommen. Das Polypeptid enthält also 11 einbas. u. 4 zweibas. Säuren in peptid. Bindung u. 4 Phosphorsäurereste, die wahrscheinlich an den Hydroxylgruppen der Serine fixiert sind. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 306—07.) W. WOLFF.

**P. Bertolo**, *Einwirkung von Chlorwasserstoff auf desmotropo-Santonin in Gegenwart von Chlorzink*. (Vgl. Atti R. Accad. Lincei [Roma] Rend. [6] 1. 127; C. 1925. II. 570.) Läßt man auf *desmotropo-Santonin* HCl in Ggw. von Chlorzink einwirken, so bildet sich ein rotbraunes Öl, das beim Erkalten fest wird. Die aus Alkalien mit Säuren umgefällte Substanz wird in  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  gelöst, nach Sättigen des Filtrats mit  $\text{CO}_2$ , Erwärmen u. Filtrieren mit HCl gefällt. Nach Behandeln der sodaalkal. Lsg. mit Ä. säuert man mit HCl an u. erhält ein dunkles Öl, das aus seiner Lsg. in PAe. kleine Krystalle der gebildeten *Dihydroartemisinsäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$ , ausscheidet; F. 97—98°. — *Athyläther*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , direkt aus *desmotropo-Santonin* durch Rk. mit HCl in Ggw. von Chlorzink u. absol. A.; F. 74—75°. Er ist durch alkoh.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zur Säure verseifbar. (Gazz. Chim. Ital. 56. 852—55. 1926.) SIEBERT.

**P. Bertolo**, Über ein Spaltprodukt der Artemisinsäure. (*Äthyl-p-dimethylnaphthol*.) (Vgl. vorst. Ref.) Während Santoninsäure (I) als Tetrahydronaphthalinderiv. bei der Alkalischemelze Propionsäure u. p-Dimethyl- $\beta$ -naphthol liefert, entsteht aus Artemisinsäure (II) das 1,4-Dimethyl-7-äthyl- $\beta$ -naphthol u. CO<sub>2</sub>. Durch dieses Verh. bei der Schmelze mit Ätzalkalien wird die für die Artemisinsäure angenommene Konst. bestätigt.



Versuche. 1,4-Dimethyl-7-äthyl- $\beta$ -naphthol, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O, F. 126°. Die Schmelze wird bei 220—350° ausgeführt. — Methyläther, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O, lanzettliche Blättchen, F. 72°. (Gazz. Chim. Ital. 56. 856—59. 1926.) SIEBERT.

**P. Bertolo**, Über die Darstellung der d-Santoninsäure aus desmotropo-Santonin. (Vgl. vorst. Ref.) Ein Gemisch von gleichen Teilen desmotropo-Santonin u. rotem P wird auf dem Wasserbad während 3 Stdn. mit HJ erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man wss. SO<sub>2</sub>-Lsg. bis zur Entfärbung zu. Der beim Verdünnen entstehende Nd. wird mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. digeriert. Aus der filtrierten, grün fluoreszierenden Lsg. fällt man die d-Santoninsäure, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, als weißen Nd. Aus A. weiße Nadeln, F. 177 bis 178°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +74,05 in Übereinstimmung mit dem früher von CANNIZZARO u. später ANDREOCCI gefundenen Wert. — Ba-Salz, durchsichtige Schuppen. — Äthylester, F. 118°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +71. (Gazz. Chim. Ital. 56. 859—61. 1926. Catania, Univ.) SIEBERT.

## E. Biochemie.

### E<sub>2</sub>. Pflanzenchemie.

**Julius Zellner**, Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XV. Zur Chemie der Rinden. V. Mitt. (XIV. vgl. Monatsh. Chem. 47. 151; C. 1926. II. 2923.) 15. Bergahorn (*Acer Pseudoplatanus L.*). Bearbeitet von **Karl Knie**. Der PÄe.-Auszug der Rinde, eine dunkelgrüne M., SZ. 78,7, VZ. 104,2, Jodzahl 60,4, wird verseift u. die unverseifbaren Anteile durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester u. PÄe. in Cerylalkohol, C<sub>26</sub>H<sub>56</sub>O, F. 80°. (Acetylprod., F. 64°) u. Phytosterin (Acetylprod., C<sub>26</sub>H<sub>43</sub>O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, F. 118°) zerlegt, während die Seifenslg. Palmitinsäure, F. 62°, Stearinsäure, F. 68—69°, eine Säure vom F. 73°, wahrscheinlich Arachinsäure, sowie Glycerin u. Phosphorsäure enthält. — Der Ä.-Auszug liefert Harzsäuren, Cerylalkohol u. einen Stoff vom Typ der Harzalkohole, F. 175—176°. — Phlobaphene sind reichlich vorhanden. — Der in W. l. Anteil des A.-Auszuges enthält Gerbstoffe u. Invertzucker. — Im Heißwasser-Auszug (direkt aus der Rinde) finden sich Polysaccharide u. Mineralstoffe.

16. Weißdorn (*Crataegus Oxyacantha L.*). Bearbeitet von **Elisabeth Rosenblüh**. Der PÄe.-Auszug, SZ. 21,3, VZ. 100,2, Jodzahl 40,9 wird verseift. Der unverseifbare Anteil wird mittels Essigester gereinigt u. durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester u. A. in einen in diesen Lösungsm. schwerer l. Stoff, F. 75°, u. einen leichter l. Körper, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O, zerlegt, der Lupeol sein könnte, aus A. Nadeln, F. 212°, [ $\alpha$ ] = +25,1° (in Chlf.); Acetylprod., C<sub>30</sub>H<sub>49</sub>O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, aus A. Blättchen, F. 216°; Benzoyl-

*prod.*, C<sub>30</sub>H<sub>49</sub>O·C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O, aus A., F. 260°; *Bromadditionsprod.*, gelbliche Nadeln, F. 190°. Wird durch KMnO<sub>4</sub> in Eg. oxydiert, wobei eine in A. schwerer l. *Substanz*, F. 170°, u. ein leichter l. *Körper*, F. 238—239°, entsteht. Die Seifenlsg. liefert neben *Harzsäuren Stearinsäure*, F. 68°, u. *Palmitinsäure*, F. 62°, ferner geringe Mengen *Myristinsäure*. — Der Ä.-Auszug. wird verseift u. das Reaktionsprod. mit Ä. ausgeschüttelt; dabei ergeben sich 3 Schichten: 1. Dem in der Ä.-Schicht enthaltenen Substanzgemisch wird mittels PAe. wenig *Cerylalkohol*, F. 79—80°, entzogen u. der Rückstand aus PAe.-A. umkrystallisiert. Man erhält *Alniresinol*, C<sub>43</sub>H<sub>74</sub>O<sub>4</sub>, feine Nadeln, F. 250°,  $[\alpha] = -45^\circ$  (in Chlf.); *Acetylprod.*, C<sub>43</sub>H<sub>72</sub>O<sub>4</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O, Nadeln, F. 216°; *Bromadditionsprod.*, aus A. gelbliche Nadeln, F. 124—125°. Die Mutterlaugen enthalten einen *Körper* vom F. 170°. 2. Der voluminöse Nd. ist ein *K-Salz* einer *Säure* vom F. 278°, deren *Acetylprod.* bei 266° schm. u. deren *Bromadditionsprod.* zersetzlich ist; sie ist mit aus der Weißbuchen- u. Lindenrinde gewonnenen Körpern ident. 3. Die Seifenlsg. enthält *Harzsäuren*. — *Phlobaphene* sind in erheblicher Menge vorhanden. — Im wasserl. Anteil des A.-Auszuges werden *Gerbstoffe* vom Protocatechutyp u. *Invertzucker* gefunden. — In einem direkt aus der Rinde dargestellten W.-Auszug werden *Poly-saccharide* u. Salze der *Oxal-* u. *Weinsäure* nachgewiesen.

17. *Rote Roßkastanie (Pavia rubra Lam.)*. Bearbeitet von **Minna Stein**. Der PAe.-Auszug wird verseift. Die unverseifbaren Anteile werden nach der Reinigung mittels Essigester aus A. fraktioniert u. die schwerer l. Partie in einen in PAe., Ä., Bzl. schwerer l. *KW-stoff*, Blättchen, F. 74° u. den in diesen Lösungsmm. leichter l. *Cerylalkohol*, F. 79—80°, zerlegt, während aus der in A. leichter l. Partie schließlich HESSESches *Phyosterin*, F. ca. 134°, gewonnen wird; das *Acetylderiv.*, F. 118°, des letzteren gibt ein *Dibromid*, C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>Br<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>, aus Ä. + wenig Methylalkohol, Nadelchen, F. 112°, aus dem ein *Sterin*, C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O, aus PAe. Nadelchen, F. 128°, gewonnen wird; das native Prod. besteht also im vorliegenden Falle ausschließlich aus *Sitosterin*. In der Seifenlsg. findet sich anscheinend viel *Myristinsäure*; die fl. Fettsäuren bestehen fast ausschließlich aus *Ölsäure*. — Der Ä.-Auszug ergibt keine anderen Bestandteile als der PAe.-Extrakt. — Der in W. gel. Rückstand des A.-Extraktes wird zur Klärung hingestellt: *Phlobaphene* scheiden sich ab; aus ihrem Filtrat fällt neutrales Pb-Acetat *Gerbstoffe*; die restierende Lsg. wird mit bas. Pb-Acetat gefällt, der Nd. in wss. Suspension mit H<sub>2</sub>S zersetzt u. das blau fluoreszierende Filtrat im Vakuum eingedampft: *Äsculin*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O, aus wss. A. Krystalle, F. 202° (wasserfrei). Daraus durch Hydrolyse: *Äsculetin*, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, aus verd. A. Nadeln, F. 272° (Zers.). — Der Kaltwasserauszug der Rinde enthält keine kohlehydratspaltenden Fermente.

18. *Fichte (Picea excelsa Lk.)*. Bearbeitet von **Josef Richling**. Der Rückstand des A.-Auszuges wird mit h. W. behandelt. Die in W. l. Stoffe sind hauptsächlich *Gerbstoffe* sowie *Invertzucker*. Der unl. Anteil (I) wird durch Wasserdampfdest. von *Terpenen* befreit u. mit indifferenten Lösungsmm. versetzt; schon der ursprüngliche A.-Extrakt scheidet beim Abkühlen einen Nd. ab, der durch häufiges Umlösen aus sd. A. unter Tierkohlezusatz in einen schwerer l. *Stoff* vom F. 116° u. eine leichter l. Partie, F. 65—110°, zerlegt werden kann, aus der *Arachinsäure*, *Cerylalkohol* u. ein Prod. vom F. 70—71°, vielleicht ein schwer trennbares Gemisch von *Cerylalkohol* u. einem niedriger schm. Wachsalkohol, erhalten werden kann. — Obiger Anteil I wird verseift u. die Seifenlsg. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerlegt, wobei starker Geruch nach *Vanillin* auftritt. Die ausgeschiedenen freien Säuren werden mit k. PAe. extrahiert u. *Arachinsäure*, C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>, F. 76°, *Stearinsäure*, F. 69°, u. *Palmitinsäure*, F. 63°, isoliert. Die vorhandenen *Harzsäuren* werden nicht näher untersucht; ihre Lsg. in Essigester oder Bzl. scheidet beim Zusatz von PAe. ein weißes *Pulver*, F. 105—107°, ab. — Sterine können nicht nachgewiesen werden. (Monatsh. Chem. 47. 659 bis 680. 1926.)

W. WOLFF.

**Julius Zellner**, *Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie*. XVI. *Zur Chemie milchsaftführender Pflanzen*. 2. Mitt. (XV. vgl. vorst. Ref.) 1. *Taraxacum officinale* Wigg. Bearbeitet von **Edmund Huppert**. Untersuchung der ganzen Pflanze. Der PAe.-Auszug wird verseift u. der unverseifbare Anteil durch häufiges Umkrystallisieren in *Cerylalkohol*, F. 79—80°, u. die beiden *Lactucerole* zerlegt; in der Seifenlsg. wird mittels PAe. eine Trennung von *Harzsäuren* u. *Fettsäuren* durchgeführt; letztere bestehen hauptsächlich aus *Stearin*-, *Palmitin*-, *Öl*- u. *Linolsäure*; ferner sind *Glycerin*, *Cholin* u.  $H_3PO_4$  vorhanden. — Der Ä.-Auszug ergibt bei der Verseifung *Cerylalkohol* u. amorphe *Harzsubstanzen*, teils neutraler, teils saurer Natur. — Im A.-Extrakt werden in bekannter Weise *Phlobaphene*, *Gerbstoffe* u. *Glucose* nachgewiesen; auch *Cholin* dürfte vorhanden sein. — Der direkt aus der Pflanze dargestellte Wasserauszug enthält *Polysaccharide* u. Salze verschiedener Säuren, z. B. der *Weinsäure*. — Untersuchung des *Milchsafte*s. Der PAe.-Auszug der Trockensubstanz wird mit A. behandelt, wobei *Kautschuk* zurückbleibt, die alkoh. Lsg. zum Krystallisieren gebracht u. das erhaltene Prod. mehrmals aus 90% ig. A., Methylalkohol u. Aceton umgelöst u. aus A. u. Ä. fraktioniert. Die 1. Fraktion (F. 209—210°) ist nicht einheitlich. Die 2. Fraktion, Schmelzlinie 170—190°, wird verseift, das vom A. befreite Reaktionsprod. mit W. aufgenommen u. mit wenig Ä. ausgeschüttelt: Die äth. Schicht enthält ein Gemisch von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*Lactucerole*, die wss. Lsg. die K-Salze der *Essigsäure* u. höherer *Fettsäuren*, die feste Zwischenschicht zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus A. u. Ä. F. 217°,  $[\alpha] = +97,4^\circ$  (in Chlf.) u. ist  $\alpha$ -*Lactucerole*, ident. mit dem *Taraxasterin*, F. 221—222°, von POWER u. BROWNING (Journ. chem. Soc. London III. 2411); die Verb. addiert Br u. reduziert  $KMnO_4$ ; *Acetylprod.*, aus A. Blättchen, F. 250°; *Propionylprod.*, Schuppen, F. 221° (Zers.); *Benzoylprod.*, aus A. Schuppen, F. 257° (unter Zers.). Die 3. Krystallfraktion, Schmelzlinie 150 bis 165°, wird wie die 2. behandelt. Die feste Zwischenschicht ( $\alpha$ -*Lactucerole*) ist gering. Aus der Ä.-Lsg. wird neben der  $\alpha$ -Verb.  $\beta$ -*Lactucerole* isoliert, aus A. u. Ä. Nadelchen, F. 155°; *Acetylprod.*, Blättchen, F. 210°. — Im A.-Extrakt finden sich *reduzierende Zucker* u. *Inosit*.

2. *Lactuca sativa* L. (Bearbeitet von **Rosalie Klapholz**.) Der PAe.-Auszug des *Milchsafte*s wird verseift. Die unverseifbaren Anteile enthalten ein Gemisch von  $\alpha$ - u. (überwiegend)  $\beta$ -*Lactucerole*, F. 179—180° bzw. 150°;  $[\alpha]$  der  $\beta$ -Verb. = +48,5° (in A.). — Der A.-Auszug scheidet nach dem Einengen bei längerem Stehen *Inosit*,  $C_6H_{12}O_6$ , ab, aus wss. A., Braunfärbung bei 215°, F. 240°. In der Mutterlauge findet sich ein *reduzierender Zucker* u. ein *Bitterstoff* (l. in Chlf.); außerdem scheint ein *vanillinartig riechender Stoff* vorhanden zu sein. — Die Prodd. des Wasserauszuges konnten nicht identifiziert werden.

3. *Sonchus asper* L. (Bearbeitet von **Karl Maria Knie**.) Der PAe.-Auszug des *Milchsafte*s wird mittels A. von *Kautschuk* befreit, der in das *Nitrosit*, Zers. über 130°, übergeführt wird. Die alkoh. Lsg. gibt 2 Krystallfraktionen, die verseift werden, von denen die höher schm. aus  $\alpha$ -*Lactucerole*, F. 197° (*Acetylprod.*, F. 220°), die niedriger schm. aus einem Gemisch von wahrscheinlich *Cerylalkohol*, F. 75°, u.  $\beta$ -*Lactucerole*, F. 150°, besteht. Die Seifenlsg. enthielt neben Spuren von *Essigsäure* feste *Fettsäuren*. — Aus dem A.-Auszug krystallisiert *Inosit*, F. 240°, aus; seine Mutterlauge geben *Mannit*, F. 166° (*Hexaacetylprod.*, F. 119°). — Der Wasserauszug liefert ähnliche Substanzen wie die früher beschriebenen *Milchsäfte*.

4. *Tragopogon pratensis* L. (Bearbeitet von **Otto Pollatschek**.) Der PAe.-Auszug wird von *Kautschuk* (*Nitrosit*, Zers. bei 135°) befreit u. das restierende Substanzgemisch in sd. A. oder PAe. gel., wobei sich beim Erkalten geringe Mengen von *Cerylalkohol*, F. 70°, abscheiden, u. aus 95% ig. A. fraktioniert: I. F. 130—150°; das nach wiederholtem Umkrystallisieren erhaltene Krystallgemenge wird durch mechan. Auslesen von weißen Körnchen (*Cerylalkohol*?) befreit; schließlich gewinnt man glänzende

Blättchen vom F. 118—120°, sie anscheinend einen spezif. *Milchsaftbestandteil* vorstellen. II. F. 170—200°, liefert ein *Prod.*, aus A. Nadeln, F. 193°, das bei der Verseifung als sauren Bestandteil eine die Cholesterolk gebende *harzartige Substanz* u. als alkoh. Komponente *Nadeln*, F. 179°, wahrscheinlich ein Gemisch von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*Lactucerosol*, gibt. III. F. 200—230°, gibt *Schüppchen*, F. 228—230°; Verseifungsprodd.: eine amorphe *harzartige Säure* u.  $\beta$ -*Lactucerosol*, F. 150° (*Acetylprod.*, aus A. Blättchen, F. ca. 285°). IV. F. 230—250°; aus A. *Blättchen*, F. 280°; Verseifungsprodd.: eine harzartige Substanz, ähnlich der unter III. erwähnten, u.  $\alpha$ -*Lactucerosol*, F. 197°. — Im A.-Auszug findet sich *Isoinosit*, *Mannit*, *gerbstoffartige Körper* u. ein krystallin. *Stoff*, F. 120°; ein Bitterstoff konnte nicht isoliert werden. — Die im Wasserauszug enthaltenen Substanzen werden nicht näher qualifiziert.

5. *Cichorium Endivia* L. (Bearbeitet von **Amalie Spitzer**.) Der von *Kautschuk* befreite PAe.-Extrakt wird aus A. fraktioniert: I. F. 70—120° gibt *Ceryllalkohol*, F. 80°, u. einen wahrscheinlich mit dem bei *Tragopogon* unter I. erwähnten Körper ident. *Prod.* II. F. 140—160° gibt nach der Verseifung anscheinend  $\beta$ -*Lactucerosol*, F. 155°. III. F. 160—200°, gibt nach der Verseifung anscheinend  $\alpha$ -*Lactucerosol*, F. 199°; nebenbei findet man bei II. u. III. *fettsäureähnliche Stoffe*. — Der A.-Auszug enthält *Inosit* u. einen nicht näher untersuchten *Bitterstoff*. — Der mit 2%ig. Lauge bereitete Auszug liefert bei der Zers. mit verd. HCl eine braune Fällung von vermutlich eiweißartiger Natur.

6. *Cichorium Intybus* L. (Bearbeitet von **Josef Richling**.) Der wasserreiche Milchsaft wird mit A. versetzt u. im Vakuum zur Trockene gebracht. — Der PAe.-Auszug, von *Kautschuk* befreit, wird aus A. fraktioniert: I F. 60—85°. II F. 117—120°. III F. 145—155°. IV F. 172—175°. V F. 190—194°. I u. III werden nicht näher identifiziert. II, aus Methylalkohol F. 118—120°, ist vermutlich ident. mit den Körpern I aus *Tragopogon* u. *Cichorium Endivia*. Aus IV u. V werden aus A. *Nadeln* vom F. 175° bzw. 194° erhalten. Die Hauptmenge des PAe.-Auszuges wird verseift. Die Seifenlsg. enthält *Essigsäure* u. *Fettsäuren*, z. B. *Stearinsäure*, F. 68—69°; der unverseifbare Anteil stellt ein Gemisch von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*Lactucerosol* vor, deren Trennung durch Fraktionieren aus PAe. u. Ä. gelingt. — Der A.-Auszug scheidet nach dem Einengen einen Nd. (A) ab, der von der sirupösen Mutterlauge (B) getrennt wird; A wird in Chlf. gel. u. Ungelöstes mit B vereinigt. Der Rückstand der Chlf.-Lsg. wird in einen in W. l. Anteil (C) u. einen darin unl. (D) zerlegt. C ist *Lactucin*,  $C_{18}H_{20}O_6$ , aus 95%ig. A. Schuppen, aus W. octaedr. Körnchen, F. 215°,  $[\alpha] = +56,2^\circ$  (in A.). In der Mutterlauge des *Lactucins* findet sich eine *Verb.* der Zus.  $C_{20}H_{32}O_{16}$ , aus A. Nadeln, F. 104°. Aus D wird ein *Körper* vom F. 205° (aus A.),  $[\alpha] = +87,3^\circ$  (in A.) isoliert. Die Partie B besteht aus einem in W. unl. *Prod.*, F. 195—200°, u. *K-Oxalat*, *K-Tetroxalat*, *Mannit*, *Invertzucker* mit stark überwiegender *Fruktose* u. *N-haltigen Substanzen*. — Der Wasserauszug enthält *Kohlehydrate*, Salze der *Wein-*, *Oxal-*, *Salz-* u. *Schwefelsäure*.

7. *Scorzonera hispanica* L. (Bearbeitet von **Minna Stein**.) Der von *Kautschuk* befreite PAe.-Auszug wird verseift; aus den unverseifbaren Anteilen kann durch Fraktionieren  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*Lactucerosol* isoliert werden; in der Seifenlsg. kann nur *Essigsäure* nachgewiesen werden. — Der A.-Auszug gibt *Inosit*. Der *Bitterstoff* (*Lactucin*) ist vorhanden, konnte aber nicht in reinem Zustand gewonnen werden.

Anschließend werden die Ergebnisse eigener u. fremder Arbeiten zusammengestellt. (Monatsh. Chem. 47. 681—707.)

W. WOLFF.

### E<sub>3</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**R. Meyer**, *Die Abhängigkeit der Wachstumsgröße von der Quantität der Ernährungsfaktoren bei Pilzen*. Vorläuf. Mitt. Durch experimentelle Verss., die nur angedeutet sind u. an anderer Stelle veröffentlicht werden, wird das MITSCHERLICHsche Produkt-

gesetz u. dessen Folgerungen widerlegt. (Biochem. Ztschr. **181**. 207—09. Göttingen, Univ.)  
HAMBURGER.

**T. M. Rivers**, *Wirkung von wiederholtem Einfrieren (—185°) und Auftauen von Kolibazillen, Virus III, Vaccinevirus, Herpesvirus, Bakteriophagen, Komplement und Trypsin*. Durch wiederholtes Einfrieren bei —185° u. Auftauen werden die in der Überschrift genannten Prodd. getötet oder inaktiviert. Diese Zerstörung ist also kein Beweis dafür, daß ein aktiver Stoff zuvor „Leben“ besessen hat. (Journ. exp. Med. **45**. 11—21. Hosp. of ROCKEFELLER Inst.)  
F. MÜLLER.

**J. Kritschewski**, *Über die Salvarsanfestigkeit der Recurrensspirochäten*. Verss. an Mäusen. Werden Salvarsanmengen verwendet, die der tox. Grenzdosis sehr nahe kommen, so können sie nur dann eine vollkommene Sterilisation ohne Ausnahme bei allen Tieren bewirken, wenn die Mäuse mit Spirochäten infiziert werden, deren Stämme sich gegenüber dem betreffenden Salvarsanpräparat sehr labil verhalten. Wird hingegen bei Verwendung desselben Präparates ein anderer Stamm zur Infektion der Tiere benutzt, so kommt es nicht zu einer allgemeinen Sterilisation, da die letztere auch von individuellen Faktoren abhängig ist. Die von EHRlich-HATA aufgestellte minimalste Heildosis von 0,00 125 g Salvarsan pro 20 g Mäusegewicht für die Recurrensspirochäten ist nach den Ergebnissen der Verss. des Vf. zu gering u. gilt nur bei leichtem Verlauf des Infektionsprozesses, verursacht durch eine sehr geringe Anzahl von Spirochäten bei der Ansteckung. Alle Recurrensspirochätenstämme besitzen nur potenzielle Salvarsanfestigkeit, welche für die verschiedenen Stämme verschieden ist. (Klin. Wchschr. **6**. 441—45. Moskau, Mikrobiolog. Inst. des Volksunterrichtskommissariats.)  
FRANK.

**Mary B. Kirkbride und Mary W. Wheeler**, *Weitere Beobachtungen über die Toxine hämolytischer Streptokokken*. Es bestehen keine prinzipiellen Unterschiede in der Toxinbildung bei Streptokokken, die von Scharlach u. anderen Infektionen gezüchtet wurden. (Journ. Immunology **13**. 19—24. Albany, New York State Dep. of Health.)  
MEIER.

**Julia T. Parker und Edwin J. Banzhaf**, *Bildung von Staphylokokken-Antitoxin bei Pferden*. (Journ. Immunology **13**. 25—29. New York, Columbia Univ. and New York City Dep. of Health.)  
MEIER.

**Karl Suessenguth**, *Zur Kenntnis der Eisenbakterien der Gallionellagruppe*. Die Fäden sind als Stiele, aus apikalen Zellen hervorgegangen, zu bezeichnen. An der Spitze befinden sich zwei Endkörperchen, die als Zellen anzusehen sind. Die Stiele bestehen aus Fe<sup>III</sup>, Fe<sup>II</sup>-Verbb. u. organ. Gallerte. (Ztrbl. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **69**. 327—39.)  
GROSZFELD.

**S. Winogradsky**, *Untersuchungen über den Abbau der Cellulose im Boden*. Vf. benutzt zu seinen Verss. dieselbe Verss.-Anordnung wie früher (vgl. S. 116). Er versucht, die die Cellulose zersetzenden Bakterien der Forscher HUTCHINSON u. CLAYTON zu isolieren u. ihren Charakter zu untersuchen. Es werden die genauen Daten über das Aussehen, die Farbe u. das Wachstum der Kolonien gegeben, ferner werden die Eigentümlichkeiten der Vibrionen eingehend beschrieben. Bei der Zers. der Cellulose wurde keine Gasentw. noch das Auftreten einer Ansäuerung beobachtet, dagegen aber wurde das Silicagel zunehmend alkalischer, u. zwar in dem Maße, wie NO<sub>2</sub> aufgenommen wird. Die zersetzte Cellulose ist in den meisten Fällen in verd. Alkali l. Der Angriff geht bei 30° in 2—4 Tagen vor sich. (Compt. rend. Acad. Sciences **184**. 493—97.)  
HAASE.

**A. Morel und I. Bay**, *Auch die Hefen können unfähig gemacht werden, den Stickstoff in Form des 2,5-Dioxypiperazinrings auszunutzen*. In N-freiem Milieu bei Ggw. von Traubenzucker u. pH = 6,6 entwickelten sich verschiedene Hefen, wenn 0,5% Glykokoll zugegen war, aber kaum bei Ggw. von 0,5% Cycloglycylglycin. (23° Temp. u. Lichtabschluß.) — NH<sub>2</sub> u. COOH müssen frei vorhanden sein, damit die Enzyme sie ver-



werten können. (Compt. rend. Soc. Biologie 96. 289—90. Lyon, Lab. chim. organ., Fac. méd. et chim. biol. Inst. bactériol.) F. MÜLLER.

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

**S. A. Asdell und F. H. A. Marshall**, *Über die Bedeutung des Ovarialhormons für die Pro-Oestrus-Entwicklung am Hund und Kaninchen*. Injektionen von alkoh. Follikelextrakt bewirkt typ. Prooestruserscheinungen an Hund u. Kaninchen, doch kommt es nie zur eigentlichen Brunst. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 101. 185—92. Cambridge, Institute of Animal Nutrition.) MEIER.

**Samuel A. Matthews und William C. Austin**, *Der Einfluß des Blutcalciumspiegels auf die Magnesiumtoleranz. Einige Beobachtungen über die durch Nebenschilddrüsenhormon hervorgerufene Hypercalcaemie*. Hunden werden die Nebenschilddrüsen entfernt oder Extrakte derselben eingespritzt. Im ersten Falle sinkt der Ca-Geh. des Plasmas (5—7 mg-%), im zweiten steigt er (12—24 mg-%). Die tödliche Dosis MgSO<sub>4</sub> (cum 20% Lsg. intravenös) ist beim n. Hund 0,22—0,28 pro kg, beim nebenschilddrüsenlosen 0,14—0,19 pro kg, beim Nebenschilddrüsenhormonbehandelten 0,32 bis 0,35 pro kg. (Amer. Journ. Physiol. 79. 708—18. Chicago, Dep. of Physiol. Pharmacol. Loyola Univ. Med. School.) MEIER.

**Douglas N. Buchanan und Hugh S. D. Garven**, *Chronaxie bei Tetanie. Der Einfluß von Schilddrüsen- und Nebenschilddrüsenentfernung und der Applikation von Guanidin und Dimethylguanidin auf die Chronaxie*. Nach Schilddrüsen- u. Nebenschilddrüsenentfernung ist bei der Prüfung am nicht narkotisierten Tier die Chronaxie stark verlängert u. die Reizschwelle etwas herabgesetzt. Guanidin u. Methylguanidin ändert die n. Werte nicht. (Journ. Physiol. 62. 115—28. 1926. Glasgow, Inst. of Physiology.) MEIER.

**A. Nagel**, *Beobachtungen bei der Metamorphose schilddrüsengefütterter Axolotl. Thyroid-Disperit (KRAUSE-MEDICO) wie reines Thyroxin (SQUIBB) verursachen beim Axolotl eine der wirksamen Substanzmenge bzgl. Dauer u. Quantität entsprechende Gaswechselsteigerung (im Maximum 35—40%). Bei Mengen von 0,2—0,4 g Disperit unterbleibt die Metamorphose. Die Veränderungen des Habitus gehen mit vermehrter Bldg. von CO<sub>2</sub> einher, die zur Norm zurückkehrt, sobald die anderen Wrkkg., wie Gewichtsabnahme u. Formveränderungen, aufhören. Die Metamorphose wird von vermehrter CO<sub>2</sub>-Ausscheidung als Ausdruck erhöhter Arbeitsleistung während der Abbau- u. Umbildungsprozesse begleitet. Die Gewichtsabnahme nach Disperit- oder Thyroxingabe übertrifft die n. Hungertiere ca. um das 3 1/2-fache in gleicher Zeit. Nach 1 mg Thyroxin per os tritt ein Gewichtssturz ein, der zunächst einen Verlust von W. darstellt (etwa 5% bis zum 6. Tage nach der Verfütterung, von da ab etwa unverändert). (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 120. 1—15. München, Pharmakol. Inst.) P. WOLFF.*

**Margot Kaufmann**, *Über die Darmwirkung der Auszüge des Hypophysenhinterlappens*. Am ausgeschnittenen Kaninchen- u. Katzendünndarm haben histaminfreie Hinterlappenauszüge eine sehr geringe, nicht spezif., erregende Wrkg., am Ileum stärker als am Jejunum. Der Dickdarm wird durch schwache Konz. anfangs gehemmt, dann erregt, durch starke Konz. nur erregt. Die hemmende Substanz ist durch Alkali zerstörbar. Die am Dickdarm wirksame Substanz scheint in der Pars intermedia u. Pars neuralis in gleicher Menge vorhanden, demnach nicht ident. mit der blutdrucksteigernden, der uteruserregenden oder antidiuret. wirksamen Substanz zu sein. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 120. 322—29. Freiburg, Pharmakol. Inst.) P. WOLFF.

**R. C. Garry**, *Die Wirkung der Hinterlappensubstanzen auf den peristaltisch tätigen Dünndarm des Meerschweinchens*. (Vgl. KAUFMANN, vorst. Ref.) Die Auszüge aus Pars intermedia wie Pars neuralis sind relativ gering wirksam auf die Dünndarm-

peristaltik des Meerschweinchens (während am ausgeschnittenen Meerschweinchen u. Rattenuterus die Pars neuralis u. intermedia oder deren vereintes Gewebe noch in sehr starker Verdünnung stark erregend wirken). Stärkere Konz. (1:100 000 u. stärker) können eine starke Peristaltikhemmung verursachen. *Hypophysin Hoechst* wirkte wie die selbst bereiteten Auszüge aus der Pars neuralis. Die Auszüge aus der Pars intermedia wirkten prinzipiell ebenso wie die aus der Pars neuralis. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 120. 348—50. Freiburg, Pharmakol. Inst.) P. WOLFF.

**O. H. Caspary**, *Über Erfahrungen mit Pituitan*. Der Hypophysenhinterlappenextrakt *Pituitan* (Herst. Firma HENNING, Berlin) erwies sich den bisher verwandten Extrakten an Wrkg., Zuverlässigkeit u. Unschädlichkeit weit überlegen. (Münch. med. Wchschr. 74. 328—30. Dresden, Staatl. Frauenklinik.) FRANK.

**Leif T. Poulsson**, *Über die exsudationshemmende Wirkung des Pituitrins*. Pituitrin wirkt bei *Senfölschemosis* u. *Paraphenylendiaminödem* typ. hemmend (Kontraktion von Capillaren). (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 120. 120—25. Oslo, Pharmakol. Inst.) P. WOLFF.

**Emil J. Baumann** und **Sarah Kurland**, *Änderungen der anorganischen Blutbestandteile bei nebennierenlosen Katzen und Kaninchen*. Nach Nebennierenexstirpation wird der Gehalt des Blutplasmas an Na, K, Ca, Mg, Cl, P bestimmt. Es findet sich eine deutliche Verminderung von Na u. Cl. (Journ. biol. Chem. 71. 281—302. New York, Montefiore Hospital.) MEIER.

**E. Zweifel** und **R. Scheller**, *Über den Milchsäuregehalt des Blutes und Liquors bei der Eklampsie*. Der Milchsäuregehalt im Liquor des Gesunden beträgt etwa 8 bis 15 mg-%. Die Unterss. des Liquor cerebrospinalis von Eklamptischen ergab fast die gleiche Milchsäureerhöhung wie das Blut, die Werte lagen zwischen 22—48 mg-%. (Klin. Wchschr. 6. 450—52. München, Univ.) FRANK.

**Walter R. Pendleton**, *Methoden, die die Agglutination des Blutes durch Glucoselösungen verhindern*. (Journ. Lab. clin. Med. 12. 369—72. Chicago, Hull Lab. Univ.) MEIER.

**Dwight M. Ervin**, *Ein Beitrag zur Natur des Diabetes. Eine mathematische Behandlung der Blutzuckerkurve*. (Journ. Lab. clin. Med. 12. 318—25. San Francisco, Calif.) MEIER.

**Michael Lévai** und **Olga Waldbauer**, *Die Beeinflussbarkeit des Blutzuckers beim Kaninchen*. 3. Mitt. *Intrakardial verwendetes Insulin*. Die an gesunden, in Nüchternzustand befindlichen Kaninchen ausgeführten Verss. ergaben folgendes: Die Nüchternwerte der linken Kammer sind erheblich (etwa 30%) höher als die der Ohrvene. Im Zusammenhange mit der Blutzuckerzehrung der Organzellen findet sich im arteriellen Kreislauf ein Blutzuckerfalle vor, mit Maximalwerten im Ausgangspunkt (Herz) u. Minimalwerten in der Endstation (Capillaren). Das intrakardiale *Insulin* verursacht eine intensive Glucosedepression, welche sich Stdn. nach der Injektion in den entgegengesetzten Abschnitten des arteriellen Kreislaufes in prakt. annähernd gleichen Blutzuckerwerten äußert. Das *Insulin* vermag demnach nicht nur den Blutzuckergehalt zu senken, sondern auch jene Differenzen auszugleichen, welche in den verschiedenen arteriellen Blutgebieten physiolog. vorherrschen. Die Blutzuckerwerte der linken Herzkammer erleiden eine erhebliche Änderung auch unter der Einw. anderer Substanzen als *Insulin*. Die Ergebnisse der Arbeit bestätigen die bereits früher vom Vf. aufgestellte Behauptung, daß das Kaninchen über keinen konstanten Blutzuckergehalt verfügt. (Dtsch. med. Wchschr. 53. 403—05. Budapest, Hauptstädt. Institut. f. Hygiene u. Bakteriologie.) FRANK.

**G. Lefrou**, *Über das antikoagulierende Vermögen einiger Farbstoffe und Arsenverbindungen*. *Malachitgrün* verhindert in  $5 \cdot 10^{-3}$  Konz. die Koagulation von Blut in 24 Stdn. Etwas weniger wirksam sind *Fuchsin* u. *Krystallviolett*, noch weniger wirksam *Methylenblau* u. *Toluidinblau*. Von *As-Verbb.* wird das antikoagulierende

Vermögen von *Bayer 205* bestätigt, nicht wirksam sind Atoxyl sowie p-Oxyaminophenylarsenat. Die erhöhte antikoagulierende Eigenschaft soll auf der Wrkg. mehrerer  $\text{NH}_2$ -Gruppen beruhen. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 241—43.) LOHMANN.

**A. Abraham** und **M. Altmann**, *Das Verhalten der Glykolyse unter Phosphatwirkung*. Die Verss. wurden ausgeführt, indem gleiche Mengen desselben Blutes mit Phosphat- oder Bicarbonatlg. von gleicher  $[\text{H}^+]$  ( $\text{pH}$  8,2) versetzt wurden. In einem Teil der Verss. wurde diesen Lsgg. noch soviel NaCN zugesetzt, daß diese einer  $\frac{1}{1000}$ -n. NaCN-Lsg. entsprachen. In einem weiteren Ansatz blieb das Blut ohne jeglichen Zusatz. Es verschwand unter Phosphat mehr Blutzucker als unter Bicarbonat u. in der Lsg. ohne Zusatz. Gleichzeitig wurde unter Phosphat mehr Milchsäure gebildet als in den beiden anderen Ansätzen. Auffallenderweise ist in sämtlichen Bestst. mit Phosphat- oder Bicarbonatzusatz mehr Blutzucker verschwunden, als Milchsäure gebildet wurde, auch bei Zusatz des atmungshemmenden Cyanids. Wahrscheinlich wird der Blutzucker bei seiner Spaltung in Milchsäure zunächst in einen weniger oder nicht reduzierenden Körper umgewandelt. Möglicherweise handelt es sich dabei um einen Ester der Glycerinsäure mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ , wie er von JOST als krystallisiertes Brucinsalz der Diphosphorglycerinsäure identifiziert werden konnte. (Klin. Wchschr. 6. 456—57. Berlin, Krankenh. d. jüd. Gemeinde.) FRANK.

**L. Kofler**, *Über Hämolyseversuche mit Saponinen und Saponindrogen*. Es wurden eine größere Anzahl von Saponinen in Phosphatpuffergemischen untersucht u. in bezug auf die  $[\text{H}^+]$  auf die Hämolyse 3 Typen unterschieden. 1. Der *Quillaja* Typus, der mit der Kurve von WALBUN übereinstimmt. Hierher gehören *Quillajasäure* (MERCK), *Saponin purissimum alb.* (MERCK), *Digitonin* (MERCK), *Cyclamin* (MERCK), *Primulasäure* u. *Elatior-Saponin*. 2. Der *Senega* Typ, der im wesentlichen mit der Kurve von MOND übereinstimmt. Hierhin gehören das *Senegin* (MERCK) u. das *Sapindus-Saponin* (HOFFMANN-LA ROCHE). Beim 3. Typus, dem von den untersuchten Saponinen nur das Saponin aus *Gysophyla paniculata* folgte, ist der hämolyt. Index umgekehrt proportional der  $[\text{H}^+]$ . Die Blutkörperchen zeigen die größte Resistenz bei saurer Rk. unmittelbar vor Beginn der Säurehämolyse u. ihre geringste Resistenz bei alkal. Rk. vor Beginn der Laugenhämolyse. Aus den Verss. ergibt sich die Forderung, daß der hämolyt. Index stets bei derselben  $[\text{H}^+]$  bestimmt werden muß, wenn vergleichbare Werte angestrebt werden. Dies ist ebenso notwendig, wie bei vielen andern Verss. das Einhalten einer bestimmten Temp. Vf. benutzt zurzeit eine 0,9%ig. NaCl-Lsg., die mit  $m/15$  Phosphatpuffer auf  $\text{pH} = 7,4$  eingestellt ist. Diese Fl. dient zur Herst. u. Verdünnung der Saponinlg., bzw. des Drogenauszuges u. zur Verdünnung des Blutes. Weitere Verss. ergaben mit aller Deutlichkeit, daß die Resistenzreihen für die einzelnen Saponine verschieden sind. Es ist daher notwendig, bei der Unters. von Drogen u. Saponinen immer mit derselben Blutart zu arbeiten, wenn vergleichbare Werte angestrebt werden. Bei der zur Charakterisierung eines isolierten Saponins üblichen Angabe über den hämolyt. Index ist daher stets auch die verwendete Blutart anzugeben. Sollen mit verschiedenen Blutproben derselben Tierspezies gewonnene Werte verglichen werden, so empfiehlt sich die Heranziehung eines bestimmten Saponins als Testobjekt. Die mit verschiedenen Proben Rinderblut wechselnder Resistenz durch Korrektur mit einem Testobjekt erhaltenen Werte für den hämolyt. Index erwiesen sich als untereinander vergleichbar. Als Testobjekt benutzte Vf. Saponin pur. albissim. Merck, das eine weiße Farbe besitzt, wenig hygroskop. u. gut l. ist. Das Saponin enthält aber noch eine große Menge von Verunreinigungen, das derzeit reinste Saponin ist das Digitonin Merck. An der hämolysehemmenden Wrkg. des Serums sind nicht nur das Cholesterin u. andere Serumbestandteile schuld, sondern in manchen Fällen auch die Pufferung des Serums, welche bewirkt, daß die saure Rk. der Saponinlg. mehr nach der alkal. Seite verschoben wird. Mitteilungen über den hämolyt. Index eines Saponins oder einer Droge haben also nur dann einen Zweck, wenn gleichzeitig

angegeben wird: Die Blutart, ob gewaschene oder ungewaschene Blutkörperchen, der Verdünnungsgrad der Blutkörperchen bzw. des Blutes, die [H] des Saponinblutkörperchensystems, was am besten bei Verwendung einer gepufferten NaCl-Lsg. möglich ist u. der gleichzeitig bestimmte Index eines anderen, auch für andere Untersucher leicht erreichbaren Saponins als Testobjekt. (Wien. med. Wchschr. 77. 179—81. Innsbruck.)

FRANK.

**E. Frank** und **E. Hartmann**, *Über das Wesen und die therapeutische Korrektur der hämophilen Gerinnungsstörung*. Die Plättchen des hämophilen Blutes verhalten sich nach Quantität u. Wrkg. wie die des n. Menschen. Das Proserozym des Hämophilen ist von n. Beschaffenheit. Das Plasma phosphaté des gesunden Menschen macht die Aktivierungszeit des hämophilen Proserozyms n. u. ist dadurch imstande, die Gerinnungsstörung des hämophilen Blutes vollständig zu korrigieren. Das hämophile Plasma phosphaté übt durch die in ihm im Übermaß enthaltenen stabilisierenden Substanzen auf die Umwandlung des von Gesunden stammenden Proserozyms eine starke Hemmung aus. In diesem Übermaß an stabilisierenden Substanzen ist das Wesen der hämophilen Gerinnungsstörung zu erblicken. Vff. erkannten in ihren Vers. als Träger der aktivierenden Substanzen, welche die hämophile Gerinnungsstörung zu beseitigen vermögen, das Plasma phosphaté. Es wurde festgestellt, daß bei 5 Fällen von Hämophilie noch 48 Stdn. nach Einführung von 20 ccm dieses Serums eine fast n. Gerinnungszeit eintrat. Es erscheint nicht unwahrscheinlich, daß durch Anwendung des Plasmas schwere hämophile Blutungen zum Stehen zu bringen sind u. chirurg. Eingriffe ermöglicht werden. (Klin. Wchschr. 6. 435—39. Breslau, Univ.)

FRANK.

**Y. Ischimoto**, *Mit welchem Bestandteile des Antigens ist die Impedinwirkung verbunden?* Durch Nativfiltrat von Staphylokokkus aureus wird am Meerschweinchen im Gegensatz zum gekochten Filtrat eine etwas größere Leukocythose, jedoch gegenüber dem Kochfiltrat weit kleinere Phagocythose der gleichen später injizierten Kokken hervorgerufen. Im Nativfiltrat sind also Phagocythose hemmende Stoffe, die durch Kochen zerstört werden (Impedin). Diese Stoffe befinden sich in der nicht in Ä. I. Fraktion. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 101. 420—25. Kyoto, Chirurg. Lab. Kais. Univ.)

MEIER.

**St. Progulski** und **Fr. Redlich**, *Über Diphtherieimmunsierung mit Diphtherietoxoid*. Mit dem Impfstoff *Diphtherietoxoid* (Herst. Wiener Serotherapie Institut) behandelten Vff. bisher 13 Kinder mittels subcutaner Injektion. Nach 40 Tagen zeigten 11 Fälle negative, die übrigen 2 schwache positive SCHICKSche Rk. Das Ergebnis der Schutzimpfung ist demnach als vollkommen befriedigend zu bezeichnen. (Wien. klin. Wchschr. 40. 284—85. Lemberg, Univ.)

FRANK.

**A. Adler**, *Über die Nebenwirkungen des Synthalins und ihre Beseitigung*. Die unangenehmen Nebenwrkkg. des *Synthalins*, welche sich meist in Störungen seitens des Magen-Darmkanals zeigen u. auf tox. Einflüsse auf die Leber bzw. Gallenwege hindeuten, können weitestgehend durch Darreichung von dehydrocholsaurem Na, dem Decholin, beseitigt werden. (Klin. Wchschr. 6. 493—94. Leipzig, Univ.)

FRANK.

**W. Grunke**, *Klinische Erfahrungen über Synthalinbehandlung des Diabetes*. Klin. Bericht über *Synthalin*. Die Beobachtungen von FRANK, NOTHMANN u. WAGNER werden in allen wesentlichen Zügen bestätigt. Nebenerscheinungen konnten allerdings beträchtlich häufiger als FRANK angibt, beobachtet werden. In 8 von 39 Fällen traten Magen-Darmstörungen auf, bei einzelnen Patienten waren diese Erscheinungen derart stark, daß die Synthalinkur abgebrochen werden mußte. Es wird eine vorsichtige, einschleichende Therapie mit kleinen Dosen u. synthalinfreien Tagen empfohlen. Die Tagesdosis von 50 mg sollte durchschnittlich nicht überschritten werden. Die von ADLER empfohlene gleichzeitige Darreichung von *Decholin* zur Erhöhung der Synthalinverträglichkeit hatte in 4 von 8 Fällen Erfolg. (Therapie d. Gegenwart 68. 108—12. Berlin, Städt. Krankenh. Moabit.)

FRANK.

**E. Frank**, *Über eine synthetische Substanz (Synthalin) mit insulinartiger Wirkung*. Vf. berichtet über Entstehung, Eigg. u. klin. Wrkg. des *Synthalins*. (Naturwiss. 15. 213—15. Breslau.) FRANK.

**J. Markowitz** und **S. Soskin**, *Pankreasdiabetes und Gravidität*. (Vgl. Proceed. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19. Lect. V. 71; C. 1926. II. 248.) Gravide pankreaslose Hündin zeigt unter Insulinbehandlung keine Störung des Kohlehydratgleichgewichts, ohne Insulin treten die diabet. Symptome in gleicher Schwere auf wie an nicht graviden. Eine Sekretion des fötalen Pankreas ins Blut der Mutter ist also unwahrscheinlich. (Amer. Journ. Physiol. 79. 553—58. Toronto, Dep. of Physiology.) MEIER.

**R. McCarrison**, *Die Wirkung von Mangan auf das Wachstum*. Tägliche Dosen von 0,889 mg  $MnO_2$  — entsprechend einer Mn-Konz. von 1 Teil Mn zu 12 600 Teilen Nahrung — wirkten bei jungen Ratten nach 32-tägigem Salzverbrauch wachstumverzögernd. Anscheinend kumulative Wrkg. — 0,0327 mg  $MnCl_2$  = 1 : 617,700 Teilen Nahrung wirkten wachstumfördernd. (Indian Journ. med. Res. 14. 641—48. Coonor, S. India, Pasteur-Inst.) GESENIUS.

**Thomas B. Osborne**, **Lafayette B. Mendel**, **Edwards A. Park** und **Milton C. Winternitz**, *Physiologische Wirkung von Nahrungsgemischen mit ungewöhnlichem Reichtum an Eiweiß und anorganischen Salzen*. Das Wachstum von weißen Ratten bei Nahrungsgemischen, die ca.  $\frac{2}{3}$  der zugeführten Kalorien in Form von Eiweiß enthalten, verläuft in n. Weise. Blut-Harnstoff u. Rest-N ist erhöht. Im Harn sind keine abnormen Ausscheidungsprodd. Die Nieren werden hypertroph., bereits nach kurzer Fütterungszeit. Die gleiche Nierenvergrößerung wird durch Fütterung mit großen Salzmengen, NaCl,  $Na_2C_2H_3O_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NaH_2PO_4$ , nicht mit Harnstoff erzielt. (Journ. biol. Chemistry 71. 317—50. New Haven, Yale Univ.) MEIER.

**H. H. Mitchell** und **Jessie R. Beadles**, *Der Eiweißnährwert von Leber, Herz und Niere des Rindes*. Bei einer Nahrung mit 8% Eiweiß, gedeckt durch Leber, Niere oder Herz, ist der Eiweißnutzwert ca. 74—77% (Milcheiweiß 83—86%). (Journ. biol. Chemistry 71. 429—35. Urbana, Univ. of Illinois, Dep. of Anim. Husbandry.) MEIER.

**Howard H. Beard**, *Der Nährwert von Plastein*. Plastein wurde aus Eiereiweiß hergestellt. Hydrolyse mit Pepsin bei  $pH = 4$  u. 37°, Eindampfen u. Abstumpfen auf  $pH = 4$ , Zusatz von 1% Pepsin u. 4-std. Erhitzen auf 60°, Abfiltrieren des entstandenen Plastein-Nd. u. Waschen. Fütterung dieses Prod. an Mäuse zeigt, daß es für N-Zufuhr ausreicht u. das Eiereiweiß als einzige Eiweißquelle ersetzen kann. (Journ. biol. Chemistry 71. 477—80. Cleveland, Lab. of Biochem. Western Res. Univ.) MEIER.

**Karl Harpuder**, *Über Vitamine und Avitaminosen*. Kurze Übersicht über Chemie u. patholog. Physiologie der einzelnen Vitamine. Bekämpfung der Avitaminosen am besten durch Verabreichung vitaminreicher natürlicher Nahrungsstoffe; Verwendung pharmazeutischer Vitaminpräparate meist unnötig. (Ztrbl. inn. Med. 48. 138—47. Forschungsinst. f. Bäderkunde u. Stoffwechsel, Wiesbaden.) HIRSCH-K.

**Hans Abels**, *Über Avitaminosen und Hypovitaminosen*. Übersichtsreferat. (Wien. med. Wchschr. 77. 181—85.) FRANK.

**Stanley G. Willimott** und **Frank Wokes**, *Wirkung der Bestrahlung auf Vitamin A*. Vf. versuchen nachzuweisen, ob nach Bestrahlung von Lebertran ein negativer Ausfall der blauen Farbrkk. mit  $AsCl_3$  oder  $SbCl_3$  eintritt als Zeichen einer vollkommenen Zerstörung des Vitamin A. Nähere Einzelheiten der Bestrahlungstechnik siehe Original. (Pharmac. Journ. 118. 217—18.) HIRSCH-KAUFFMANN.

**J. S. Hughes**, **J. B. Fitch**, **H. W. Cave** und **W. H. Riddell**, *Beziehung zwischen dem Gehalt der Nahrung an Vitamin C und dem Gehalt der Milch bei Kühen*. Es besteht keine wesentliche Abhängigkeit zwischen dem Gehalt der Nahrung u. dem der Milch. (Journ. biol. Chem. 71. 309—16. Manhattan, Kansas State Agric. Colloge.) MEIER.

**P. Reyher**, *Über den Einfluß ultravioletter Strahlen auf den C-Vitamingehalt der Kuhmilch. Erwiderung auf die Bemerkungen von K. Huldshinsky.* Entgegnung auf HULDCHINSKY (vgl. S. 1977). (Klin. Wchschr. 6. 455—56. Berlin.) FRANK.

**Malcolm Dixon**, *Über den Mechanismus des Oxydo-Reduktionspotentials.* Vf. versucht, die Hypothesen WIELANDS u. CLARKS über den biolog. Oxydationsvorgang miteinander zu verbinden. Es wird gezeigt, daß eine allgemeine Übereinstimmung zwischen den Substanzen vorhanden ist, welche nach WIELAND Wasserstoff an Pt abgeben u. solchen, die nach CLARK ein Red.-Potential besitzen, sowie umgekehrt, daß die Substanzen, die aus mit  $H_2$  beladenem Pt Wasserstoff entnehmen, ein Oxydationspotential haben. Aus der WIELANDSchen Theorie kann ohne weiteres die Red.-Potentialgleichung CLARKS abgeleitet werden. Die von WIELAND vertretene Annahme des aktivierten H-Atoms, das als solches übertragen wird, u. die Annahme CLARKS von einer Elektronenaktivität u. Übertragung von Elektronenpaaren sucht der Vf. dadurch zu vereinigen, daß er beide Vorgänge für möglich hält, indem z. B. in sauren Hydrochinonlsgg. mit sehr geringer Ionisation die Rk. hauptsächlich in der Abgabe von 2 H-Atomen des als  $H_2Ch$  zu formulierenden Hydrochinons besteht, während in alkal. Hydrochinonlsgg. mit sehr weitgehender Ionisation ( $Ch''$ ) die Rk. durch Abgabe von 2 Elektronen erfolgt. Bei Rk.-Verhältnissen, wo in der Hauptsache das Hydrochinon als  $HCh'$  vorliegt, besteht der Vorgang überwiegend in einem gleichzeitigen Verlust von einem H-Atom u. einem Elektron. — Die  $r_H$ -Skala wird eingehend mit der  $p_H$ -Skala verglichen. — Das abweichende Verh. der Sulphydrylgruppe von dem Verh. der anderen völlig reversiblen Farbstoffe, indem z. B. das Glutathion gegenüber Farbstoffen eine höhere Red.-Kraft besitzt als seinem gemessenen  $r_H$  entspricht, wird mit der Rk.-Trägheit der —SH-Gruppe zu erklären versucht, so daß  $H_2$ -Gas von der Elektrode wegzudiffundieren vermag. In diesen Systemen muß  $r_H$  streng mit  $\lg 1/P$  definiert werden, wo  $P$  der Druck des  $H_2$ -Gases ist, der mit der aktuellen  $[H']$  in der Lsg. im Gleichgewicht sein würde, u. nicht mit  $P'$ , dem aktuellen  $H_2$ -Gasdruck in der Elektrode selbst, der in solchen Systemen nicht mit  $P$  ident. ist. Im Gegensatz zu den völlig reversiblen Farbstoffen ist der  $r_H$  des Glutathions von dem Elektrodenmetall abhängig, indem Metalle, wie Hg, mit einer höheren  $H_2$ -Überladung in Glutathionlsgg. unabhängig von dem  $p_H$  u. der Glutathionkonz. gegenüber Goldelektroden eine höhere negative Spannung haben, so daß sich hieraus der  $r_H$  des reduzierten Glutathions in Übereinstimmung mit seiner Red.-Kraft gegenüber Farbstoffen zu etwa 7 ergibt. (Proceed. Royal Soc., London. Serie B. 101. 57—70. Cambridge, Biochem. Lab.) LOHMANN.

**Ch. Kroetz**, *Zur Biochemie der Strahlenwirkungen.* IV. Mitt. *Die Änderungen der mineralischen Gesamtbilanz unter dem Einfluß des Ultraviolettlichts.* (III. vgl. Biochem. Ztschr. 153. 165; C. 1925. I. 2570.) Die verabreichte kalorien-, vitamin- u. mineralreiche Nahrung führt an sich in 20-tägigem Stoffwechselfers. zu deutlicher Mineralisierung des Körpers; diese wird durch das kurzwellige Licht der Hanauer Quarzlampe erheblich für  $P$ ,  $Mg$  gesteigert, erkennbar herabgesetzt für  $Ca$ ,  $Na$ ,  $Cl$ , nicht wesentlich beeinflußt für  $K$ . Die renale W.-Ausscheidung nimmt zu. Es treten im Organismus Ionenverschiebungen sowie Änderung der Reaktionslage (Säuerung) ein. Die kurzwelligen Strahlen sind also ein *Transmineralisationsmittel*. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 120. 351—58. Greifswald, Med. Klinik.) P. WOLFF.

**T. A. Hughes** und **D. L. Shrivastava**, *Chininwirkung auf den Phosphorstoffwechsel beim Menschen.* Chinin in Antimalariadosen verursacht Phosphatretention. (Indian Journ. med. Res. 14. 601—17. Lahore, Medical College.) GESENIUS.

**L. A. Maynard** und **R. C. Miller**, *Untersuchungen über Calcifikation an Schweinen, die mit verschiedenem Eiweißzusatz gefüttert werden.* (Vgl. Ber. ges. Physiol. 36. 60; C. 1926. II. 1660.) Der Aschengeh. der Beinknochen ist bei einem Futter mit Fischmehl, Casein u. Blutmehl als Eiweißquelle höher als bei Leinsamenmehl unter gleichem

Geh. an Ca u. P. Das Gesamtwachstum der Tiere war im wesentlichen gleich. Bei geringem Geh. an Ca u. P war bei Casein-Blutmehl als Eiweiß in der Nahrung der Aschengeh. ca. 35% geringer als bei reichlicher Ca- u. P-Zufuhr. (Amer. Journ. Physiol. 79. 615—25. Ithaca, Cornell Univ., Lab. of Anim. Nutrition.) MEIER.

**R. C. Miller** und **L. A. Maynard**, *Untersuchungen über Calcifikation an Ratten bei einem Futter von Fischöl und verschiedener Fischmehle von Brevoortius Tyrannus*. (Vgl. vorst. Ref.) Das bessere Wachstum von Ratten bei Fischmehl als Eiweißgabe wird anscheinend durch die Art des Eiweißes bedingt, die bessere Verkalkung der Knochen beruht auf einem spezif. A.-I. Faktor des Fischmehls. (Amer. Journ. Physiol. 79. 626—32.) MEIER.

**E. Enderlen**, **S. J. Thannhauser** und **M. Jenke**, *Die Einwirkung der Leberexstirpation bei Hunden auf den Cholesterinstoffwechsel. Beobachtungen über ein gelbes Pigment im Blute nach Leberexstirpation (Xantorubin)*. Nach Leberexstirpation steigt bei längerer Lebensdauer der Gesamtcholesteringehalt (besonders die Cholesterinester) im Blute an (deutlicher bei Best. im Gesamtblut als bei Best. im Serum). Es wäre verlockend, anzunehmen, daß dieser Anstieg lediglich durch den Ausfall der Leber verursacht würde. Es ist aber (außerdem) durchaus möglich, daß durch die Leberausschaltung ein derartig starker Eingriff in das Getriebe des Gesamtorganismus verursacht wird, daß es zur Einschmelzung von Zellkomplexen anderer Organe u. dadurch zur Ausschüttung von Cholesterindepots kommen kann, die den Anstieg verursachen. — Die intensiv gelbrote Farbe des Serums von Hunden nach Leberexstirpation steht in auffälligem Widerspruch zu dem geringen Bilirubingehalt des Serums; zweifellos ist zum Teil die Färbung durch Bilirubin verursacht, zum andern Teile durch den Xantorubin genannten Farbstoff. Die Farbe des Serums (rötlichgelb) ist sehr lichtempfindlich u. verschwindet nach 12-std. Belichtung nahezu vollständig; die Fl. ist dann nur noch mißfarben. Bilirubin ist in Lsg. weniger stark lichtempfindlich. Aus Lsg. in Chlf. (aus dem Serum ausgeschüttelt) konnte Xantorubin neben Bilirubin nicht krystallisiert werden; es geht ohne HCl-Zusatz nicht in Ä.-Lsg.; die Ä.-Lsg. des Xantorubins wird nach einigen Minuten rötlich, auch im Dunkeln. Spektroskop.: 2 verwaschene Streifen, einen im Grün 552—535, einen im Blau 512—483; E. Abs. 429  $\mu\mu$ . Die Ä.-Lsg. kuppelt nicht mit Diazoniumlsg. Aus der Ä.-Lsg. ist der Farbstoff schon mit sehr verd. Sodalsg. extrahierbar, verändert sich aber sofort im alkal. Medium. Beim Ansäuern in alkal. Lsg. geht keine Spur mehr in Ä. über. Wahrscheinlich ist der Farbstoff, da in Alkali II., eine Carbonsäure. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 120. 16—24. Heidelberg, Univ.) P. WOLFF.

**William S. Collens**, **David H. Shelling** und **Charles S. Byron**, *Untersuchungen über die Physiologie der Leber. II. Einfluß von Adrenalin auf den Blutzucker nach Unterbindung der Leberarterie*. (I. vgl. S. 130.) Nach Unterbindung der Leberarterie ruft Adrenalin kurze Zeit danach typ. Blutzuckersteigerung hervor, ca. 24 Stdn. nach der Unterbindung ist diese Wrkg. im hypoglykäm. Zustande verschwunden. Dies wird auf eine allgemeine Glykogenverarmung bezogen. (Amer. Journ. Physiol. 79. 689—93. Brooklyn N. Y., The Jewish Hosp., Dep. of Patholog.) MEIER.

**R. C. Garry**, *Versuche zur Frage der Morphinwirkung auf die Darmperistaltik*. Morphin hat nach den Verss. in keiner Konz. eine sichere peristaltikfördernde Wrkg. am Meerschweinchendünndarm. Die überhaupt wirksame Schwellenkonz. liegt bei ca. 1:50 Millionen, sie bewirkt eine Verlängerung der zwischen den Gruppen peristalt. Tätigkeit eingeschobenen Pausen oder eine völlige Unterdrückung der peristalt. Wellen. Der Einfluß auf die Längs- u. Ringmuskulatur geht nicht immer dem auf die Peristaltik parallel. Oft wurde die schon von TRENDELENBURG beobachtete Erregung der Ringmuskeln zu unkoordinierten Zusammenziehungen gesehen, die nicht fortschritten u. keine erkennbaren Inhaltsverschiebungen bewirkten. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 120. 345—47. Freiburg, Pharmakol. Inst.) P. WOLFF.

**Ernst Raab**, *Über die Bedeutung anorganischer Salze für das Kontraktionsvermögen vegetativer Muskeln*. Glatte Muskeln der Wirbeltiere (Magen, Darm, Blase, Ureter) verhalten sich in isoton. nicht physiolog. Salzlsgg. vollkommen anders als der quergestreifte Muskel. In isoton. KCl-Lsg. mit  $\text{CaCl}_2$  u.  $\text{NaHCO}_3$  bleiben sie stundenlang erregbar, dagegen verlieren sie in  $\text{Ca}^{++}$ -freier Ringer- oder  $\text{NaCl}$ -Lsg. ihre Erregbarkeit. Ebenso werden die Skelettmuskeln nicht wie die glatten in  $\frac{1}{3}$ -1 isoton.  $\text{MgCl}_2$ -Lsg. unerregbar. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 215. 651—66. Kiel, Physiolog. Inst.) MEIER.

**G. Ettisch und J. Jochims**, *Dunkelfeld-Untersuchungen am überlebenden Nerven*. I. *Die Wirkung von Elektrolyten*. Die Veränderungen der Fasern des Froschischiaadius unter der Wrkg. von  $\text{H}^+$  u.  $\text{OH}$ -Ionen u. verschiedener Anionen u. Kationengemische werden untersucht, daraus werden Schlüsse auf chem. u. physikal.-chem. Struktur des Nerven gezogen. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 215. 519—44. Kaiser Wilhelm Institut für Physik.) MEIER.

**Edgar Wöhlisch und René du Mesnil de Rochemont**, *Die Thermodynamik der Wärmeumwandlung des Kollagens. Ein Beitrag zum Problem der thermischen Sehnenverkürzung. Untersuchungen über tierische Gewebe Nr. 4.* (3. vgl. WÖHLISCH, Ztschr. Biol. 85. 379. [1926]). Die aus einer allgemeinen thermodynam. Besprechung des II. Hauptsatzes gezogene Schlußfolgerung, daß die therm. Umwandlung des Kollagens bei der Sehnenkontraktion ein prinzipiell reversibler Vorgang nach Art der Rkk. heterogener, vollständiger Gleichgewichte in kondensierten Systemen ist u. nicht ein irreversibler Prozeß der Eiweißkoagulation, konnte im allgemeinen experimentell bestätigt werden. Als Kollagen I wird das genuine, als Kollagen II das aus diesem durch Wärmeeinw. entstehende Umwandlungsprod. bezeichnet; II befindet sich also nach der Arbeitshypothese der Vff. unterhalb des bei etwa  $59^\circ$  gelegenen Umwandlungspunktes in einem metastabilen Zustand. Dabei ist die Umwandlung des Systems Kollagen I  $\rightarrow$  II eine Funktion von drei Variablen, der Temp., des allgemeinen Druckes u. der Längsspannung bzw. des seitlichen Druckes in der Art, daß Steigerung des Druckes oder der Zugspannung eine Verlagerung des Umwandlungspunktes zu höheren Temp. zur Folge hat. Diese therm. Umwandlung des Kollagens ist auf Grund thermoelekt. Messungen eine endotherme Rk. Die latente Wärme der Umwandlung besteht aus 2 Summanden; sie ist eine mit steigender Temp. selbst stark ansteigende Temperaturfunktion. Die Kraft der therm. Sehnenkontraktion (die völlig von der Verkürzung in kalten Säuren u. Alkalien verschieden ist) steigt bis etwa  $95^\circ$  geradlinig an, wo sie einen Wert von ca. 30 kg/qcm erreicht. Von diesem Punkt an beginnt die Gelatinierung des Kollagens II. Die Messung der Volumänderung des Systems ergab eine geringe Zunahme von maximal nicht ganz  $\frac{1}{6}$ . Die Umwandlung liegt bei lockerem, kollagenem Gewebe (aus der Umhüllung der Sehne, aus subcutanem Bindegewebe usw.) bei einem Temperaturpunkt (58,5 bis  $59^\circ$ ), während die Sehne ein Umwandlungsintervall ( $57,5$ — $75^\circ$ ) aufweist. Dieses breite, der theoret. Forderung widersprechende Umwandlungsintervall der Sehne wird jedoch nicht dem Kollagen selbst als chem. Individuum zugesprochen, sondern durch das Auftreten innerer Spannungen erklärt, die sich nicht sofort ausgleichen können u. deshalb im Sinne einer Verlagerung des Umwandlungspunktes zu höheren Temp. wirken. Es wird angenommen, daß ebenso wie bei der Sehne es sich auch beim gespannten u. entspannten Kautschuk um ein von der Temp., dem allgemeinen Druck u. der Längsspannung abhängigen Gleichgewichte zweier Modifikationen des Kautschuks handelt. (Ztschr. Biol. 85. 406—34. Würzburg, Physiol. Inst., Univ.) LOH.

**David Rapport**, *Die spezifisch dynamische Wirkung von Gelatinehydrolysaten*. Gelatine u. ihre Hydrolysate durch Säure u. Trypsin summieren sich in ihrer spezif. dynam. Wrkg., während sich die Wrkg. des Glykokolls, die es für sich allein hat, durch gleichzeitige Gabe von Gelatine u. ihrer Hydrolysate nicht zu der Wrkg. der letzteren summiert, sondern aufgehoben wird. Die Wrkg. der Hydrolysate ist also gleichartig



mit der des Muttereweißes, nicht mit derjenigen der Aminosäuren. (Journ. Biol. Chem. **71**. 75—86. 1926. Cleveland, Dep. of Physiol. West. Res. University.) MEIER.

**W. J. Crozier**, *Galvanotropismus und Umkehr der „Hemmung“ durch Strychnin*. Die galvanotrop. Rk. von Würmern, Lineus, der mit dem Vorderende gegen die Anode gerichtet sich verkürzt, mit dem Vorderende gegen die Kathode sich verlängert u. quer zum Strom gestellt beide Enden der Kathode zurichtet, wird unter Strychnin-einw. so umgekehrt, daß kathod. u. anod. Rk. sich vertauschen. Die Rk. ist vom Cerebralganglion abhängig. Analoges Verh. zeigt Echiurus. Nicotin hat keine derartige Wrkg. (Journ. gen. Physiol. **10**. 395—405. Salisburg Cooe, Mount Desert Biolog. Station.) MEIER.

**Richard M. Brickner**, *Die Rolle der Capillaren und ihrer Endothelien in der Verteilung von kolloidaler Kohle durch den Blutstrom*. Nach intravenöser Injektion von Tusche finden sich die meisten Partikel kurze Zeit nach der Injektion in Milz, Leber, Knochenmark, Lunge, etwas weniger in Nebenniere u. Nierenrinde, am wenigsten findet sich in Muskel, Haut u. Gehirn. Von den Zellen der Organe nehmen die KUPFERSCHEN Zellen am meisten auf, die Endothelien der Kapillaren enthalten wesentlich weniger, mehr ist noch in den Blutmonocythen. (Bull. Johns Hopkins Hospital **40**. 90 bis 109. JOHNS HOPKINS Univ., Dep. of Pathology.) MEIER.

**Karl Harpuder**, *Salzwirkungen, Salzstoffwechsel und Wirkung der Mineralquellen*. Übersichtsreferat. (Klin. Wchschr. **6**. 481—83. Wiesbaden, Forschungsinst. f. Bäderkunde u. Stoffwechsel.) FRANK.

**Paul Roth**, *Sauerstofftherapie. Eine Methode für ihre Anwendung und Apparatur*. (Journ. Lab. clin. Med. **12**. 388—92. Battle Creek [Mich.], Battle Creek Sanit.) MEIER.

**Henry C. Fuller** und **Oscar B. Hunter**, *Isopropylalkohol. Eine Untersuchung seiner physiologischen Eigenschaften*. Unters. des Wirkungsbildes an Katze, Kaninchen, Affe u. Mensch. Es ist im wesentlichen dem A. ähnlich. Im Urin findet sich beim Menschen Aceton. (Journ. Lab. clin. Med. **12**. 326—49.) MEIER.

**D. Ackermann**, **K. Poller** und **W. Linneweh**, *Über das Verhalten des Trimethylaminooxyds in intermediären Stoffwechsel als biologischer Wasserstoffacceptor, besonders Sulphydrylgruppen gegenüber*. Ausführliche Mitteilung zu S. 611. (Ztschr. Biol. **85**. 435—52.) LOHMANN.

**Auguste Lumière** und **Félix Perrin**, *Über eine neue Organo-Metallverbindung des Goldes*. Die bei der Anwendung des Goldnatriumthiosulfats in der medizin. Praxis sich ergebenden Unzuträglichkeiten (geringe Haltbarkeit der Lsgg., intravenöse Injektion) veranlassen Vf. zur Darst. des goldthiopropansulfonsauren Na,  $\text{AuS}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ , das durch Behandlung einer Lsg. von überschüssigem thiopropanolsulfonsaurem Na mit einer konz. Goldchloridlsg. unter Rühren als gelatinöser, amorpher Nd. erhalten wird; ll. in W., unl. in organ. Lösungsmm., Zers. bei höherer Temp. Die 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. ist beständig u. wird bei subcutaner oder intramuskulärer Injektion leicht absorbiert; ihre Giftigkeit ist schwach, denn man muß beim Meerschweinchen die Dosis 0,10 g pro kg überschreiten, um eine tox. Wrkg. zu beobachten. (Compt. rend. Acad. Sciences **184**. 289—91.) W. WOLFF.

**Hellmut Husserl**, *Abasin*. Vf. berichtet über gute Erfolge mit *Abasin* (BAYER) als Sedativum. (Wien. med. Wchschr. **77**. 363—64. Sanatorium Purkersdorf bei Wien.) FRANK.

**F. Colmers**, *Chloräthyl mit „Eau de Cologne“-Zusatz zur Narkose*. Vf. empfiehlt ein von der Fa. JOHANN MARIA FARINA in den Handel gebrachtes, von SCHERING, Berlin, hergestelltes Chloräthyl, dem ein Optimum von kölnischem W. zugesetzt worden ist, als sehr geeignetes Narkosemittel. (Dtsch. med. Wchschr. **53**. 455. München.) FRANK.

**Joseph C. Aub**, **M. R. Everett** und **J. Fine**, *Die intravenöse Applikation von Aminosäuren an decerebrierten und mit Urethan narkotisierten Katzen*. Injektion von

5 g Glykokoll bewirkt eine starke Stoffwechselsteigerung an der decerebrierten Katze, nicht an der urethannarkotisierten. Glutaminsäure hat keinen deutlichen Effekt. (Amer. Journ. Physiol. 79. 559—70. Boston, HARVARD-Univ., Lab. of Physiol.) MEIER.

**Ef시오 Mameli und Edoardo Filippi**, *Biothermische Wirkung der organischen Substanzen*. (Vgl. Atti Congr. Naz. Chim. Industriale 1924. 390; C. 1925. I. 2387; HEFFTER, Handb. exp. Pharmakol. 1 u. 2. Bd. 1; C. 1920. III. 68.) Unter den wenigen bekannten hypertherm. wirkenden Substanzen sind einige, wie das *Cocain* u. das *Tetrahydro-β-naphthylamin*, giftig, andere, wie die Phenoxyessigsäure u. ihre Derivv., sowie Bestandteile der Farbhölzer, sind ungiftig. Vff. untersuchen 80 Substanzen auf ihre Verwendbarkeit zu therapeut. Zwecken. Sie stellen fest, daß die Ggw. der COOH-Gruppe in einer Verb. atherm., die der —NH·CO·CH<sub>3</sub>-Gruppe hypotherm. u. die der HO·CH<sub>2</sub>·CO-Gruppe hypertherm. Eigg. verleiht. In der erstgenannten Klasse von Substanzen machen nur die *Benzoessäure* u. die *Glykolsäure*, die temperatursteigernd wirken, eine Ausnahme, zu der zweiten gehören *Anilin* u. verschiedene der bekannten Antipyretika, die dritte umfaßt die *Phenoxyessigsäure* u. ihre Homologen, sowie die *Cumaranone* u. ihre Derivv., mit Ausnahme des *Aminoacetylcumaranons-3*, das hypotherm. Eigg. hat. Bei der Phenoxyessigsäure kann man die Hyperthermie als aus den hypertherm. Eigg. ihrer Komponenten (Glykolsäure u. Phenol) zusammengesetzt betrachten. Die temperatursteigernde Wrkg. der Glykolsäure führen Vff. auf die Kombination der OH-Gruppe mit der COOH-Gruppe zurück. Bei den Phenolinjektionen verhüten sie die nach anfänglichem Temperaturanstieg eintretende Temperatursenkung durch Veränderung der Intervalle der Einspritzungen u. der eingespritzten Dosen u. erreichen so auch in diesem Falle ein kontinuierliches Ansteigen der Temp. — Gleiches biotherm. Verh. wie die Phenoxyessigsäuren u. die Cumaranone zeigen auch die *Derivv. des Chromenols-3*. In diesen wirkt die Gruppierung C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O·CH<sub>2</sub>·CO— hypertherm. (analog dem Radikal der Phenoxyessigsäuren), während Substanzen, wie das *Luteolin*, die sich vom *Chromanon-4* mit der Gruppierung C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O·CH·CH<sub>2</sub>·C:O— ableiten, atherm. sind. Zu den Abkömmlingen des Chromenols-3, das auch ein Bestandteil des Farbstoffes der Früchte u. Blumen ist, gehören einige in den Farbhölzern enthaltene Substanzen, wie das *Hämatoxylin* u. das *Brasilin*. Das konstitutionell noch unbekanntes *Carthamin* (aus *Carthamus tinctorius*) wirkt hypertherm., während *Cumarin* hypotherm. Eigg. zeigt.

**Versuche.** Versuchsobjekte: Kaninchen u. Hunde, Apparatur zur Temperaturmessung von Vff. konstruiert. Substanzen werden in Öl suspendiert u. subcutan, in wenigen Fällen endovenös injiziert. *Petroläther* (Kp. 50—70°), *Ligroin* (Kp. 100—110°) u. die *Halogenkohlenwasserstoffe* geben Untertemp. von 0,4°. — *Nitrobenzol* nach 5 Stdn. Temperaturanstieg bis +0,8°, dann Senkung bis —1,2° unterhalb der n. Körpertemp. *o-Nitrobenzaldehyd*, *Diphenylamin*, *Antipyrin*, *Pyramidon*, *Chinolin* u. seine Derivv., *Acetanilid*, *Benzanilid*, *p-Anisidin*, *Phenacetin* wirken temperatursenkend, während *Anilin* in schwachen Dosen atherm. u. nur in starken Dosen hypotherm. Eigg. zeigt (0,1 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> pro kg Kaninchen nach 6 Stdn. —1,0°). — *Carbazol* erhöht die Temp. um 1,7°, *Pyroglutaminsäure* um 0,7° u. *Tetrahydro-β-naphthylamin* (CLOETTA u. WASER, C. 1913. II. 2151) um 3—4°. — Auch *Methylenblau*, *Phenyläthylamin* u. *Tyramin* steigern die Temp. bedeutend. — *Methylalkohol*, nach 5 Stdn. Maximum +0,9°, nach weiteren 7 Stdn. Minimum —1,3°. — *Äthyl*-, *Amyl*-, *Heptyl*-, *Allylalkohol* zeigen Hypothermie. — *Phenol* +1,6°, *Kresole* +1,2—1,3°, *Guajacol* +0,9—1,1°, *Thymol* +0,8—0,9°, *Naphthole* 0,5—0,6°. — 0,4 g *Chloralhydrat* pro kg nach 3—4 Stdn. —1,5°. — *Aceton*, *Acetophenon* u. *Benzo-phenon* sind hypertherm. — *Campher* erzeugt je nach der Dosis Hyper- oder Hypothermie. Temperaturmaximum (mit 0,15 g pro kg) +1,7°, Minimum (0,10 g pro kg) —1,2°. — Säuren, Säureamide, Aminosäuren, -ester u. Harnstoffe sind athermisch.

*Benzoessäure* +0,4°, *Glykolsäure* +1,4—1,7°. *Salicylsäure* wirkt in kleinen Dosen temperaturerhöhend, in größeren -senkend. *Acetylsalicylsäure* u. ihre Ester, *Carbanilid*, *Dulcin*, *Martin* u. *Kryogen* sind hypotherm. wirksam. — Zu den hypertherm. Derivv. des Harnstoffs gehört das *Kreatin*. — *Phenoxyessigsäure* +2,4° (bei 0,35 g pro kg); die 3 *Kresoxyessigsäuren* nach 10 Stdn. +1,1—1,6°. Die *Thymoxyessigsäure* u. die *Naphthoxyessigsäuren* zeigen schwächere Hyperthermie. Alle p-Jod-verb. (Gazz. Chim. Ital. 50. I. 166; C. 1920. III. 279) der genannten Säuren wirken temperatursteigernd, ebenso der Ester der *Phenoxyessigsäure*, während ihr Na-Salz hypotherm. wirkt. p-Jodphenoxyessigsäure nach 9 Stdn. +1,6°. *Cumaranon-3*, *7-Methyl-*, *6-Methyl-* u. *5-Methylcumaranon-3*, sowie *7-Isopropyl-4-methylchromanon-3* steigern in Dosen von 0,1—0,3 g pro kg die Temp. um 1,3—1,4°. *2-Isonitrosocumaranon-3* (Gazz. Chim. Ital. 52. II. 184; C. 1923. I. 765) u. *2-Isonitroso-5-methyl-7-isopropylcumaranon-3* nach 8 Stdn. +1,3—1,4°. — *Trypanrot* u. *Trypanblau* (0,10 g pro kg bei Hunden, 0,05 g pro kg bei Kaninchen) nach 6—7 Stdn. +1,0—1,5°. — Von den Alkaloiden wirken u. a. *Chinin* u. *Aconitin* hypotherm., *Strychnin* u. *Cocain* stark hypertherm. *Cocain* erhöht bei Hunden die Temp. um 3—5,8°. *Morphin*, *Atropin* u. *Apomorphin* verhalten sich je nach den angewandten Dosen hyper- oder hypotherm. — Unter den Glucosiden rufen *Santonin* u. *Digitalin* nach leichten temperaturerhöhenden Schwankungen Temperatursenkung hervor, während die Hormone *Adrenalin* (CLOETTA u. WASSER, C. 1915. II. 1305) u. *Tyrosin* temperatursteigernd wirken. Von den Vitaminen erhöht *Acamin* die Temp. (0,4 g pro kg) um 1,4—2,1°, *Inosin* (0,25 g pro kg) um 1,6—1,9°, *Phytin* (0,25—0,5 g pro kg) um 0,7—1,6°. (Annali Chim. appl. 16. 556—602. 1926.)

BENCKISER.

**C. E. Cahn-Bronner**, *10 Jahre Chininbehandlung der kruppösen Pneumonie*. Auf Grund langjähriger Erfahrungen empfiehlt Vf. zur wirksamen Behandlung der Lungenentzündung intramuskuläre Injektionen von Chinin in kleinen Dosen (0,5 g pro die), in Form von *Solvochin*, das die Injektionen schmerzlos gestaltet. (Therapie d. Gegenwart 68. 97—103. Frankfurt a. M., Univ.)

FRANK.

**M. Großmann**, *Wann wirkt das Diuretin hemmend und wann fördernd auf die Wasserausscheidung?* Per os genommen ist *Diuretin*. ein unzuverlässiges Diuretikum, da es nur bei anacidem Magensaft diuret. wirkt. Bei n. oder erhöhten HCl-Werten findet man oft sogar eine ausgesprochene Hemmung der W.-Diurese. Vf. verwendet deshalb als Diuretika der Theobrominreihe ausschließlich reines *Theobromin* oder das isomere *Theocin* u. hat seitdem keine Versager mehr. (Wien. klin. Wchschr. 40. 285—87. Zagreb, Univ.)

FRANK.

**Hans Bix**, *Decholin als Diuretikum*. *Decholin* (RIEDEL), das Na-Salz der Dehydrocholsäure, zeigte eine ausgezeichnete diuret. Wrkg. (Wien. klin. Wchschr. 40. 321—22. Wien, Franz Josef-Spital.)

FRANK.

**Th. Packheiser**, *Zur Gonoyatrenbehandlung der chronischen Gonorrhoe*. Das *Gonoyatren* stellt ein wertvolles Unterstützungsmittel bei der Behandlung der chron. komplizierten Gonorrhoe dar. Seine Verwendung soll möglichst intramuskulär erfolgen, die schnellere u. kräftigere Wrkg. der intravenösen Injektion ist nur im Beginne der Komplikationen u. bei der Provokation angebracht. (Dtsch. med. Wchschr. 53. 453 bis 454. Heidelberg.)

FRANK.

**R. Polland**, *Das Harnantiseptikum „Uvalysat Bürger“ in der Gonorrhöetherapie*. *Uvalysatum* (Herst. Fa. BÜRGER, Wernigerode) ist ein Dialysat aus *Folia urvae ursi*. Es bewährte sich bei Behandlung von Krankheiten der Harnorgane. (Wien. med. Wchschr. 77. 332—33. Graz.)

FRANK.

**C. E. Tharaldsen** und **J. Krawetz**, *Bemerkung über Blutwirkungen der Alkaloide von *Ceanothus Americanus**. Die Blutgerinnungszeit wird durch lokale Applikation u. Injektion von *Ceanothusalkaloiden* verkürzt. (Amer. Journ. Physiol. 79. 545—52. Evanston, Illinois, Dep. of Zoolog. Northwestern Univ.)

MEIER.

**Franz Kadlez**, *Über Istizin*. Mit dem seit 1923 eingeführten *Istizin* (Herst. I. G. Farbenindustrie), einem Dioxyanthrachinon, wurden stets gute Resultate als Abführmittel erzielt. Ungünstige Nebenerscheinungen wurden nicht beobachtet. (Wien. med. Wchschr. 77. 299—300. Wien, Kaiserin Elisabeth-Spital.) FRANK.

**Max Wolf**, *Über das Organluetin (Busson) als Diagnostikum und Therapeutikum in der Praxis*. Das *Organluetin* „Busson“ ist ein konstant wirkendes Präparat, das durch Fällung der wirksamen Substanzen u. Aufbewahrung im Trockenzustand hergestellt wird u. aus dem eine Lsg. von genau bestimmtem Gehalt gewonnen werden kann. Es dient zur cutanen Rk. für diagnost. Zwecke auf Lues, kann aber unter Umständen auch als Antiluetikum therapeut. benutzt werden. (Wien. med. Wchschr. 77. 199—201. Wien, Allgem. Poliklinik.) FRANK.

**Bruno Kisch**, *Nachweis, daß Kaliumsalzzufuhr potentielle Reizbildungsstellen des Venensinus in aktuelle verwandeln kann*. Durch Auflegen von K-Salz getränkten Filtrierpapierplättchen auf eine Stelle des Venensinus, von der nicht der Beginn u. der Rhythmus der Tätigkeit des Froschherzens ausgeht, kann diese mit K-Salz behandelte Stelle die Funktion des Kontraktionsausganges erlangen. Nach Entfernung des K-Salzes geht die Wrkg. zurück, besonders durch Auflegen von K-Salzplättchen auf die primäre Reizbildungsstätte wird der zuerst vorhandene Rhythmus wiederhergestellt. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 215. 673—74. Köln, Chem. Abt. des Physiol. Instituts.) MEIER.

**Rudolf Reitler**, *Über die Cadmiumbehandlung der Malaria*. Das *Cadmio*, eine Ölsuspension von Cadmiumsubsalicylat mit 5% Cd-Gehalt, zeigte der Malaria gegenüber eine günstige therapeut. Wrkg., die jedoch hinter der des Chinins zurücksteht. Dagegen ergab eine 1-wöchentliche kombinierte Chinin-Cadmioelbehandlung hinsichtlich Recidivverhütung bessere Resultate als eine 5-wöchentliche reine Chininbehandlung. (Wien. klin. Wchschr. 40. 314—17. Prißren, Bakteriolog. Station u. Kreisspital.) FRANK.

**A. Mahnert** und **H. Siegmund**, *Tierexperimentelle Studien über die Wirkung von Corpus-luteum-Substanzen auf die Ovarialfunktion*. Vers. mit 2 aus dem Corpus luteum hergestellten Präparaten, dem *Sistomensin* u. *Agomensin* (Herst. CIBA). Das Luteolipoid *Sistomensin* kann wohl eine Wrkg. auf den Oestrus in Form einer Verlängerung der Dauer desselben zeigen, aber nicht eine Wrkg. im Sinne einer Hemmung der Follikelreife. Mit *Agomensin* ließ sich bei Inzuchtmäusen der Eintritt der Brunst herbeiführen, aber nicht bei kastrierten Mäusen. Mit einem neuerdings von der CIBA geliefertem *Agomensin* gelang es allerdings, kastrierte Mäuse in Brunst zu bringen. (Wien. klin. Wchschr. 40. 281—84. Graz, Univ.) FRANK.

**R. Possek**, *Das Noviform in der augenärztlichen Praxis*. Klin. Bericht über *Noviform* u. *Xeroform* (Chem. Fabrik HEYDEN). Vf. macht auf die vorzüglichen Heilerfolge dieser seit vielen Jahren eingeführten Präparate erneut aufmerksam. (Wien. med. Wchschr. 77. 333. Graz, Barmherzigenhospital.) FRANK.

**R. Straumann**, *Veränderungen am lymphatischen Apparat infolge Arsenvergiftung*. Fast alle Versuchstiere, wie Hunde, Kaninchen, Meerschweinchen u. Ratten zeigen nach As-Zufuhr, bei jeder Anwendungsform u. Dosierung, degenerative Veränderungen am Lymphapp.: As vermag als Zellgift, sowohl intravenös wie oral verabfolgt, die Lymphknoten stark zu schädigen, schon nach Stdn. — wie auch oft erst nach wochenlanger Einw. Diese Schädigungen befallen sowohl Milz wie auch Lymphknoten u. Tonsillen u. zeigen sich am schönsten in den Sekundärknötchen. Chron. As-Intoxikation vermag die Befunde nicht zu steigern, schon nach einmaliger Injektion kann der ganze gesuchte Befund klar zutage treten. Kleine As-Mengen u. lange Lebensdauer nach der letalen Dosis verursachen geringere Veränderungen. Beim Menschen besteht einstweilen nur die Wahrscheinlichkeit, daß die Veränderungen an den Lymphknoten durch As-Intoxikationen bedingt werden, da irgendwelche Schädigungen anderer Art, die Follikelnekrosen zu verursachen vermögen, mit absol. Sicherheit

nicht auszuschließen sind. Um diese Sicherheit zu erlangen, mußten in Zukunft mehrmals nach As-Vergiftungen die gleichen Beobachtungen am menschlichen Lymphapp. erhoben werden. Die vom Vf. seit vielen Jahren am Lymphapp. von As-Leichen angestellten Beobachtungen waren bisher negativ. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 9. 266—90. Basel, Gerichtlich-medizin. Inst.) FRANK.

**Walther Schwarzacher**, *Neuere Erfahrungen über tödliche Arsenikvergiftungen*. Überblick über in den letzten 5 Jahren im Grazer Inst. für gerichtliche Medizin untersuchte, tödlich verlaufene Vergiftungsfälle mit As. Im allgemeinen war der Verlauf u. der anatom. Befund in der für As-Vergiftungen typ. Weise zu beobachten. Als eine in letzter Zeit bestätigte Erfahrung hebt Vf. hervor, daß der Befund einer auffallend gelblichen Verfärbung im Bereiche des Magendarmtraktes u. der räumlich naheliegenden Organe durch postmortal gebildetes  $As_2S_3$  bedingt sein kann u. daß diese Erscheinung bei richtiger Wertung ein nicht zu vernachlässigendes diagnost. Hilfsmittel, namentlich bei der Unters. alter, exhumierter Leichen, abzugeben vermag. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 9. 257—65. Graz, Univ.) FRANK.

**Ernst Ziemke**, *Über eine tödliche Vergiftung durch ein Gemisch von Kalialaun, Zinksulfat und Kupfersulfat. Zugleich ein Beitrag zum Korpfsuschertum*. Gegen ein Gallensteinleiden hatte ein Korpfsucher einer 66-jährigen Frau eine Flasche mit Öl, eine Schachtel mit Pillen u. ein „Teegemisch“ verkauft. Nach dem Genuß des angeblichen Tees verstarb die Kranke unter heftigen Schmerzen. Bei der Unters. stellte sich heraus, daß der „Tee“ ein Gemisch aus 56,1% Kalialaun, 47,8%  $ZnSO_4$  u. 0,946%  $CuSO_4$  war. Der Korpfsucher hatte die Medikamente aus einer Fabrik pharmazeut. Präparate in Magdeburg bezogen, hier war eine Verwechslung passiert, an Stelle des Tees war ein von der gleichen „Fabrik“ in den Handel gebrachtes Vaginalpulver geliefert worden. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 9. 291—301. Kiel, Univ.) FRANK.

**M. A. Rakusin**, *Magnesiumhydroxyd als Gegengift gegen Sublimat*. Magnesia usta, besonders aber  $Mg(OH)_2$ , eignen sich als Gegengifte nicht nur gegen die Salze des Hg, sondern auch gegen die des Cu u. Zn. Die Magn. usta ist dem  $MgCO_3$  vorzuziehen, da die Fällung der Schwermetalle hierbei ohne Gasentw. vor sich geht. Das beste Gegengift gegen  $HgCl_2$  u. die übrigen Salze des Hg u. anderer Schwermetalle bleibt nach wie vor die Holzkohle. (Münch. med. Wchschr. 74. 325—26.) FRANK.

**B. Mogilnitzkie**, *Zur pathologischen Anatomie des vegetativen Nervensystems bei Vergiftung durch Methylalkohol*. Die Befunde des Sektionsmaterials von 5 Fällen von Vergiftung durch Methylalkohol werden angeführt. In allen Fällen fast dieselben klin. Erscheinungen: schwach ausgeprägte Trunkenheit, Übelkeit, Erbrechen, Kopfschmerz. Nach einigen Stdn. rascher Puls, kolikartige Schmerzen im Magen u. Darm, Trockenheit im Munde u. Abschwächung der Sehkraft. Der Tod erfolgte unter völliger Erblindung, starker Atemnot u. Sinken des Blutdrucks. Im anatom. patholog. Befunde stehen Veränderungen des somat. u. vegetativen Nervensystems im Vordergrund. Methylalkohol ist ein spezif. Gift für das vegetative System. Eines der Kennzeichen einer tox. Einw. von  $CHCl_3$  u. Methylalkohol auf den Nervenapp. der Ganglien ist das Fehlen von Proliferation u. der Untergang der Satelliten. Infolge von Fehlen von Gefäßveränderungen sind die patholog. Prozesse in allen Teilen des vegetativen Systems dieselben. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 9. 302—11. Moskau, Ssimaschko-Krankenh.) FRANK.

**Chas. C. Haskell, R. C. Alley und P. E. Prillaman Richmond**, *Blutentnahme und -transfusion in der Behandlung der Phenolvergiftung*. Minimale tödliche Dosis Phenol ist 0,3—0,4 ccm acid. carb. liq. pro kg Hund. Großer Aderlaß mit gleichzeitiger Infusion von n. Blut hat schädigende Wrkg., wird anstatt des entnommenen Bluts  $NaCl$ -Lsg. infundiert, wird der Vergiftung entgegengewirkt. (Journ. Lab. clin. Med. 12. 313—18. Med. Coll. of Virginia, Dep. of Pharmacolog.) MEIER.

**J. M. Watt**, *Die Wirkung der aktiven Substanzen von Urginea Burkei*, Bkr. Diese Pflanze (Transvaal Slangkop, Burkes Slangkop) ruft unter dem Viehstand Vergiftungen hervor. Von den von GEORGE isolierten Glucosiden ist das dunkelrote giftig für Tiere, wirkt auf Herz u. Kreislauf digitalisähnlich, auch diuret., wohl durch verstärkte Herztätigkeit u. gesteigerten Blutdruck. Das farblose Glucosid ist für Katzen giftig, es verursacht schwere Lähmungen des Zentralnervensystems u. der Atmung mit beträchtlicher Frequenzverminderung. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 120. 65—76. Johannesburg, Univ.) P. WOLFF.

**Fortschritte der Heilstoffchemie**, dargest. von Josef Houben Abt. 1. Das deutsche Patentschriftwesen, bearb. von J. Houben. Bd. 2. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1927. 4<sup>o</sup>. 2. 1901—1907. (XI, 974 S.) M. 80.—; Hldr. M. 90.—.

**Handbuch der praktischen Therapie**. Hrsg. v. Nikolai Guleke, Franz Penzoldt, Roderich Stintzing. 6. Aufl. Lfg. 25. Bd. 3. Bg. 31—40. (S. 489—638.) Jena: G. Fischer 1927. 4<sup>o</sup>. M. 6.—.

**Fernando Rietti**, La terapia insulinica con una appendice di tecnica: guida pratica per i medici. Torino: unione tip. Torinese <ditta Eredi Botta> 1927. (109 S.) 8<sup>o</sup>. Biblioteca di cultura medica. N<sup>o</sup>. 2. L. 10.

**Synthalin og Diabetes**. Syntetisk fremstillet Medikament med insulinagtig Virking per os og dets Anvendelse ved Sukkersygen. I. (Nordisk Bibliotek for Terapi, redig. af Marius Lauritzen. Bind V, Hæfte 4). Kopenhagen: Jacob Lund 1927. (36 S.) 1.75.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Francis H. Carr**, *Insulin und seine Herstellung*. Man verhindert die Insulinzerstörung durch Pankreasenzyme mittels Enzymfällung durch A., durch Einfrieren, durch Ansäuern mit  $H_2SO_4$  unter  $pH = 3,5$ . Vf. gibt ein klares Schema der Insulinergewinnung. (Pharmaceutical Journ. 118. 244—45. London.) F. MÜLLER.

**Wm. Böhme**, *Ist Saproviton ungefährlich?* Die Gesamtzahl der bisher vollzogenen Saprovitininjektionen, die 20000 weit überschreitet u. die Tatsache, daß der wissenschaftlichen Abteilung des Serumwerkes Berichte über Schädigungen oder Todesfälle als ausschließliche Folge von Saproviton nicht zugegangen sind, glaubt Vf. im Sinne der Ungefährlichkeit der Fiebertherapie mit Saproviton B einschätzen zu dürfen. (Dtsch. med. Wchschr. 53. 452. Dresden, Sächsisches Serumwerk.) FRANK.

**Willy Peyer** und **Felix Diepenbrock**, *Über Kohlensäure- und Sauerstoffbäder sowie über Fichtennadelextrakte und deren Ersatzstoffe*. (Vgl. Apoth.-Ztg. 40. 939; C. 1926. I. 166.) Vff. stellen an gute Präparate die Anforderung, daß möglichst viel  $O_2$  in gleichmäßiger Entw. in 20—30 Min. abgegeben wird u. daß die Zers. des Perborats vollständig sein müsse. Letzteres wurde in 1<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. Lsg. mit 1/10-n.  $KMnO_4$  titriert, bzw. das nach  $4(NaBO_3 \cdot 4H_2O) = 4H_2O_2 + Na_2B_4O_7 + 11H_2O + 2NaOH$  entstandene  $H_2O_2$  nach dem Ansäuern mit  $H_2SO_4$ . Ein Badesauerstoffsalz war mit 50%  $NaHCO_3$  verfälscht. — Die Prüfung der Katalysatoren wurde mit 1<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. Na-Perboratlg. vorgenommen. Nach Zusatz der genau entsprechenden Menge Katalysator wurde nach 5, 10, 15, 20 u. 30 Min. der unzersetzte Anteil Perborat mit 1/10-n.  $KMnO_4$  titriert. Die Menge des Katalysators ist von bedeutendem Einfluß (Tabelle!). Von DUSCHNER-Berlin hergestellte Tabletten, die Sauerstoffsalz u. Katalysator vereinigt enthielten, gaben während der Badedauer fast gar keinen  $O_2$  ab. Mit *Oxybalneon* war der Ablauf der  $O_2$ -Entw. n., 1/3 blieb ungenützt. Titrationswerte werden weiterhin für *Kalozet*, *verstärktes Kronenreif*, *Universana*, *Driesch*, *Coniferol*, *Dr.-Bergmann*, *Dr.-Schleich*, *Ozet*, *Odozon*, u. *Kronenreif-Sauerstoffbäder* mitgeteilt (Tabelle, die auch die nach 5—10 Min. abgespaltene u. die im Bad ungenutzte  $O_2$ -Menge enthält). —  $CO_2$ -Bäder der Fa. Leitholf-Krefeld bestanden aus Ameisensäure (85%) u. tablettiertem  $NaHCO_3$ , bzw. aus letzterem u. Aluminiumsulfat.  $CO_2$ -Menge:

130—140 l/Bad. In einem Falle waren dem  $\text{NaHCO}_3$  Fichtennadelöl u. Fluorescein zugesetzt. *Schleichs CO<sub>2</sub>-Bad „Gasperle“* bestand aus  $\text{NaHCO}_3$  u. Ameisensäure; das *„Kohlensäurebad in Turm“* (Pyrgos-Radebeul) aus  $\text{NaHCO}_3$  u.  $\text{NaHSO}_4$ .  $\text{CO}_2$ -Menge ca. 135 l/Bad. — *Fichtennadelextrakte* lassen einen Zusatz von Sulfitlauge sehr genau durch ihr Capillarbild erkennen. Bei reinem Extrakt sehr geringe Steighöhe, mit steigendem Sulfitlaugegehalt gleichmäßiges Wachsen. Die ganze obere Hälfte des Sulfitlaugestreifens war braunschwarz; bei reinem Extrakt nur sehr schmale Zone von abweichender Form (Tabelle der Steig- u. Zonenhöhen für 30, 50 u. 70% Sulfitlaugezusatz). Die Capillarbilder wurden im PLATZschen App. hergestellt. Auch die PROCTER-HIRSTsche Rk. läßt Zusätze über 10% erkennen. Qualitative Prüfung der Asche auf  $\text{SO}_2$ , bzw. des Extraktes mit  $\text{KJO}_3$ -Stärkepapier.

Die Zuss. des *Phakopin-Kraftbades*, *Silvapen-Badesalzes*, *Pinodor*, *Agfozon*, *Silvapen*, *Montozon*, *Fichtennadelbad Schönberner* u. der *Schwarzwald-Tannen-Ozonbade-tabletten* werden mitgeteilt. Vf. heben die Präparate der Pino A.-G., sowie die Silvanaessenzen u. die Hermsenschen Erzeugnisse (frühere Besprechung) hervor. — Die Wrkg. der künstlichen Bäder wird an Hand ärztlicher Literatur diskutiert. (Apoth.-Ztg. 41. 1315. 1328—29. 1926.) HARMS.

**Eduard Popper**, „*Arsoferrin-Tektolettes*“. Die *Arsoferrin-Tektolettes* (Herst. Apotheke zum heiligen Geist, Wien) stellen eine organ. As-Fe-Verb. mit Glycerinphosphorsäure dar. Der Fe-Gehalt beträgt 11,43%, der Gehalt an As 0,22%. Das Präparat enthält ferner 33,3% Extrakt. *Gentianae* u. hat sich klin. bewährt. (Wien. med. Wchschr. 77. 202.) FRANK.

**Ferdinand Lebermann**, *Klinische Erfahrungen mit Helpin*. *Helpin*, eine Kombination aus Lecithin, Glycerin u. Verb. des Na, K, Ca, der Mg,  $\text{CO}_2$  u.  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Herst. Chem. Fabrik Gruna-Berlin). Mit dem Präparat konnte in geeigneten Fällen, wie Tuberkulose, Anämien u. Schwächezuständen aller Art eine Hebung des Allgemeinzustandes, der EBlut u. des Körpergewichts erzielt werden. (Dtsch. med. Wchschr. 53. 398—400. Würzburg, Juliusospital.) FRANK.

**Oskar Nemetz**, *Erfahrungen mit Eaton*. *Eaton* (Herst. Eaton-Gesellschaft, München) ist ein Nährpräparat aus leicht resorbierbaren Eiweißspaltprod. mit Hydrolysat von Blut, Bindegewebe u. andern wichtigen Organbestandteilen. Seine roborierende, appetitanregende Wrkg. bei Tuberkulose u. Schwächezuständen war gut. (Wien. med. Wchschr. 77. 300. Wien, Krankenh. d. barmherzigen Brüder.) FRANK.

## G. Analyse. Laboratorium.

**Ludwig Lewisohn**, *Patent-Reaktor, ein selbsttätiger Reagenzglashalter*. Beschreibung u. Abb. eines selbsttätigen Reagenzglashalters (Herst. H. SCHACHTEL, Berlin O. 34). Das automat. gehaltene Reagenzglas wird durch die Erschütterung der sd. Fl. mittels einer Spiralfeder in leicht schwingende Bewegung versetzt, so daß ein Überkochen der Fl. vermieden wird. (Dtsch. med. Wchschr. 53. 413. Berlin.) FRANK.

—, *Laboratoriumsbrenner*. Eine Neukonstruktion von neigbaren Bunsenbrennern nach J. S. BRETON, Konstrukteur: Société S. A. C. A. M., 16. rue de Bellechasse, Paris. (La Nature 1927. 183.) BEHRLE.

—, *Laboratoriumsuntersätze*. Untersätze für runde Glasflaschen aus Blei nach DUCLAUX (vom Inst. Pasteur), die Temp. bis 300° aushalten u. von Wasser- u. Ölbädern nicht angegriffen werden. Hersteller: Etablissements Neveu-Fontaine, 16 à 20 rue Monsieur-le-Prince, Paris. (La Nature 1927. 183.) BEHRLE.

**T. Hashimoto** und **C. C. Wu**, *Eine einfache Laboratoriums-Quarzquecksilberlampe*. Beschreibung mit 2 Figuren. (Science 65. 187—89. Stanford, Univ.) BEHRLE.

—, *Apparat zur Entwässerung von flüchtigen Flüssigkeiten*. Dest.-App. zur Dehydratisierung von flüchtigen Fl. unter Verwendung von ungelöschtem Kalk. Man

kann mit ihm in 8 Stdn. 10 l wasserfreien Ä., Bzn. u. Aceton u. 4—5 l absol. A. erhalten. Hersteller: Etablissements Poulenc frères, 86—92, rue Vieille-du-Temple, Paris. (La Nature 1927. 183—84.)

BEHRLE.

**P. Lecomte du Nouy**, *Betreffend die Ringmethode zur Messung der Oberflächenspannung*. Bemerkungen über die Grenzen der Anwendung der Ringmethode insbesondere gegenüber den Beanstandungen von JOHLIN (Science 64. 93; C. 1926. II. 1551.) (Science 65. 160—61. Rockefeller Inst. for Med. Res.)

BEHRLE.

**H. B. Dorgelo**, *Gasentladungserscheinungen und Vakuumspektroskopie*. Ein zusammenfassender Vortrag über Methoden, Ergebnisse u. Aufgaben der Vakuumspektroskopie. (Physica 7. 33—50. Delft.)

K. WOLF.

**I. M. Kolthoff** und **F. Tekelenburg**, *Änderung von  $p_H$  in Puffergemischen bei wechselnden Temperaturen*. Es wurden mit Hilfe von H- u. Chinhydronelektrode die  $[H^+]$  in verschiedenen Lsgg. zwischen 10 u. 60° gemessen (vgl. S. 1618 u. TEKELENBURG, Diss. Utrecht 1926). Es wurden benutzt: Ameisen-, Essig-, Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glykol-, Milch-, Wein-, Citronen-,  $\alpha$ -Oxybutter-,  $\beta$ -Oxybutter-, Brenztrauben-, Tartro-, Äpfel-, Fumar-, Malein- u. Phthalsäure, Glykokoll, NaOH u.  $Na_2CO_3$ , sowie Salze obiger Säuren u. Puffergemische aus den Säuren u. ihren Salzen. Die  $[H^+]$  von üblichen Puffergemischen ist von der Temp. fast unabhängig. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46. 33—41. Utrecht, Univ.)

BIKERMAN.

**Endre Berner**, *Über die wichtigsten Fehlerquellen bei der Bestimmung der Verbrennungswärme*. I. Am einfachsten geschieht die Kalibrierung der BERTHELOTschen Bombe mit Hilfe der Benzoesäure als Standardsubstanz, ein Verf., das außerdem den Vorteil der Elimination einer Reihe von Fehlern bietet, besonders wenn man dafür Sorge trägt, daß die Temp.-Erhöhung stets nahezu die gleiche ist. Trotzdem sind noch 2 Hauptfehlerquellen vorhanden, nämlich bei der Verbrennung u. bei der Messung der entwickelten Wärmemenge. — 1. Der Verbrennungsprozeß in der Bombe kann unvollständig sein, indem Substanz verspritzt wird oder Rußldg. eintritt oder CO auftritt; in den beiden letzten Fällen läßt sich eine Korrektur dadurch anbringen, daß man den C wägt u. mit der Verbrennungswärme des amorphen C multipliziert, bzw. das CO in  $PdCl_2$ -Lsg. leitet. Am zweckmäßigsten ist es, die  $O_2$ -Konz. so zu regulieren, daß die Verbrennung vollständig verläuft, was erreicht ist, sobald ein 2. Vers. bei erhöhtem  $O_2$ -Druck das gleiche Resultat liefert. In jedem Fall ist die Bombe genau auf Rußreste zu untersuchen sowie die Verbrennungsgase nach folgender Methode auf CO zu prüfen: Eine mit den Gasen gefüllte 2-Literflasche wird mit 10—15 ccm  $PdCl_2$ -Lsg. versetzt, geschüttelt u. stehen gelassen; noch 0,003 Vol.-% CO geben eine schwarschimmernde Haut. Größte Aufmerksamkeit ist auf den angewandten  $O_2$  zu richten, der fast stets brennbare Verunreinigungen enthält, was Fehler verursacht, die durch die Eichung mit Benzoesäure nicht eliminiert werden. Der  $O_2$  kann durch Überleiten über erhitzte Pt-Bleche u. Pd-Asbest gereinigt werden. — Für genauere Messungen ist es besser, statt eines Fe-Drahtes einen Pt-Draht zu verwenden. — Schließlich werden Fehler durch Bldg. von  $HNO_3$  hervorgerufen; die  $HNO_3$ -Menge wird durch Titration bestimmt u. die notwendige Korrektur mit Hilfe der Bildungswärme der  $HNO_3$  berechnet; die Größe dieser Korrektur ist vom  $O_2$ -Druck u. der Substanzmenge abhängig u. muß nach jeder Verbrennung bestimmt werden. (Tidskr. Kemi Bergvaesen 7. 17—20.)

W. WOLFF.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**A. Vürtheim**, *Die Bestimmung von Perchlorat im Chilesalpeter mit Hilfe von Nitron*. Die Methode beruht auf der Red. des Nitrats mit DEWARDAScher Legierung in Ggw. von Alkali u. Fällung des  $ClO_4^-$  als Nitronverb. in essigsaurer Lsg. Jodate u. Borate in den üblichen Mengen stören nicht. — Die Vorschrift zur Analyse des



*Chilesalpeters* ist folgende: 10 ccm einer filtrierten Lsg. von 50 g Salpeter in 500 ccm W. werden im 100 ccm-Kolben mit 20 ccm W. u. 2 ccm 96%ig. A. versetzt u. unter W.-Kühlung 2-mal je  $1\frac{1}{4}$  g DEWARDASche Lsgierung u. 10 ccm 30% ig. NaOH zugefügt. Nach 1-std. Stehenlassen säuert man mit 15 ccm Eg. an, füllt auf 100 ccm auf, schüttelt schwach, filtriert u. gibt zu 25 ccm dieser Lsg. 2 ccm 10%ig. Essigsäure u. 10 ccm einer 2%ig. Lsg. von Nitron in verd. Essigsäure. Nach 18—24-std. Stehen haben sich die stark brechenden Prismen des Nitronperchlorats ausgeschieden, die in einem Goochtiiegel gesammelt u. mit 10 ccm k. W. gewaschen werden; der Tiegel wird dann bei 105° ( $\pm 1$  Stde.) konstant gemacht.  $\% \text{KClO}_4 = \text{mg Nd.} \times 0,4 \times 0,3392$ . (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46. 97—101. Maastricht, Landwirtschaftl. Prüfungsstation.)

W. WOLFF.

**Ludwig Moser** und **Alfred Brukl**, *Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen*. VIII. Mitt. *Die Bestimmung des Thalliums als Thallium(I)-chromat und seine Trennung von anderen Elementen*. (Zum Teil nach Analysen von **L. Kossek**.) (VII. vgl. S. 496.) Der Best. des Tl als TlJ haften verschiedene Unzulänglichkeiten an. Dagegen gibt die *Chromatmethode* brauchbare Resultate, wenn man zum Auswaschen des Nd. eine geeignete Fl. verwendet; letztere wurde durch besondere Verss. über die *Löslichkeit des  $\text{Ti}_2\text{CrO}_4$*  in diversen Lösungsmm. ermittelt. Die sd. ammoniakal. Lsg. des Tl(I)-Salzes wird mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  versetzt, bis sie 2% davon enthält, der ausgeschiedene Nd. nach 12-std. Stehen mit 1%ig.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lsg. dekantiert u. mit 50%ig. A. durch ein Asbest- oder Glasfilter filtriert u. sorgfältig gewaschen. Der Nd. wird bei 120° getrocknet u. dann gewogen. — Die *Trennungsmethoden* beruhen z. T. auf der Eigenschaft der *Sulfosalicylsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}^1\text{COOH}^2\cdot\text{SO}_3\text{H}^5$ , mit gewissen Metallionen in Ggw. von OH-Ion l. Komplexionen zu bilden. Zur Reinigung wird diese Säure als gesätt. Lsg. in 96%ig. A. 3 Tage stehen gelassen, vom Nd. abfiltriert u. diese Behandlung mehrmals wiederholt. — Zur Trennung von *Blei* wird die saure Lsg. mit wenig  $\text{H}_2\text{SO}_3$  reduziert,  $\text{SO}_2$  ausgekocht u. nach Zusatz von 20 ccm Sulfosalicylsäure (1:2) u. überschüssiger Diammonphosphatlsg. schwach ammoniakal. gemacht; jetzt wird einige Min. gekocht, nach mehrstd. Stehen das Pb-Phosphat durch Asbest filtriert, mit etwas  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u. ca. 1%  $\text{NH}_3$  enthaltendem W. gewaschen u. auf Dunkelrotglut erhitzt. Das Filtrat wird eingengt, ammoniakal. gemacht u. mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  gefällt. — Eine halogenfreie Lsg. von Tl u. *Mangan* wird mit wenig  $\text{H}_2\text{SO}_3$  versetzt, 20 ccm Sulfosalicylsäure zugefügt, zum Sd. erhitzt, überschüssige 10%ig.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lsg. zugegeben, schwach ammoniakal. gemacht u. kurze Zeit gekocht. Der Nd. wird nach dem Waschen mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u.  $\text{NH}_3$ -haltigem W. in  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  übergeführt, während im Filtrat wie oben das Tl bestimmt wird. — Die Trennung von *Aluminium* bzw. *Eisen* bzw. *Chrom* geschieht so, daß diese Metalle in Form beständiger ll. Komplexe in Lsg. gehalten werden, während das Tl als  $\text{Ti}_2\text{CrO}_4$  bestimmt wird. (Auf eine quantitative Best. des Cr muß natürlich verzichtet werden.) — Eine *Zink*- u. Tl-haltige Lsg. wird bei 60° bis zur Klärung mit  $\text{NH}_3$  versetzt u. mit Chromat gefällt; nach 12-std. Stehen wird über Asbest filtriert, mit verd.  $\text{NH}_3$  (1:3) gewaschen. Im Filtrat wird das Zn als Ammonphosphat ausgeschieden u. der Nd., da stets Cr-haltig, ein 2. Mal gefällt. — Analog vollzieht sich die Trennung vom *Cadmium* u. *Nickel*, wobei letztere Metalle als Sulfid bzw. Dimethylglyoximverb. gefällt werden. Auch beim *Kobalt* wird in stark ammoniakal. Lsg.  $\text{Ti}_2\text{CrO}_4$  (unter peinlichem Ausschluß von  $\text{H}_2\text{S}$ ) gefällt u. das Filtrat nach Entfernung des  $\text{NH}_3$  mit Br-W. u. KOH behandelt. — Trennung von *Silber*. 1. Die Ag' u. Tl' enthaltende Lsg. wird ammoniakalisiert, mit KCN bis zur Lsg. versetzt,  $\text{Ti}_2\text{CrO}_4$  wie üblich gefällt, im Filtrat CN' mit viel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zerstört, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert u. bis zur quantitativen Fällung des  $\text{Ag}_2\text{S}$  gekocht; letzteres wird abfiltriert, mit h. W. gewaschen, zu Ag verglüht u. als  $\text{AgCl}$  gewogen. 2. Die beiden Metalle werden in ammoniakal. Lsg. mit festem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  versetzt (unter schwachem Erwärmen, höchstens 35°!) u. dadurch in l. Kom-

plexe übergeführt u. in der Kälte das Tl als Chromat gefällt; Behandlung des Filtrats wie unter 1. — Trennung von *Quecksilber*. 1. Die ammoniakal. Lsg. wird mit KCN bis zur Lsg. versetzt,  $Tl_2CrO_4$  gefällt, das Filtrat nach Zusatz von  $Na_2S_2O_3$  angesäuert u. gekocht; der Nd. wird getrocknet u. a) mit  $CS_2$  behandelt, b) mit  $Na_2S$  extrahiert u. in der  $Hg(SNa)_2$ -Lsg. HgS nach VOLHARD bestimmt. 2. (Nur beim Vorliegen von Tl' u. Hg'' anwendbar.) Der Lsg. wird auf 0,1 g Hg 1—2 g Sulfosalicylsäure u.  $NH_3$  zugesetzt, 2 g  $Na_2S_2O_3$  zugegeben u. wie bei Ag behandelt. — Zur Trennung vom *Kupfer* wird mit viel  $NH_3$ , darauf mit KCN bis zur Lsg. versetzt,  $Tl_2CrO_4$  gefällt u. das Filtrat nach Zugabe von viel  $Na_2S_2O_3$  u.  $H_2SO_4$  bis zur quantitativen Abscheidung des CuS gekocht, — vom *Wismut* wird die Lsg. der Nitrate (0,1%ig. in bezug auf Bi) im Sieden unter Rühren zuerst mit  $(NH_4)_2HPO_4$ , dann mit Chromat gefällt, — vom *Arsen* eignet sich das Verf. von MACH u. LEPPER (Ztschr. analyt. Chem. 68. 36; C. 1926. I. 3564). — Bei Anwesenheit von *Antimon* wird  $Sb^{+++}$  in ammoniakal. Lsg. mit  $H_2O_2$  oxydiert, Tl' als  $Tl_2CrO_4$  gefällt, im Filtrat nach Zusatz von  $H_2SO_4$   $Sb^{++++}$  zu  $Sb^{+++}$  reduziert u.  $H_2S$  eingeleitet. — Die saure Lsg., die Zinn u. einwertiges Tl enthält, wird mit  $NH_3$  neutralisiert, mit Eg. angesäuert, mit  $NH_4NO_3$  u. W. versetzt, zum Sieden erhitzt, h. stehen gelassen u. heiß vom  $SnO_2$  abfiltriert, das mit  $NH_4NO_3$ -haltigem W. gewaschen wird; das Filtrat wird eingengt u. das Tl fällt. — Die Trennung vom *Selen* gelingt durch Fällen des Tl' aus ammoniakal. Lsg. u. Abscheiden des Se in der üblichen Weise mit  $NH_2OH \cdot HCl$ . (Monatsh. Chem. 47. 709—25. Wien, Techn. Hochsch.)

W. WOLFF.

**Kin'Ichi Someya**, Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse. VII. Oxydimetrische Bestimmung von Chrom. (VI. vgl. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152. 386; C. 1926. II. 272.) Durch Verss. zeigt Vf., daß sich  $CrCl_3$  unter geeigneten Bedingungen durch Zn- oder Pb-Amalgam quantitativ in Cr(II)-Salz überführen läßt, wonach die Cr-Best. durch Oxydationsmittel leicht gelingt. 20 ccm  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. wurde durch konz. HCl in  $CrCl_3$  übergeführt, mit  $NH_3$  neutralisiert, wieder schwach angesäuert u. hernach im Amalgamreduktor unter  $CO_2$  mit Zn-Amalgam geschüttelt, wobei die Lsg. hellblau wird. Die so erhaltene Cr(II)-Lsg. kann mit einem geeigneten Oxydationsmittel titriert werden, dabei ist nur darauf zu achten, daß keine Luft in den Reduktor dringt, was erreicht wird durch Halten der angewandten Säurekonz. auf 0,1—2,5-n. Bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. Ferrialaun oder  $FeCl_3$  wird nach der Red. zu Cr(II) 10 ccm n-Kaliumrhodanat hinzugefügt u. noch etwas geschüttelt. Die günstigste Säurekonz. ist 0,3—2,5-n. Beträchtliche Mengen von Chloriden, wie  $CaCl_2$ ,  $KCl$ ,  $CoCl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $FeCl_3$  u. a. stören nicht, während  $SO_4^{--}$  die Red. unvollständig macht. Gleichfalls gute Resultate werden erhalten mit  $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganat, mit oder ohne Zusatz von Manganosulfat u. mit Kaliumbichromat in Ggw. von Diphenylamin. — Cr u. Fe nebeneinander lassen sich durch Differentialtitration bestimmen. Die Cr-Menge ergibt Titration der reduzierten Lsg. mit Ferrialaun, die Summe von Fe u. Cr Titration mit  $K_2Cr_2O_7$ . Oder die reduzierte Lsg. wird an Luft geschüttelt, wodurch sich das Cr oxydiert, wonach das Fe mit  $K_2Cr_2O_7$  bestimmt wird. Oder es wird ein Überschuß von  $FeCl_3$  zu der reduzierten Lsg. hinzugefügt u. die Summe ermittelt, während Fe oder Cr wieder wie oben bestimmt werden. Beim Vers., diese Methoden auf die Analyse von Fe-Cr-Legierungen anzuwenden, erhält man wegen vorhandenen Verunreinigungen in denselben zu kleine Werte. Hier läßt sich mit Vorteil Titration des Cr mit 0,07%ig. Methylenblaulsg. anwenden, deren Titer empir. bestimmt wird. — Wie Vf. findet, läßt sich das Cr(II)-Salz auch an Stelle von Titansalz bei der Chloratbest. (vgl. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152. 368; C. 1926. II. 272) verwenden. — Bei Benutzung von Pb-Amalgam wird vollständige Red. nur in Ggw. von konz. HCl (D. 1,19) erzielt. Man titriert mit  $K_2Cr_2O_7$  nach Hinzufügen einiger Tropfen Diphenylamin, bis die tiefblaue Farbe die grüne vollständig überdeckt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160. 355—65.) ULMANN.

**Kin'Ichi Someya**, *Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse*. VIII. *Oxydimetrische Bestimmung von Kupfer und Zinn unter Anwendung von Wismut amalgam*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Durch Verss. zeigt Vf., daß sich  $\text{SnCl}_4$  u.  $\text{CuSO}_4$  unter geeigneten Bedingungen durch *Bi-Amalgam* quantitativ reduzieren lassen, wonach die *Sn-* bzw. *Cu-Best.* leicht gelingt. Als beste Versuchsbedingungen für die Red. von  $\text{SnCl}_4$  findet Vf.: Säuregrad 5—12-n.; Schüttelzeit länger als 10 Min.; Reduktionstemp. 45°. Die reduzierte Lsg. wird mit  $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganat nach Zusatz von Manganosulfat titriert.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  usw., wie auch  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Phosphate u. kleine Mengen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stören nicht, während  $\text{NaCl}$  die Titerzahl erniedrigt,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dieselbe erhöht. — Bei der Best. von  $\text{CuSO}_4$  findet Vf. als günstigste Säurekonz. 7—10-n.  $\text{HCl}$ . Titriert wird mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , als Indikator dient KNOPSche Diphenylaminlsg. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160. 404—08. Sendai [Japan], Univ.)  
ULMANN.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Donald D. van Slyke**, *Gasometrische Mikro-Kjeldahl-Stickstoffbestimmung*. Nach Zerstörung der organ. Substanz mit einem Gemisch von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. sirupöses  $\text{H}_3\text{PO}_4$  3:1 unter Zusatz von Kaliumpersulfat wird nach Neutralisation u. Zufügung von Hypobromit  $\text{N}_2$  im VAN SLYKE-Apparat bestimmt, Fehlerbreite ca. 1%. (Journ. biol. Chemistry 71. 235—48. New York, Hospit. of the Rockefeller Inst.) MEIER.

**Martin Dupray**, *Ein abgeändertes Zerstörungssäuregemisch für die Bestimmung des Nichteisweißstickstoffes*. Das Säuregemisch, das nicht wie das von FOLIN-WU angegebene zu Fällungen neigt, besteht aus 50 ccm W + 46 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wozu 2 ccm Perchlorsäure u. 2 ccm 85%ig.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kommen. (Journ. Lab. clin. Med. 12. 387. Hutchinson, Kansas, Dupray Lab.) MEIER.

**David E. Fink**, *Eine Mikromethode zur Bestimmung der relativen Verteilung von Glutathion in Insekten*. Vf. beschreibt eine Mikromethode zur qualitativen Best. von Glutathion in den einzelnen Organen von Insekten mittels der Farbrk. mit Na-Nitroprussiat u. macht Angaben über den hiermit gefundenen Glutathiongehalt einzelner Insekten wie z. B. des Kartoffelkäfers. Es war auch nachzuweisen, daß Eingabe von 0,1-n.  $\text{As}_2\text{O}_3$  nach 5 Std. die Nitroprussiatrk. zum Verschwinden gebracht hatte. (Science 65. 143—45. U. S. Dep. of Agric., Bureau of Entomology.) BEHRLE.

**Erik Sadolin**, *Untersuchungen über die Abhängigkeit der Kokainhydrolyse von der Wasserstoffionenkonzentration*. Durch 1-std. Kochen wird eine 1%ig. Cocainhydrochloridlsg. bei  $\text{pH} > 7,5$  vollständig in Methylalkohol u. Benzoylketonin hydrolysiert; das Minimum der Hydrolyse liegt zwischen  $\text{pH} = 1$  u.  $\text{pH} = 5$ , bei welchen Werten nach 1-std. Sd. nur ca. 10% hydrolysiert sind. Erst wenn  $\text{pH}$  den Wert 13 überschreitet, erfolgt vollständige Hydrolyse in Benzoesäure u. Ekgonin; das Minimum dieser Hydrolyse (ca. 3%) befindet sich zwischen  $\text{pH} = 2$  u.  $\text{pH} = 7$ . — Die  $\text{pH}$  der einzelnen Verss. ist mit gewöhnlichen Pufferlsgg. (nach SÖRENSEN) unter möglichster Vermeidung von fremden Puffersubstanzen, die die Hydrolyse beträchtlich beeinflussen, festgelegt. Die Hydrolysenwerte der 1. Rk. werden durch Abdest. des gebildeten Methylalkohols festgestellt, der in der PREGELschen Mikromodifikation des ZEISELschen App. bestimmt wird, die der 2. Rk. durch Ausschütteln der gebildeten Benzoesäure mit Ä., Abdest. des Ä., Titration. — Bei der direkten Titration des Cocains in der forens. Analyse können verschiedene Ungenauigkeiten auftreten; zweckmäßig bestimmt man das Cocain quantitativ, indem man nach 1-std. Sd. mit mindestens  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{NaOH}$  die entstandene Benzoesäure wie oben extrahiert u. titriert. (Dansk Tidsskr. Farmaci 1. 223—33. Kopenhagen, Univ.) W. WOLFF.

**Leo Lorber**, *Ein einfacher Apparat zur Bestimmung des Zuckergehaltes im Harn, Blut und Liquor cerebrospinalis für den praktizierenden Arzt*. Beschreibung u. Abbildung eines App. zur Best. des Zuckergehaltes im Harn, Blut u. dgl. nach Art des

SAHLISCHEN Hämometers. (Münch. med. Wchschr. 74. 331—32. Pest, Zentrallaboratorium der jüd. Gemeinde.) FRANK.

**Rostoski und Crecelius**, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung des Blutfarbstoffgehaltes*. Beschreibung mit Abbildung eines neuen Hämometers (Herst. ZEISS-IKA A.-G., Dresden), dessen Vergleichsmedium dadurch gewonnen wurde, daß eine trockene Gelatineschicht mit salzsaurem Hämatin gefärbt wurde. An dem monatelang dem Licht ausgesetzten Farbbande war kein Abblässen des Farbtones feststellbar gewesen, Vf. konnten sich auch sonst von der Brauchbarkeit des App. überzeugen. (Münch. med. Wchschr. 74. 330—31. Dresden-Johannstadt, Stadtkrankenh.) FRANK.

**Heinrich Claus**, *Über die Vitalfärbbarkeit der Harnsedimente mit besonderer Berücksichtigung der Acidität*. Die Färbung der Harnsedimente mit Kongorot u. Trypanblau nach SEYDERHELM ist zur diagnost. Beurteilung brauchbar. Bei ganz akuten Prozessen ist die Färbbarkeit der Zelle gering, sie nimmt mit fortschreitender Heilung zu. Die Färbung mit Trypanblau u. Kongorot allein liefert bzgl. der Färbbarkeit dieselben Resultate wie mit dem Gemisch. Bei der Färbung mit dem Gemisch ist der Farbton abhängig von der pH des Harns. Die Zellen färben sich bei alkal. Rk. rot, bei saurer Rk. blau. Mit Brillantvitalrot lassen sich Harnsedimente in derselben Weise färben wie mit den erwähnten Farbstoffen. (Klin. Wchschr. 6. 439—41. Würzburg, Univ.) FRANK.

**B. Klein**, *Zum bakteriologischen Nachweis von Maltose und Pentosen im Harn*. Die Differenzierung von Maltose im Harn kann durch eine Typhus- u. eine Shigakultur (nach 1—2 Stdn.) ausgeführt werden. Die Methodik bleibt im allgemeinen dieselbe wie für Milchzucker u. Glucose. Die Differenzierung von Arabinose kann durch eine Typhus- u. Paratyphus B-Kultur (nach 1—2 Stdn.) durchgeführt werden. Die Gasbildung nach CASTELLANI u. TAYLOR kann innerhalb 2—3 Stdn. beobachtet werden, wenn man dazu kleine EINHORNsche Röhrchen von 2—3 ccm Inhalt verwendet. Die angeführten bakteriolog. Methoden können neben den chem. Rkk., der Hefeprobe u. der mykolog. Methode von CASTELLANI u. TAYLOR in zweifelhaften Fällen gute Dienste leisten. (Dtsch. med. Wchschr. 53. 405—06. Kiew, Bakteriolog. Inst.) FRANK.

**Alfred Blalock**, *Eine Gummimaske zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauches des Hundes*. Gummित्रichter, in dessen weiter Öffnung ein weiter Gummischlauch eingeklebt ist, der aufgeblasen werden kann u., um die Schnauze gelegt, fest abdichtet. (Journ. Lab. clin. Med. 12. 378—79. Nashville, VANDERBILT-Univ., Dep. of Surgery.) MEIER.

**Clément Genot**, *Einige Versuche zur Identifikation des Adalins*. Beschreibung von 29 Krystallformen (mit 6 Abb.), 18 mikrokrystallin. u. 26 Farbkrk. des Adalins. (Journ. Pharmac. Belg. 8. 861—65. 1926. Lüttich, Univ.) HARMS.

**Georg Heyl**, *Die Erklärung der technischen Prüfungsmethoden des Deutschen Arzneibuches, 6. Ausgabe 1926*. (Vgl. S. 331.) Bespricht: Die Best. der A.-Zahl in Tinkturen u. die Prüfung auf CH<sub>3</sub>OH u. Aceton. — Die Best. des W.-Gehaltes durch Trocknen bei einer bestimmten Temp. — Best. des Glührückstandes. (Apoth.-Ztg. 41. 1247—49. 1926. Darmstadt.) HARMS.

## H. Angewandte Chemie.

### II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

**Johann Steiner**, *Über den Schutz und die Hilfe bei chemischen Kampfmethoden*. Besprechung der im Weltkriege zur Verwendung gelangten Kampfgase, die Vf. in reizend wirkende u. eigentlich giftig wirkende Kampfstoffe gruppiert. Zu den reizend wirkenden gehören: Tränen erzeugende, wie Cl- u. Br-Aceton u. Xylil, zum Niesen reizende, wie Diphenylarsenchlorid, erstickende, wie Cl,

Phosgen, Trichlormethyl, Chloroformiat u. Chlorpikrin u. Blasen bildende, wie Dichloräthylsulfid. Als eigentlich giftige Kampfgase nennt Vf. HCN, Chlorcyan, As-Präparate, die den Tod in wenigen Minuten unter Dypnoe u. Krämpfen herbeiführen können. Die Entw. der Methoden des Gaskrieges, die Schutzmaßnahmen u. die Therapie der Gaskampfverletzungen werden eingehend besprochen. (Wien. med. Wehschr. 77. 185—91.)

FRANK.

—, *Eine neue Verbesserung der Gasmasken.* Kurze Beschreibung (mit 3 Abbildungen) der Gasmasken, die **Maurice Fernez** für die chem. Industrie konstruiert hat u. die auch für die französ. Armee angenommen ist. Sie ist insbesondere als Schutz gegen die Arsine, die Chloride u. Cyanide der Diphenylarsine wie also auch den *Lewisit* verwertbar. (La Nature 1927. 163—64.)

BEHRLE.

**Elihu Thomson**, *Helium für Tieftaucher.* Vf. hat als erster den Gedanken gehabt, Tieftaucher ein Gemisch von He u. O<sub>2</sub> atmen zu lassen. Die Priorität wird durch Briefe belegt. (Science 65. 36—38.)

E. JOSEPHY.

**E. H. Weiss**, *Wird man für die Arbeiten in der komprimierten Luft Helium verwenden?* An Stelle des schädlichen Stickstoffs verwendet man in der komprimierten Luft der Tauchcaissons das *Helium*, was die Zeit des Wiederauftauchens bedeutend verkürzt. Es ist aber die Frage, ob der He-Gehalt der Erde für diese Verwendungsart ausreicht. (5 Abbildungen). (La Nature 1927. 248—50.)

BEHRLE.

**Th. Gruber**, *Staubexplosionen.* Besprechung der Ursachen, besonders auch infolge elektr. Entladungen bei Reibungsvorgängen. Bei Treibriemen wurden bis zu 28200 Volt stat. Elektrizität beobachtet. (Ztschr. ges. Mühlenwesen 3. 199—202. Cassel.)

GROSZFELD.

—, *Benzindampfgefahren.* Amtliche Unters. eines Benzindampfbrandes, der durch Kommutatorfunken eines Motors verursacht wurde. (India Rubber Journ. 73. 355 bis 360.)

EVERS.

**William W. Odell**, Minneapolis, Minnesota, *Staubniederschlagendes Mittel*, bestehend aus einem Absorptionsmittel (einschließlich feuchter Torf), einem Füllstoff u. einem Öl. (A. P. 1 617 343 vom 28/3. 1925, ausg. 15/2. 1927.)

KAUSCH.

**Amdyco Corp.**, Amerika, *Verfahren zum Löschen von Feuer.* Ein trockenes Pulver, welches die Bestandteile zur Bldg. u. Stabilisierung von Schaum enthält, wird von strömendem W. angesaugt u. mit diesem gemischt, worauf der entstehende Schaum nach Maßgabe seiner Bldg. auf den Feuerherd geschleudert wird. (F. P. 613 646 vom 29/3. 1926, ausg. 25/11. 1926. A. Prior. 15/4. 1925.)

OELKER.

**Excelsior Feuerlöschgeräte A.-G.**, und **Hans Burmeister**, Deutschland, *Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke.* Die zur Erzeugung des Schaumes dienenden Stoffe werden, miteinander gemischt, in einem verschließbaren Behälter gelagert, in dem durch Zuführung von Druckwasser zu den Chemikalien der Schaum erzeugt wird. — Dabei werden Chemikalien benutzt, welche prakt. keine Feuchtigkeit besitzen; gegebenenfalls werden ihnen noch solche Stoffe zugesetzt, die Feuchtigkeit an sich reißen, damit eine vorzeitige Rk. nicht eintreten kann. (F. P. 616 340 vom 19/5. 1926, ausg. 31/1. 1927. D. Prior. 30/7. 1925.)

OELKER.

**Excelsior Feuerlöschgeräte A.-G.**, Deutschland, *Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke.* Die zur Erzeugung des Schaumes dienenden pulverförmigen Chemikalien werden einzeln oder gemeinsam mit Hilfe eines gasförmigen Druckmittels, z. B. CO<sub>2</sub>, am Verwendungsort in einen Wasserstrom gefördert. (F. P. 616 689 vom 26/5. 1926, ausg. 5/2. 1927. D. Prior. 28/5. 1925.)

OELKER.

#### IV. Wasser; Abwasser.

**C. W. Foulk**, *Gegenwärtige Kenntnisse über das Schäumen und Spucken des Kesselwassers, mit Winken zur Erforschung der Erscheinungen.* Die Arbeit beschreibt die

physikal. u. chem. Ursachen der Erscheinungen, z. B. organ. Substanzen, Schwebstoffe, Schmutz, Öl, Seife, Salze, Alkalien, bringt eine physikochem. Theorie u. empfiehlt als prakt. Gegenmittel rechtzeitiges Abschlämmen der Kessel u. Zugabe von Ricinusöl. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 17. 160—73.) SPLITTGERBER.

**W. Töller**, *Die Entgasung von Kesselspeisewasser*. Beschreibung der in der Praxis eingeführten Methoden zur mechan. u. chem. Entgasung von Kesselspeisewasser. (Ztschr. angew. Chem. 40. 260—62. Düsseldorf.) SPLITTGERBER.

**Sjur Borgen**, *Knallgasexplosionsgefahr bei Dampfanlagen mit Elektrodenkesseln*. Durch eine zwischen Messingelektroden befindliche NaCl-Lsg. wird Einphasen-Wechselstrom, 10 V., 50 Perioden (15 Amp., Temp. 18°) geleitet; die entweichenden Gase hält Vf. für H<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub>; da letzterer zur Oxydation der Elektroden verbraucht wird, ist das Gas erst nach Zusatz von Luft explosiv. Auch bei Variation obiger Bedingungen konnte stets eine Gasentw. beobachtet werden; Vf. kommt zu dem Schluß, daß ein nicht unbedeutendes Gefahrmoment bei der Anwendung von Elektrodenkesseln besteht. (Teknisk Ukeblad 74. 94—95. Oslo.) W. WOLFF.

**Martin E. Flentje**, *Calcium- und Magnesiumhydrate als Flockungsmittel*. Die Arbeit beschreibt die günstigen Betriebsergebnisse, die im Wasserwerk der Stadt Oklahoma mit der Klärung des W. durch Ca(OH)<sub>2</sub> bzw. Mg(OH)<sub>2</sub> gemacht werden. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 17. 253—60. Oklahoma City, Okla.) SPL.

**V. Govinda Raju**, *Die Wirksamkeit mechanischer Gravityfilter gegen Bakterien*. Systemat. 2 Jahre hindurch zeitweise stündlich ausgeführte Unters. an Filtern vom Gravitytyp zeigten, daß in den meisten Fällen nach Filtration im Speisewasser nur noch 10% der anfänglich vorhandenen Colibakterien enthalten waren. Wo das W. nicht gechlort wird, muß es lange genug stehen, damit sein Coligehalt auf 1 pro cem sinkt, sonst ist das filtrierte W. nicht zufriedenstellend. In der Zeit des Algenwachstums zeigen sich die Filter gegen Bakterien wirksamer. (Indian Journ. med. Res. 14. 707—12. Calcutta School of Tropical Medicine and Hyg.) GESENIUS.

**Carl Wilson**, *Die biologische Überwachung von Wasserspeichern*. Die Lebensbedingungen des in den geschlossenen Wasseraufspeicherungsbehältern der Stadt Los Angeles sich entwickelnden Planktons werden geschildert. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 17. 247—52. Los Angeles [Calif.], Biol. Labor. d. Wasserwerke.) SPL.

**A. Schulze-Forster**, *Definition und Erkennung des Zustandes der Abwässer*. (Wasser u. Gas 17. 621—24. Berlin-Dahlem, Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Luft-hygiene.) SPLITTGERBER.

**Philalethes Kuhn**, *Über die neueren Verfahren der Abwasserbeseitigung*. Der Vortrag behandelt unter Beigabe von Abbildungen vom hygien. Standpunkt aus die Abwasser- u. Flußbelüftung, Abwasserfischeiche, Chlorverf., Klärung von Färbereiabwässern, Gasgewinnung, Verwertung der Abfallstoffe, Kostenfrage, städtebauliche Gesichtspunkte, Organisation der Maßnahmen gegen die Flußverunreinigung. (Gesundheitsing. 50. 209—19. Gießen, Hygien. Univ.-Inst.) SPLITTGERBER.

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

**Carborundum Co.**, übert. von: **Miner Louis Hartmann**, Niagara Falls, N. Y., *Schleifkörper* mit Hohlräumen, die mit einer M. aus Graphit u. einem Bindemittel gefüllt sind. (Can. P. 264 639 vom 30/12. 1925, ausg. 28/9. 1926.) KAUSCH.

**G. H. Corbett**, Dudley, England, *Gemusterte Glaswaren*. Die in gemusterten Formen hergestellten Waren werden einer Nacherhitzung mit „weißer“ Säure (anscheinend HCl. D. Ref.) unterzogen u. die Musterungen schließlich mit HF nachgebessert. (E. P. 264 264 vom 28/10. 1925, ausg. 10/2. 1927.) KÜHLING.

**Quartz et Silice**, Paris, *Gegenstände aus Quarzglas*. Röhren aus geschmolzener SiO<sub>2</sub>, besonders Abfällen von Quarzglas, werden von oben her in einem mittels Sauerstoffgebläses oder elektr. geheizten Ofen eingeführt, nach dem Erweichen des in dem

Ofen befindlichen Teils gesenkt, u. diesem Teil entweder in einer oben u. unten durch Schneidevorrichtungen abgeschlossene Form oder an freier Luft mittels Preßluft die gewünschte Gestalt gegeben. (E. P. 263 765 vom 22/11. 1926. Prior. 24/12. 1925, u. 263 766 vom 22/11. 1926. Prior. 29/12. 1925, ausg. 23/2. 1927.) KÜHLING.

**Louis Grunewald**, Frankreich, *Härten und Wasserdichtmachen von Ton*. An Stelle oder neben Casein u. CaO werden Stoffe oder Mischungen, wie Sorelzement, Lsgg. von Asphalt, Teer oder Kautschuk, Mischungen von Portlandzement u. Wasserglas o. dgl. verwendet, welche härtend, dichtend oder in beidem Sinne wirken. (F. P. 31 065 vom 20/8. 1925, ausg. 22/11. 1926. Zus. zu F. P. 595 035; C. 1926. I. 1017.) KÜHLING.

**James Wheeler Fuller**, V. St. A., *Allern von Zement*. Der gemahlene Zement wird in ein zylindr. Rohr gebracht, in welchem er unter dem Einfluß einer Differentialförderschraube nach dem einen Ende gefördert u. einem Druck ausgesetzt wird, welcher ihn soweit zusammenpreßt, daß er einem unter Druck zugeführten, CO<sub>2</sub> u. Feuchtigkeit enthaltendem Gasstrom ausreichenden Widerstand entgegengesetzt, um allen vorhandenen CaO zu hydratisieren u. carbonisieren. Dieser Vorgang, der bei dem üblichen Lagern des Zements in Silos 3—6 Monate erfordert, verläuft beim Arbeiten gemäß der Erfindung in kürzester Zeit. Man verwendet zweckmäßig die Heizgase der Zementöfen, welche man, wenn erforderlich, anfeuchtet u. mit Luft verd. (F. P. 614 222 vom 8/4. 1926, ausg. 9/12. 1926. A. Prior. 9/4. 1925.) KÜHLING.

**Johns-Manville Inc.**, New York, übert. von: **Thomas C. Pond**, Waukegan, V. St. A., *Wärmeschutzmassen*. Kieselgur u. Schwefel werden, etwa im Verhältnis von 15 Teilen Kieselgur u. 15 Teilen Schwefel gemischt, mit der gleichen Menge W. zum gleichförmigen Brei verrührt, dieser unter Druck geformt, getrocknet, langsam auf etwa 1100° erhitzt, 4—5 Stdn. bei dieser Temp. erhalten u. dann langsam abgekühlt. (A. P. 1 612 649 vom 25/2. 1926, ausg. 28/12. 1926.) KÜHLING.

**G. I. S. Solorzano**, Madrid, *Wand- oder Fußbodenbelag*. Mit wasserdichten Stoffen, z. B. Harz oder Asphalt, behandelte u. aufgerauhte Stücke von Holz, Kork, Metall, keram. Erzeugnissen o. dgl. werden auf der mit Harz oder Wachs bedeckten Wand- oder Bodenfläche mittels Gips oder Mörtel befestigt. (E. P. 263 824 vom 24/12. 1926, Auszug veröff. 2/3. 1927. Prior. 26/12. 1925.) KÜHLING.

**Scheidhauer & Giessing Akt.-Ges.**, Bonn, *Geformte Massen*. Von einer größeren Menge körnigen feuerfesten Stoffes wird ein kleiner Anteil in kolloide Lsg. übergeführt, diese als Bindemittel für den Rest verwendet u. die Mischung durch Pressen, Stampfen oder dgl. geformt. (E. P. 264 192 vom 11/1. 1927, Auszug veröff. 9/3. 1927. Prior. 11/1. 1926. Zus. zu E. P. 263 194; C. 1927. I. 1725.) KÜHLING.

**Edmond Benoit Cornier**, Frankreich, *Formbare Massen*. Mischungen von MgO, Holzmehl, Talkum oder BaSO<sub>4</sub> u. einem faserigen Stoff, wie Asbest, werden mit einer Lsg. von MgCl<sub>2</sub> verrührt. Die Erzeugnisse dienen zum Verputzen, als Schutz metall. Oberflächen u. dgl. (F. P. 613 892 vom 30/7. 1925, ausg. 1/12. 1926.) KÜHLING.

**Ernest Jaeck**, Schweiz, *Wandbelag*. Ein gegebenenfalls gefärbtes künstliches Harz oder eine Mischung künstlicher Harze wird auf eine Glas-, Metall- o. dgl. -platte ausgegossen, so lange erhitzt, bis es eben noch weich ist, u. dann mit einer Verstärkungsschicht verbunden, entweder indem man es auf Platten aus Holz, Kunstholz, Gips, Zement o. dgl. aufbringt u. durch Erhitzen, Pressen o. dgl. eine feste Verb. zwischen Harz- u. Verstärkungsschicht erzeugt, oder indem man auf die Harzschicht noch fl. Kunstholz, Gips- oder Zementbrei o. dgl. aufgießt u. abbinden läßt. (F. P. 614 168 vom 7/4. 1926, ausg. 8/12. 1926. Schwz. Prior. 5/2. 1926.) KÜHLING.

**Musag, Ges. für den Bau von Müll- und Schlackenverwertungsanlagen Akt.-Ges. und Adolf Grote**, Deutschland, *Müllverwertung*. Die Ausgangsstoffe werden durch Zusatz von CaO bzw. SiO<sub>2</sub> so eingestellt, daß die Menge an SiO<sub>2</sub> das Doppelte bis Vierfache der Menge an CaO beträgt. Derartige MM. werden zum Schmelzen erhitzt, rasch auf 900° abgekühlt u. unter Druck, zweckmäßig in einer Revolverpresse, geformt.

Hierbei werden sehr gleichförmige, blasenfreie Erzeugnisse erhalten, welche ziemlich rasch abgekühlt werden können. (F. P. 614 576 vom 15/4. 1926, ausg. 17/12. 1926.) Kü.

**Otto Graf**, Der Aufbau des Mörtels und des Betons. Hilfsmittel zur Vorausbestimmung d. Festigkeitseigenschaften d. Betons auf d. Baustelle. Versuchsergebnisse u. Erfahrn. aus d. Materialprüfungsanstalt an d. Techn. Hochschule Stuttgart. 2., neubearb. Aufl. Berlin: J. Springer 1927. (VII, 76 S.) gr. 8°. M. 7.20.

**Gustav Merkle**, Wasserdurchlässigkeit von Beton in Abhängigkeit von s. Aufbau u. vom Druckgefälle. (Mitteilgn. d. Inst. f. Beton u. Eisenbeton an d. Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.) Berlin: J. Springer 1927. (IV, 66 S.) gr. 8°. M. 5.10.

### VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**V. Falcke**, Über das Gleichgewicht  $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ . Ein Beitrag zur Thermodynamik des Hochofenprozesses. Die verschiedenen vorliegenden Arbeiten über das Gleichgewicht werden zusammengestellt. Oberhalb 750° ergeben alle Bestst. übereinstimmende Werte. Die aus den Gleichgewichtsmessungen ermittelte Reaktionswärme stimmt mit der aus der Verbrennungswärme des Graphits, des CO u. den spezif. Wärmen der Reaktionsteilnehmer berechneten überein. Unterhalb 1000° absol. verläuft die Rk. nicht mehr scharf definiert. Die aus den Gleichgewichtskonst. ermittelte Reaktionswärme läßt eher auf amorphe Kohle als Bodenkörper schließen. Die Werte, die über Fe gemessen wurden, ergeben noch größere Abweichungen. In Hochofengasen folgt das Gleichgewicht bis zu 1000° absol. hinab der Temp. Bei tieferen Temp. ist die Rk. verzögert, das Gleichgewicht stellt sich nicht genügend schnell ein. (Ztschr. Elektrochem. 33. 1—11.)

KANGRO.

**Jean Ciochina**, Das Schwefelproblem im Gußeisen und Stahl. Die prozentuale S-Entweichung, die im Gußeisen im Augenblick des Abstichs an der Ofenöffnung, 1 u. 5 m nach Schlackentrennung u. im Boden des Abstichs nach 20 Min. festgestellt wurde, war auf diesen Entfernungen von der Temp. u. Gießschnelligkeit abhängig. Es besteht auch ein bemerkenswerter Unterschied im S-Gehalt an der Gießöffnung u. in dem Guß, der nicht auf etwaige S-Verbrennung zurückgeführt werden darf. Vf. untersuchte, ob man in verschiedener Höhe in der fl. Schmelze eine teilweise S-Anreicherung feststellen könnte. Es zeigte sich, daß kein Unterschied zwischen dem S-Gehalt an der Oberfläche u. im Innern der Schmelze im Herd besteht u. daß in dem vollkommen durch den Guß durchgemischten Metalle nach einer Ruhepause von 46 Minuten ebenfalls kein Unterschied im S-Gehalt feststellbar war. Es wurde nun versucht, daß Lösungsgleichgewicht vom S im Schmelzbade durch Zusatz von NaOH zur Schmelze zu stören, was aber nicht gelang. Im allgemeinen ist bei stärkerem Mn-Gehalt der Schmelze, der S-Gehalt unter gleichen Verhältnissen geringer, nur trifft dies nicht im elektr. Ofen zu, wo man doch gerade dies erwarten müßte. Auch Fe-Mn mit hohem Mn-Gehalt enthält S. Vf. kommt auf Grund dieser u. a. Überlegungen zur Überzeugung, daß der S im gasförmigen Zustande vorhanden sein muß, um so mehr, als die Bedingungen dafür bei der Fe-Herst. günstig sind. Auf Grund von Vers. wird das Vork. des freien S auf das Generatorgas zurückgeführt, das den S nach JUNG zu 78—80% als H<sub>2</sub>S u. 20—22% als SO<sub>2</sub> enthält, so daß die S-Bldg. sehr leicht möglich ist. Liegt der S gasförmig vor, so ist auch die Möglichkeit wahrscheinlich, daß er wie die anderen Gase vom fl. Metall aufgenommen wird u. in fein verteiltem Zustande als S u. als Sulfid in die feste M. übergeht. (Chim. et Ind. 16. 889—901. 1926.) WILKE.

**Eugène Pérot**, Zementation des weichen Stahles durch Cyan und Cyanamid. (Vgl. S. 1734.) Bei den Vers. wurde der Einfluß der Zeit, Temp. des Druckes, der Gaserneuerung u. der Konz. auf die Eindringungstiefe beobachtet. Es ergibt sich, daß bei der Zementation durch Cyan ohne Erneuerung der Gasatmosphäre die gleichen Zementationstiefen erhalten werden wie beim Äthylen u. CH<sub>4</sub> in fortdauernder Strömung, so daß man von einer Überlegenheit des Cyans hinsichtlich der Zementationsfähigkeit



sprechen kann. Bei einem Vergleich zwischen dem Cyan u. dem Cyanamid ergab sich, daß die Gesamteindringung in nicht erneuerter Atmosphäre beim Cyan geringer ist, daß aber bei der Zementation durch Cyanamid die übereutektoide Schicht fehlt. Das Mikroskop. Aussehen ist das gleiche, namentlich bei niedrigen Temp. (Compt. rend. Acad. Sciences 183. 1108—10. 1926.) KALPERS.

**Alexander G. Christie**, *Sprödigkeit von Stahl*. Die Arbeit befaßt sich mit den Forschungsergebnissen von PARR u. STRAUB, WILLIAMS u. HOMERBERG, PORTER, JONES, APPLEBAUM, BAUMANN (Stuttgart), GUILLEAUME (Leuna), BAUER (Dahlem), THIEL (Marburg) u. gibt angesichts der auch heute noch weit voneinander abweichenden Meinungen Anregungen zu neuen Forschungen. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 17. 174—89. Baltimore [Md.], JOHNS HOPKINS Univ.) SPLITTGERBER.

**J. W. Avery** und **C. J. Smithells**, *Der Einfluß der Bearbeitung auf die physikalischen Eigenschaften von Wolfram*. Die DD. von Wolfram u. thoriertem Wolfram (0,63% Th) in Form von gesinterten Stäben u. Drähten bis zu 0,02 mm Durchmesser werden gemessen, wobei sich Benzol als Verdrängungsfl. besonders bewährte. W-Fäden, deren Oberfläche durch Ätzen gereinigt ist, zeigen eine größere D., was auf Oberflächenschichten geringerer D. hinweist. Änderungen in der Wärmebehandlung, wie sie in der Praxis vorkommen, haben keinen nennenswerten Einfluß auf die D. von bearbeitetem Wolfram. Die D. nimmt beim Hämmern rapid zu u. erreicht bis auf 0,5% den Wert für W-Krystalle. Die weitere Bearbeitung bewirkt ein stetiges Abnehmen der D., das besonders bemerkbar an den feinsten Drähten wird. — Die elektr. Leitfähigkeit wird an denselben Probestücken bestimmt. Sie nimmt in den ersten Stadien der Bearbeitung rapid ab u. erreicht im Dichtemaximum ihr Minimum. Bei weiterer Bearbeitung nimmt die Leitfähigkeit wieder stetig zu. Diese Zunahme ist annähernd eine Exponentialfunktion des Durchmessers. (Proceed. physical Soc., London 39. 85—96. 1926.) KANGRO.

**W. Rohn**, *Vergleichende Untersuchungen über die Oxydation von Chromnickellegierungen bei hohen Temperaturen*. Die untersuchten Legierungen enthielten 11 bis 33% Cr, 50—89% Ni, 0—22% Fe u. 0—7% Mo. Nach dem beschriebenen Verf. läßt sich die Verwendbarkeit von Cr-Ni-Legierungen bei hohen Temp. schnell u. genau nachweisen. Die betreffenden Legierungen, die alle in ident. Weise erschmolzen waren, wurden bei Temp. von 900—1250° geprüft u. die Ergebnisse graph. wiedergegeben. Es geht daraus hervor, daß für die ersten Glühungen die Zundermengen ganz erheblich zunehmen u. daß erst von der 5.—8. Glühung ab konstante Oxydmengen erhalten werden. Der Einfluß der gesteigerten Cr-Gehalte ist deutlich erkennbar. Durch den Herstellungsprozeß der Legierung wird ihre Güte u. Brauchbarkeit stark beeinflusst. (Elektrotechn. Ztschr. 48. 227—30. 317—20.) KALPERS.

**P. Laffitte**, *Über die Magnesium-Silber-Legierungen*. Das Erstarrungsschaubild Mg-Ag enthält bei 48% Ag ein aus Mg-Krystallen u. aus Mg<sub>3</sub>Ag bestehendes Eutektikum, dessen F. bei 469° liegt. Bei 57% Ag besteht ein Übergangspunkt, oberhalb dessen man eine feste Lsg. der Verb. MgAg im Mg erhält. Schließlich kann man oberhalb 81% Ag 2 feste Lsgg. von Ag u. MgAg mit einem Eutektikum bei 756° für 89,6% Ag erhalten. Die Vers.-Legierungen wurden durch Schmelzen der beiden Metalle unter einer Decke von KCl zubereitet. Durch die Wrkg. von Jod-Äthylen u. Äther auf die Mg-Ag-Legierungen wurde keine Verb. dieser beiden Metalle isoliert, sondern das ganze in der Legierung sei es im freien, sei es im gebundenen Zustand enthaltene Mg befindet sich in den Legierungen gel., deren Ag-Gehalt 74,5% nicht übersteigt. (Bull. Soc. chim. France [4] 41. 32—34.) KALPERS.

**Ernest Wilson**, *Die Produkte der Korrosion und die mechanischen Eigenschaften einiger leichter Aluminiumlegierungen nach längerer atmosphärischer Einwirkung*. Sehr reines Al u. Al-Legierungen mit Cu, Ni, Mn u. Zn werden der Londoner Luft bis zu 24 Jahren ausgesetzt. Die Änderungen der elektr. Leitfähigkeit u. der mechan.

Eigg., das Wachsen der Korrosionsprodd. u. ihre chem. Zus. werden untersucht. Die Korrosionsprodd. von reinem, sehr gut leitendem *Cu* werden besprochen. (Proceed. physical Soc., London 39. 15—25. 1926.) KANGRO.

**Minerals Separation Ltd.**, London, *Konzentrieren von kohlenstoffhaltigen Mineralien und anderen pulverförmigen Substanzen durch Flotation*. Als Flotationsmittel werden Fll. verwendet, welche bei der Reinigung von Steinkohlengas durch Abkühlung des letzteren erhalten werden. (Holl. P. 15 132 vom 17/8. 1923, ausg. 15/9. 1926. E. Prior. 13/9. 1922.) OELKER.

**Coast Range Steel, Ltd.**, Vancouver, Kanada, übert. von: **James L. Avis**, Seattle, V. St. A., *Reduktion von Eisenerz*. Das zerkleinerte, nicht mehr als  $1\frac{1}{2}\%$   $TiO_2$  enthaltende Eisenerz wird mit gepulverter Kohle, gepulvertem Kalkstein, konz. Alkalilauge u. Kieselgur gemischt, die Mischung zu Briquets gepreßt u. diese in üblicher Weise ausgeschmolzen. (Can. P. 263 193 vom 10/2. 1923, ausg. 3/8. 1926.) KÜHLING.

**U. St. Metals Refining Co.**, Middlesex County, übert. von: **August Marks**, Carteret, V. St. A., *Futter für metallurgische Öfen*. Scharf gebrannter Magnesit wird sehr fein gepulvert, mit 4—9% eines trocknenden Öles innig gemischt, die Mischung unter hohem, zweckmäßig hydraul. Druck geformt u. erst in feuchter, dann trockner Luft mehrere Tage lang bei 50° nicht übersteigenden Temp. erhitzt. Die harten, nicht bröckligen Ziegel o. dgl. werden, ohne vorheriges Brennen, zum Füttern metallurg. Öfen verwendet. (A. P. 1 616 192 vom 6/5. 1926, ausg. 1/2. 1927.) KÜHLING.

**Claudius Roche und Alfredo della Porta**, Frankreich, *Kohlen von Eisen*. Die zu kohlendenden Eisenstücke werden k. oder h. in ein Bad getauft, welches aus etwa 70 Teilen NaCN, 30 Teilen KCN, je 1 Teil  $NH_4Cl$  u. NaCl u. je  $\frac{1}{2}$  Teil Na u. K besteht. Sie erhitzen sich dabei freiwillig auf Rotglut. Das Verf. soll die übliche Verwendung von Öfen zum Kohlen von Fe entbehrlich machen. (F. P. 615 325 vom 22/9. 1925, ausg. 5/1. 1927.) KÜHLING.

**T. D. Kelly**, London, *Legierungen*, bestehend aus 10—35% Cr u. 7—25% Cu oder Cu u. Ni enthaltendem Fe. Der Gehalt an Cu darf nicht weniger als 7% betragen. Das Zusammenschmelzen erfolgt unter einer Decke von Kohle und  $CaCl_2$  oder  $MgCl_2$  oder einer Mischung von Kohle, CaO oder MgO u. NaCl oder  $NH_4Cl$ . Man kann die Legierungen auch durch Red. einer Mischung von Eisenchrom- u. Kupfernickerlerz herstellen. (E. P. 264 414 vom 4/9. 1926, ausg. 10/2. 1927.) KÜHLING.

**Jens Lassen La Cour und Fredrik Oliver Martin Lindh**, Schweden, *Härten von Metallegierungen*. Kurzes Ref. nach E. P. 243006, C. 1926. I. 2966. Cu, Zn, Sn, Pb oder Al oder mehrere dieser Metalle als wesentlichen Bestandteil enthaltende Legierungen werden sehr langsam auf die erforderliche Härtungstemp., deren Höhe von der Art der Metalle abhängig ist, erhitzt u. wenigstens bis die Temp. bis auf  $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$  der Maximaltemp. gesunken ist, ebenso langsam abgekühlt. Das Erhitzen u. Abkühlen geschieht, um Oxydation der Legierung zu vermeiden in demselben, zweckmäßig elektr. Ofen, der dicht geschlossen, mit einem sauerstofffreien Gase gefüllt oder in dem ein  $O_2$  absorbierender Stoff, wie Holzkohle enthalten ist. Die Metalle können zu gleichem Zweck auch mit einer wasserl. Borsäureverb. überzogen werden. (F. P. 613 996 vom 19/11. 1925, ausg. 3/12. 1926.) KÜHLING.

**H. Todd**, Linthorpe, Middlesbrough, *Schwärze für Gießformen*, welche aus gepulvertem kohlenstoffhaltigem Material, z. B. Koksstaub u. Gips o. dgl. zusammengesetzt ist. Beispielsweise wird ein Gemisch aus 96% Koksstaub u. 4% Gips empfohlen. (E. P. 263 285 vom 8/12. 1925, ausg. 20/1. 1927.) OELKER.

**District Chemical Co. Ltd.**, **J. R. Booer**, London, und **W. R. J. Britten**, Horley, England, *Flußmittel für das autogene Schweißen von Aluminium, Magnesium u. dgl.* Alkali- u. Erdalkalihalogenide werden in einfach oder mehrfach molekularen Gewichtsmengen gemischt u. geschmolzen. Man verwendet z. B. eine der Formel

2BaCl<sub>2</sub>, 3KCl, 3NaCl, 1LiCl entsprechende Mischung. (E. P. 264 238 vom 15/10. 1925, ausg. 10/2. 1927.) KÜHLING.

**Jenkin Brynmor Hill**, England, *Verzinken oder Verbleien von Eisen*. Die in Bädern der betreffenden Metalle in bekannter Weise zu verzinkenden oder verbleienden Gegenstände werden beim Austritt aus den Bädern mit SbCl<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oder Harz, erstere gegebenenfalls in Verb. mit Schwefel behandelt, welche ihnen in fein verteilter Form oder mittels heißer Luft oder heißer Gase verstäubt oder verdampft zugeführt werden. Das Eisen erhält bei dieser Behandlung das Aussehen von Weißblech. (F. P. 614 964 vom 22/4. 1926, ausg. 27/12. 1926. E. Prior. 26/11. 1925.) KÜHLING.

**AWF (Ausschuß für wirtschaftliche Fertigung)**. Der Spritzguß und seine Anwendung, bearb. vom Ausschuß f. Spritzguß beim Ausschuß f. wirtschaftl. Fertigung unter Mitarb. d. Deutschen Gesellschaft f. Metallkunde. Berlin SW. 19: Beuth-Verlag 1927. (40 S.) 8°.

**T. A. Baur**, Die Feingehalts- und Punzierungs-Vorschriften für Edelmetalle. Leipzig: W. Diebener 1927. (147 S.) gr. 8°. Lw. M. 7.50.

**Walter Burstyn**, Das Löten. Berlin: J. Springer 1927. (44 S.) gr. 8°. = Werkstatt-bücher f. Betriebsbeamte, Vor- u. Facharbeiter H. 28. M. 1.80.

**Chevenand**, Recherches experimentales sur les alliages de fer, de nickel et de chrome. Paris: Gauthier-Villars et Cie. 1927. (144 S.) Br.: 30 fr. + 40%.

**Willi Claus**, Über das Schmelzen der wichtigsten technischen Nichteisen-Metalle und Nichteisenmetall-Legierungen in den Metallgießereien. Halle: W. Knapp 1927. (VII. 108 S.) gr. 8°. = Die Betriebspraxis der Eisen-, Stahl- und Metallgießerei H. 4. nn. M. 5.40. Geb. nn. M. 6.80.

**Handbuch der Eisen- und Stahlgießerei**. Unter Mitarb. von . . . hrsg. von Carl Geiger. 2., erw. Anfl. Bd. 2. Berlin: Julius Springer 1927. 4°. 2. Formen u. Gießen v. Carl Irresberger. (X, 584 S.) Lw. M. 57.—.

**Oskar Malsch**, Werkstofflehre mit techn. Chemie für das Metallgewerbe. Tl. 1. [Aufgest.] Karlsruhe i. B.: Mende 1926. 8°. 1. (III, 15 lithogr. S.) M. —.50.

**W. Reinacher**, Die Bedeutung der in den „Technologic Papers“ des Bureau of Standards, Washington Nr. 200 v. Dez. 1921 niedergelegten Forschungsarbeiten über Acetylen-Sauerstoff-Schweiß- u. Schneidbrenner. Übers. Berlin: VDI-Verlag G. m. b. H. 1927. (VI, 82 S.) 8°. [Umschlagt.] Reinacher: Acetylen-Sauerstoff-Schweiß- u. Schneidbrenner. Freie Bearb. des Berichtes von Robert Johnston in „Technologic Papers“ Nr. 200. M. 3.80; f. Mitgl. M. 3.40.

**A. Rejtfö**, Einige Prinzipien der theoretischen mechanischen Technologie der Metalle. Budapest: Selbstverlag; Berlin: VDI-Verlag in Komm. 1927. (XXI, 503 S.) 8°. Hlw. M. 32.—; VDI-Mitgl. M. 28.80.

**Hermann Wedding**, Das Eisenhüttenwesen. 7. Aufl. 33.—36. Tsd. Bearb. von Friedrich Wilhelm Wedding. Leipzig: Teubner 1927. (134 S.) kl. 8°. = Aus Natur u. Geisteswelt. Bd. 20. Hlw. M. 2.—.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Mittel zum Netzen von Faserstoffen und zur Herstellung von haltbaren Emulsionen*. Es besteht aus einer wss. Lsg. einer aromat. eine Alkylgruppe enthaltende Sulfosäure oder Salzen solcher Säuren mit einem Zusatz von mehr als 5% eines wasserlöslichen Salzes eines Leichtmetalles. Man verwendet die propylylierten oder butylylierten Naphthalinsulfosäuren, Dimethylanilinsulfosäuren, KCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl. Gibt man zu den genannten Lsgg. Olivenöl, Mineralöle, Bzl., Schwerbenzol, Tetrahydronaphthalin, Amylalkohol, Cyclohexanon usw., so erhält man viscose Lsgg., die leicht mit W. mischbar sind. (E. P. 261 720 vom 7/10. 1926, Auszug veröff. 12/1. 1927. Prior. 19/11. 1925.) FRANZ.

**Chemische Fabrik Pott & Co.**, übert. von: **F. Pospiech**, Dresden, *Netz-, Emulgierungs- usw. Mittel*. Man läßt auf aromatische KW-stoffe oder ihre Derivv. Olefine oder ihre Derivv. in Ggw. eines Kondensationsmittels unter solchen Bedingungen ein-

wirken, daß eine Abspaltung von W. vermieden wird. Man verwendet z. B. Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Acenaphthen u. ihre Mono- oder Polysulfonsäuren, Halogen-, Nitro- u. Aminonaphthaline, Naphthalincarbonsäuren, Naphthole u. ihre Derivv.; als Olefine verwendet man solche mit 3 u. mehr als 3 C-Atomen, Styrol, Dihydro- oder Tetrahydrobenzol. Man behandelt z. B. das durch Sulfonieren von Naphthalin erhaltene Gemisch von Naphthalin- $\alpha$ - u. - $\beta$ -sulfonsäure mit dem beim Durchleiten von Propylen durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltenen Gemisch, man hält die Temp. unter 100°, die Schwefelsäuremenge wird so groß gewählt, daß am Schluß der Rk. wenigstens 5 Moll. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 1 Mol. Naphthalin vorhanden sind, die obere viscose Schicht wird abgezogen u. mit Kalk u. Soda gereinigt. Man behandelt das Naphthalinsulfonierungsgemisch mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Tetrahydrobenzol u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; an Stelle des Naphthalins kann man 1-Chlornaphthalin oder ein Gemisch von 1,5- oder 1,6-Chlornaphthalinsulfonsäure mit Isobutylalkohol u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwenden. Die so erhaltenen Prodd. setzen die Oberflächenspannung von wss. Fl. herab, sie dienen zum Emulgieren von Mineralölen, Fetten, Harzen, Terpenen, KW-stoffen, Fettlösungsm., zur Herst. von Emulsionen zum Waschen u. Reinigen. Die Absorptionsfähigkeit u. das Netzen von Faserstoffen wird durch Imprägnieren mit Lsgg. dieser Prodd. erhöht; die Prodd. können beim Carbonisieren von Wolle, Färben aus saurem Bade u. als Gerbmittel verwendet werden. (E. P. 263 873 vom 31/12. 1926, Auszug veröff. 2/3. 1927. Prior. 31/12. 1925.) FRANZ.

**British Dyestuffs Corp., Ltd. und Leo Smith, Manchester, Weiß- oder Buntätzen auf Geweben aus Celluloseacetatseide** oder sie enthaltenden Geweben. Man setzt den üblichen Formaldehydsulfoxylatnatriumätzpasten *Sulfocyanide* zu, wie Ca-, Ba- oder NH<sub>4</sub>-Sulfocyanid. (E. P. 262 254 vom 25/11. 1925, ausg. 30/12. 1926.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Alwin Schneevoigt, Ludwigshafen a. Rh.), Drucken und Ätzen von basischen Farbstoffen auf Acetatseide**, dad. gek., daß man Druck- oder Ätzpasten verwendet, die Oxyarylverb. enthalten. — Man verwendet z. B. Phenol, Naphthole, Resorcin, Kresolsulfosäure; der Zusatz von Tannin zur Druckfarbe u. die Nachbehandlung mit Brechweinstein kann wegfallen. Die erhaltenen Drucke sind klarer u. reiner als die entsprechenden Tannindrucke. (D. R. P. 441 327 Kl. 8n vom 18/4. 1925, ausg. 4/3. 1927.) FRANZ.

**Soc. Anon. des Etablissements Petitdidier (Ancienne Maison Jolly-Belin), Bedrucken von Geweben.** Gewebe aus immunisierter Baumwolle u. Flachs, Baumwolle, Naturseide, Wolle usw. werden mit Farbstoffen bedruckt, die auf der immunisierten Baumwolle durch Dämpfen fixiert werden können, während die übrigen Fasern nur unvollkommen angefärbt werden dürfen; zur Entfernung der Farbstoffe von den letzteren Fasern behandelt man das Gewebe nach dem Dämpfen u. Spülen mit einer sehr verd. Lsg. von Hydrosulfit oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die Gewebe können dann mit Farbstoffen gefärbt werden, die die nicht immunisierte Faser anfärben, die gefärbte immunisierte Baumwolle jedoch unverändert lassen. (E. P. 261 399 vom 12/11. 1926, Auszug veröff. 12/1. 1927. Prior. 12/11. 1925.) FRANZ.

**Calico Printers Association Ltd., Manchester, und Arthur Swallow, Glasgow, Lanarkshire, Herstellung von Brokateffekten auf gemischten Geweben.** Ein Gewebe aus pflanzlichen u. tier. Fasern oder künstlichen Seiden wird mit den im Baumwolldruck üblichen Druckfarben bedruckt, hierauf druckt man übereinstimmend mit dem ersten Muster eine verdickte Alkalilauge oder ein anderes die tier. Faser oder die Kunstseide zerstörendes Mittel auf. Nach dem Trocknen wird gedämpft u. die zerstörte tier. Faser bzw. an den bedruckten Stellen Kunstseide entfernt. (E. P. 261 448 vom 17/7. 1925, ausg. 16/12. 1926.) FRANZ.

**Heberlein & Co., Akt.-Ges., Wattwil, St. Gallen, Erzeugung von Gewebemustern.** Gewebe, die nitririerte pflanzliche Faser enthalten, werden örtlich mit Alkalien behandelt, hierauf erwärmt u. gedämpft, die nitrirten Fäden lassen sich dann ent-

fernen; man kann das Alkali mit einer Verdickung aufdrucken oder man bedruckt das Gewebe mit einer Reserve u. behandelt dann mit Alkalien. Die im Gewebe verbleibenden nitrierten Fäden können erforderlichenfalls mit denitrierenden Mitteln behandelt werden. (E. P. 262 477 vom 6/12. 1926, Auszug veröff. 2/2. 1927. Prior. 5/12. 1925.) FRANZ.

**British Dyestuffs Corp. Ltd., Harry Jackson und Dick Carter**, Manchester, *Ein- oder mehrfarbige Musterungen*. Die zu musternden Gegenstände bringt man in Berührung mit einer auf W. schwimmenden Lsg. von gefärbter Nitrocellulose oder Celluloid in Amylacetat, Aceton, Bzl. u. Farbstoff. (E. P. 262 601 vom 18/12. 1925, ausg. 6/1. 1927.) FRANZ.

**Ernest Rodgers**, Chorlton-on-Medlock, Manchester, *Erzeugung von Mustern auf Gewebe, Leder, Papier oder dergl.* Zur Erzeugung reliefartiger Muster verwendet man eine Paste aus 100 Gew.-Teilen einer Lsg. bzw. einer Paste von Kautschuk in Bzn., CS<sub>2</sub> usw. 25 Teile in W. l. feinpulverisiertes Tannin, 5 Teile gepulverten Schwefel, 13 Teile gepulvertes Harz; die Paste, die gefärbt werden kann, wird mittels Schablonen aufgetragen u. dann getrocknet; vor dem Trocknen kann man feine Metallpulver aufstreuen. Die Viscosität der Paste kann man durch Zusatz von Bzn. herabsetzen. (E. P. 263 903 vom 2/9. 1925, ausg. 3/2. 1927.) FRANZ.

**Maschinenbau-Anstalt Humboldt**, Köln-Kalk, *Färben von Faserstoffen aller Art mit anorganischen Farbstoffen*. (D. R. P. 439 459 Kl. 8m vom 13/4. 1923, ausg. 13/1. 1927. — C. 1924. II. 1742 [E. P. 211 912].) FRANZ.

**N. N. Woroshtzow und Staatliche Vereinigte Anilinfabriken**, Moskau, *Färben von pflanzlicher Faser*, dad. gek., daß man die genannten Fasern in alkal. Bade mit Mono-, Dis- oder Polyazofarbstoffen aus der Diazoverb. der 2,6-Nitronaphthylamin-sulfosäuren und Kupplungskomponenten färbt u. die erhaltenen Färbungen gegebenenfalls auf der Faser diazotiert u. entwickelt. — Der Monoazofarbstoff aus diazotierter 2-Nitro-6-naphthylamin-4-sulfosäure u. 1-Naphthol-4-sulfosäure färbt Baumwolle in waschechten, violettroten Tönen, mit Phenol in Endstellung erhält man einen gelbfärbenden Farbstoff; der Farbstoff aus diazotierter 2,6-Nitronaphthylamin-4-sulfosäure u. Clevesäure liefert grau-violette Färbungen, die nach dem Diazotieren u. Entwickeln mit Azofarbstoffkomponenten blaue bis schwarze Färbungen liefern. (D. R. P. 441 053 Kl. 8m vom 24/11. 1922, ausg. 22/2. 1927. Russ. Prior. 23/3. 1921.) FRANZ.

**Heberlein & Co., Akt.-Ges.**, Wattwil, St. Gallen, Schweiz, *Ändern der Färbereigenschaften der pflanzlichen Faser*. Man behandelt die pflanzliche Faser oder Kunstseide vor oder nach der Einw. von Phosphorhalogenverb. mit Alkalien. (E. P. 261 793 vom 22/11. 1926, Auszug veröff. 19/1. 1927. Prior. 21/11. 1925. Zus. zu E. P. 255 453; C. 1927. I. 523.) FRANZ.

**Heberlein & Co., Akt.-Ges.**, Wattwil, St. Gallen, Schweiz, *Ändern der Färbereigenschaften der pflanzlichen Faser*. Man behandelt die pflanzliche Faser, Kunstseide, Celluloseacetat- oder -ätherseide, mit Phosphorhalogenverb. in Abwesenheit von Alkalien, erforderlichenfalls in Ggw. von Salzen, wie NaHCO<sub>3</sub> oder CaCO<sub>3</sub> zur Neutralisierung der Säure, die so behandelte Faser bekommt Affinität für bas. Farbstoffe. (E. P. 261 794 vom 22/11. 1926, Auszug veröff. 19/1. 1927. Prior. 21/11. 1925. Zus. zu E. P. 255 453; C. 1927. I. 523.) FRANZ.

**Lanil-Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Färben von tierischen Fasern in mehreren Farben*. (D. R. P. 441 270 Kl. 8m vom 9/7. 1922, ausg. 26/2. 1927. — C. 1925. II. 366.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Friedrich Just, Höchst a. M.), *Verfahren zur Verbesserung der Wasch- und Walkechtheit von mit sauren Farbstoffen hergestellten Wollfärbungen*, dad. gek., daß man diese einer Nachbehandlung mit Alkalinitriten u. Säuren unterzieht. (D. R. P. 440 606 Kl. 8m vom 31/1. 1924, ausg. 9/2. 1927.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alfred Günther**, Köln-Riehl, **Josef Haller**, Wiesdorf, und **Erwin Köster**, Köln), *Fixieren basischer Farbstoffe auf Baumwolle*, darin bestehend, daß man hierzu als Beize die Arylamidoverbb. aromat. Oxy-carbonsäuren u. deren Substitutionsprodd. verwendet. — Eine Nachbehandlung mit Brechweinstein ist nicht erforderlich, die Wasch-, Reib- u. Lichtechtheit der auf diesen Verb. hergestellten Färbungen mit bas. Farbstoffen ist besser als auf Tanninbrechweinstein; die Farbbäder werden besser ausgezogen u. daher tiefere Färbungen erhalten. Man verwendet z. B.  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure- $\beta$ -naphthylamid, 1-Naphthol-2-carbonsäure- $\beta$ -naphthylamid, erhältlich aus 1-Naphthol-2-carbonsäurechlorid mit  $\beta$ -Naphthylamin, F. 180°, oder die durch Einw. von 2 Moll. Salicylsäurechlorid auf Benzidin erhältliche Verb. (D. R. P. 441 326 Kl. 8m vom 20/2. 1925, ausg. 1/3. 1927.) FRANZ.

**P. Karrer**, Zürich, Schweiz, *Behandeln von Baumwolle*. Die durch Arylsulfonsäuregruppen ganz oder teilweise veresterte Baumwolle wird mit gasförmigen NH<sub>3</sub>, aliphat. oder aromat. Aminen, Hydrazinen usw. behandelt; die Behandlung mit NH<sub>3</sub> kann längere Zeit in der Kälte erfolgen, an Stelle des NH<sub>3</sub> kann man auch heterocycl. Basen, wie Pyridin, Chinolin, Piperidin, in Lsg. oder in Dampfform verwenden; die so behandelte Cellulosefaser zeigt eine erhöhte Verwandtschaft für saure, bas. u. direkte Farbstoffe. (E. P. 263 169 vom 15/12. 1926, Auszug veröff. 16/2. 1927. Prior. 15/12. 1925. Zus. zu E. P. 249 842; C. 1926. II. 1200.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinz Eichwede**, **Erich Fischer** und **C. Erich Müller**, Höchst a. M.), *Färben von Celluloseestern*, dad. gek., daß man zum Färben Monoazofarbstoffe aus einer unsulfonylierten Diazoverb. der Benzol- oder Naphthalinreihe, gekuppelt mit Diphenylaminomonosulfosäuren oder ihren Derivv. verwendet. — Der Monoazofarbstoff aus 3-Nitro-1-diazobenzol u. *Diphenylaminsulfosäure* färbt Celluloseacetatseide kräftig goldgelb; die Färbungen sind säure- u. lichtecht. (D. R. P. 441 325 Kl. 8m vom 28/9. 1924, ausg. 26/2. 1927.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Färben von Celluloseestern*. Zum Färben verwendet man Indophenole von der Formel: (R' R<sup>2</sup>)N·R<sup>3</sup>—N=R<sup>4</sup>=O, in der R', R<sup>2</sup>H, Alkyl, Aryl oder Aralkyl, R<sup>3</sup> einen aromat. Kern, R<sup>4</sup> einen aromat. Kern mit wenigstens einem Halogenatom bedeuten. Man erhält die Indophenole durch gemeinsame Oxydation von halogensubstituierten p-Aminophenolen mit aromat. Aminen mit freier p-Stellung; vorteilhaft stellt man die Farbstoffe in Ggw. von Dispersionsmitteln, wie Sulfitcelluloseablauge, Salze der Ligninsulfosäure, Türkischrotöl usw., dar. Das Indophenol aus 2,6-Dichlor-4-aminophenol u. *Dimethylanilin* färbt Celluloseacetatseide in Ggw. von Sulfitcelluloseablauge u. Seifenlsg. blau. Blaustichigere Färbungen erhält man mit den Indophenolen aus 2-Chlor-4-aminophenol u. *Dimethylanilin* oder *o-Toluidin*, grünstichigere Töne liefern die Indophenole aus 2,6-Dichlor-4-aminophenol u. *Diäthylanilin*, *Methylbenzylanilin*, *N-Äthylphenylglycin*, *N-Methyl-diphenylamin* oder *1-Naphthylamin*derivv.; noch grünstichigere Färbungen erhält man mit den Indophenolen aus noch höher halogenierten p-Aminophenolen, 2,5,6-Trichlor-4-aminophenol u. *Diäthylanilin*. (E. P. 261 423 vom 15/11. 1926, Auszug veröff. 12/1. 1927. Prior. 14/11. 1925.) FRANZ.

**John W. Leitch & Co., Ltd.**, und **Arthur Ernest Everest**, Huddersfield, York, England, *Färben von Celluloseacetat*. Man färbt mit Lsgg. oder Suspensionen von Dinitroaminoverbb., in denen die Nitrogruppen in o-Stellung zur primären Aminogruppe stehen. Man verwendet z. B. 4-Amino-3,5-dinitro-1-methylbenzol oder *1-chlorbenzol*, 2,4-Diamino-3,5-dinitro-1-methylbenzol; beim Färben von gemischten Geweben bleibt Baumwolle u. Viscoseseide ungefärbt. Die genannten Dinitroverbb. färben Celluloseacetatseide gelb; man kann sie auch in Mischung mit anderen Farbstoffen anwenden. (E. P. 261 822 vom 11/8. 1925, ausg. 23/12. 1926.) FRANZ.

**Tootal Broadhurst Lee Co. Ltd.**, Manchester, und **Robinson Percy Foulds**, Colne, Lancaster, *Erzeugung von Mustern auf Geweben aus Celluloseacetatseide*. Man bedruckt das Gewebe mit einem Gemisch aus einem Lösungs- oder Quellungsmittel für Celluloseacetatseide u. einem indifferenten Verdünnungsmittel. Man verwendet z. B. Milchsäure, Essigsäure, Mono- oder Trichloressigsäure, Phenole. Man kann die Stoffe durch Drucken, Spritzen, Schablonen usw. aufbringen. (E. P. 263 248 vom 9/10. 1925, ausg. 20/1. 1927.) FRANZ.

**British Celanese Ltd.**, London, und **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, *Färben und Bedrucken von Celluloseester oder -äther enthaltenden Geweben*. Man färbt mit Acidylaminoanthrachinonen einbas. aliphat. Carbonsäuren. *1-Acetylaminoanthrachinon* gibt gelbe, *1-Propionylaminoanthrachinon*, grünstichiggelbe, *1-Acetylamino-4-methoxyanthrachinon*, goldgelbe *1-Acetylamino-4-oxyanthrachinon* orange, *1-Acetylamino-4-methoxyanthrachinon* orange, *1,4-Diacetyldiaminoanthrachinon*, orange, *1,4-Dipropionylmethyldiaminoanthrachinon*, rote, *1-Acetylamino-4-methylaminoanthrachinon*, rötlich violette, *1-Acetylamino-4-aminoanthrachinon*, blautichig rote u. *1-Acetylamino-4,5,8-triaminoanthrachinon*, blaue Färbungen auf Celluloseacetatseide. (E. P. 263 260 vom 23/10. 1925, ausg. 20/1. 1927.) FRANZ.

**British Celanese Ltd.**, London, England, übert. von: **American Cellulose & Chemical Mfg. Co., Ltd.**, New York, V. St. A., *Bedrucken von Celluloseester oder -äther enthaltenden Gewebe*. Man bedruckt das Gewebe mit einer Mischung aus einem Lösungsm. für Celluloseacetat oder -äther, einem indifferenten Stoff u. einem Verdickungsmittel, u. läßt die Mischung so lange mit dem Celluloseacetat bei Temp. unter 125° in Berührung, bis wenigstens ein Teil der Celluloseacetatseide durch Waschen entferbar ist. Man verwendet z. B. eine Mischung aus Milchsäure, Infusorienerde, Dextrin u. W. (E. P. 263 355 vom 12/3. 1926, ausg. 20/1. 1927.) FRANZ.

**British Celanese Ltd.**, London, und **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, *Färben und Bedrucken von Celluloseacetat mit Küpenfarbstoffen*. Das Ätzalkali wird ganz oder teilweise durch Salze der Oxy- oder Polyoxyverbb. der isocyclischen oder heterocyclischen Reihe ersetzt. Man verwendet z. B. die Alkalisalze der Phenole, Chlorphenole, Naphthole, Resorcin, Guajacol usw. Dem Färbefarbe kann man Schutzkolloide usw. zusetzen. Man färbt z. B. in einem Gewebe aus Wolle u. Celluloseacetatseide die Wolle mit einem grünen Küpenfarbstoff, Caledon Jadegrün, aus einer Küpe, die man durch Anpassen des Küpenfarbstoffs mit dem Alkalisalz des Türkischrotöls u. Lösen in NaOH, Phenol u. Natriumhydrosulfit erhalten kann, die Celluloseacetatseide färbt man dann mit dem Monoazofarbstoff 2,4-Dinitrobenzolazodimethylanilin. Ein Gewebe aus natürlicher Seide u. Celluloseacetatseide wird zunächst mit einem gelben Küpenfarbstoff, Cibanon Orange R, unter Zusatz von Natriumphenolat gefärbt, hierauf färbt man die Celluloseacetatseide mit einem Gemisch von 1-Methylamino-4-p-tolylaminoanthrachinon u. 4-Chlor-2-nitro-4'-äthoxydiphenylamin. Ton-in-Tonfärbungen erhält man beim Färben eines Gewebes aus natürlicher Seide u. Celluloseacetatseide mit Cibagrau B unter Zusatz von Resoreinkalium. (E. P. 263 473 vom 7/9. 1925, ausg. 20/1. 1927.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Färben von Celluloseacetat*. Man färbt mit unl. Farbstoffen, die mit Hilfe von Sulfitcelluloseablauge in den kolloidalen Zustand übergeführt worden sind. Man färbt unter Zusatz von Seife, sulfonierten Seifen mit dem kolloidalen Farbstoff. (E. P. 263 579 vom 28/10. 1925, ausg. 27/1. 1927.) FRANZ.

**British Alizarine Co. Ltd.**, Manchester, **William Haywood Dawson** und **Charles William Soutar**, Manchester, England, *Färben von Celluloseacetatseide*. Man verwendet wss. Suspensionen von Anthrapyridon oder seinen Derivv. Das durch Kondensation von Diacetylaminoanthrachinon mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. darauffolgende Behandlung mit verd. NaOH erhaltliche Anthrapyridonderiv. färbt Celluloseacetatseide aus neutralem Bade

in lebhaften rötlichgelben Tönen; das aus 1,5-Diacetyldiaminoanthrachinon nach dem gleichen Verf. darstellbare Prod. färbt Celluloseacetatseide orange, das Prod. aus 1,4-Diacetyldiaminoanthrachinon färbt rot, das aus 1,5-Diamino-4,8-diacetyldiaminoanthrachinon blau. (E. P. 263 946 vom 8/10. 1925, ausg. 3/2. 1927.) FRANZ.

**René Clavel**, Basel-Augst, Schweiz, *Färben von Acetylcellulose, Acetylcelluloseseide, Acetylcellulosefilmen*. (D. R. P. 439 882 Kl. 8m vom 21/5. 1922, ausg. 26/1. 1927. F. Prior. 29/10. 1921. — C. 1922. IV. 1088.) FRANZ.

**Charles Samuel Bedford**, Ledds, York, England, *Färben von Kunstseide*. Man trinkt die Kunstseide, Viscoseseide, Celluloseacetatseide, mit einer wss. Lsg. von Blauholzextrakt u. oxydiert dann mit einer Bichromatlg., der man geringe Mengen Kalk, Soda, Natriumcarbonat, Borax usw. zusetzen kann; man kann hiernach auch Gewebe aus Kunstseide u. Wolle u. natürlicher Seide färben. (E. P. 263 222 vom 21/9. 1925, ausg. 20/1. 1927.) FRANZ.

**Heberlein & Co., Akt.-Ges.**, Wattwil, St. Gallen, Schweiz, *Ändern der Färbereigenschaften von Kunstseide*. Kunstseide, wie Viscose-, Kupferoxydammoniak-, Nitrocellulose- oder Celluloseacetatseide, wird in Ggw. von Alkali mit Halogenphosphorverb. behandelt; durch diese Behandlung verlieren die Kunstseiden ihre Affinität für substantive Farbstoffe u. erhalten Affinität für bas. Farbstoffe. (E. P. 261 792 vom 22/11. 1926, Auszug veröff. 19/1. 1927. Prior. 21/11. 1925. Zus. zu E. P. 255 453; C. 1927. I. 523.) FRANZ.

**Charles Clifton Huffmann**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Färben von Haaren*. Das Mittel besteht aus einer Mischung von *p*-Phenylendiamin, *p*-Nitranilin oder einem anderen zur Erzeugung von Färbungen brauchbaren Zwischenprod. u. Seife. Beim Gebrauch wird die Seife zu Schaum geschlagen u. das Haar damit gewaschen, dann wird gespült u. an der Luft oxydiert oder mit der Lsg. eines Oxydationsmittels nachbehandelt. (E. P. 263 349 vom 6/3. 1926, ausg. 20/1. 1927.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M., *Färben und Drucken mit Anilinschwarz*. Man behandelt tier., pflanzliche oder künstliche Faser mit einem Gemisch aus dem freien Amin, W. u. einem löslichmachenden oder emulgierenden Mittel u. oxydiert dann. Als löslichmachende oder emulgierende Mittel verwendet man aromat. Sulfonsäuren, vorzugsweise durch Alkyl, Aralkyl, Aryl oder Hydroaryl substituierte Sulfonsäuren, die noch andere Substituenten enthalten können, ihre Salze, Seifen, Türkischrotöl oder organ. Lösungsm., ferner kann man Schutzkolloide zusetzen. Man imprägniert z. B. Garn mit einer Lsg. von Anilin in einer wss. Lsg. des Na-Salzes der Diisopropyl-naphthalinsulfosäure oder N-Dibutylanilinsulfosäure u. oxydiert dann mit einer Lsg. von  $K_2Cr_2O_7$  u.  $H_2SO_4$ . Der Lsg. kann man einen die Oxydation fördernden Katalysator zusetzen. (E. P. 262 476 vom 6/12. 1926, Auszug veröff. 2/2. 1927. Prior. 7/12. 1925.) FRANZ.

**J. Berté, Inc.**, New York, übert. von: **B. C. Chambers, Dobbs Ferry** und **J. P. Knierim**, New York und **G. S. Messing**, *Druckverfahren*. Man nimmt eine Reliefplatte aus widerstandsfähigem Material u. eine Druckfarbe, die einen Farbstoff in hyroskop. Form enthält. (E. P. 263 815 vom 23/12. 1926, Auszug veröff. 23/2. 1927. Prior. 30/12. 1924.) KAUSCH.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst. a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man kuppelt eine Diazoverb. mit einer Kupplungskomponente, von denen wenigstens eine eine oder mehrere Carbonsäureestergruppen enthalten soll; die Farbstoffe kann man auch durch Verestern von freien Carbonsäuregruppen enthaltenden Farbstoffen herstellen. Die Farbstoffe können als Pigmente, zum Färben von Wolle, Seide, Celluloseacetatseide oder zum Färben von Baumwolle verwendet werden. Der Monoazofarbstoff aus diazotiertem o-Aminobenzoessäureäthylester u. der 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure färbt Wolle waschecht bordeauxrot, einen ähnlichen Farbstoff erhält



man mit diazotiertem p-Aminobenzoesäureäthylester; 1,8,4-Aminonaphtholsulfosäure gibt mit diazotiertem m-Aminobenzoesäureäthylester einen Woll violett rot, mit diazotiertem o-Aminobenzoesäureäthylester einen Woll bläulich violett färbenden Farbstoff. Die Farbstoffe aus diazotiertem o-Aminobenzoesäuremethyl ester u. 2,8- oder 1,4-Naphtholsulfonsäure färben Woll orange oder rot; der Farbstoff aus diazotierter Metanilsäure u. 2,3-Oxynaphthoesäureäthylester färbt Woll orange-rot, einen ähnlichen Farbstoff erhält man mit Salicylsäureäthylester. Der diazotierte 4-Nitro-2-aminobenzoesäureäthylester gibt mit Diphenylamin-p-sulfosäure einen Celluloseacetatseide in echten rötlich-orangen Tönen färbenden Farbstoff; diazotierter o-Aminobenzoesäuremethyl ester gibt mit 2,3-Oxynaphthoesäure-5-chlor-2-toluidin einen lichtechten als Druck oder Ölfarbe verwendbaren orangen Farbstoff. Der gelbe Farbstoff aus diazotiertem 4-Amino-3-nitrotoluol u. 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureäthylester kann zur Herst. von Tapetenfarben oder Druck- oder Ölfarben dienen. (E. P. 261 769 vom 19/11. 1926, Auszug veröff. 19/1. 1927. Prior. 19/11. 1925. Zus. zu E. P. 243 758; C. 1926. I. 2973.)

FRANZ.

**British Dyestuffs Corp. Ltd., Mordecai Mendoza und Kenneth Herbert Saunders, Manchester, Herstellung von Azofarbstoffen.** Man vereinigt Diazoverbb. mit den m-Diaminen, die man durch Red. von Dinitrosulfonen, erhalten durch Kondensation von Sulfinsäuren arom. o-Oxycarbonsäuren mit arom. Dinitrohalogenverb., herstellen kann. Diazotierte Sulfanilsäure gibt mit 2,4-Diamino-4'-oxydiphenylsulfon-3'-carbonsäure (I) einen Farbstoff, der Woll aus saurem Bade orange färbt, beim Nachchromieren werden die Färbungen walkecht, im Chromdruck auf Baumwolle erhält man seifenechte orange Drucke, ähnliche Farbstoffe erhält man mit diazotierter Metanilsäure, Naphthionsäure, p-Nitranilin-o-sulfonsäure. Reduziert man den Monoazofarbstoff aus diazotierter p-Nitranilin-o-sulfonsäure u. 2,4-Diamino-4'-oxydiphenylsulfon-3'-carbonsäure mit Natriumsulfid diazotiert u. kuppelt nochmals mit dem genannten Diamin, so erhält man einen Disazofarbstoff, der Woll aus saurem Bade dunkelorange färbt, durch Nachchromieren werden die Färbungen brauner u. walkecht. Mit tetrazotierter Benzidin-m,m'-disulfonsäure entsteht ein Disazofarbstoff, der Woll aus saurem Bade gelb färbt, durch Nachchromieren walkecht. (E. P. 262 243 vom 13/11. 1925, ausg. 30/12. 1926.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Herstellung von Azofarbstoffen.** Man vereinigt eine Diazoverb. mit 1-(4'-Chlor-5'-methyl-2'-sulfo-)phenyl-5-pyrazolon, in welchem die 3-Stellung durch eine Methyl-, Carboxyl- oder Carboxylestergruppe substituiert ist. Der Carbonsäureäthylester liefert mit o-Anilinsulfosäure einen Woll grünstichiggelb färbenden Farbstoff, mit Diazobenzol erhält man einen ähnlichen Farbstoff, das Methylpyrazolon liefert mit 4-Chloranilin-2-sulfonsäure einen Woll grünstichiggelb färbenden Farbstoff, ähnlich färbt der Farbstoff aus der Carbonsäure u. diazotierter 2-Aminotoluol-3,5-disulfonsäure, er gibt mit BaSO<sub>4</sub> Lacke. Das Methylpyrazolon liefert mit der Tetrazoverb. des 4,4'-Diaminodiphenyldimethylmethans gelbe walk- u. waschechte Farbstoffe; enthalten die Diazoverbb. chromierbare Gruppen, so wird die Echtheit der Färbungen in der üblichen Weise durch Nachchromieren erhöht. Die oben genannten Pyrazolone erhält man durch Kondensieren des entsprechenden Hydrazins mit Acetessigester oder Oxalessigsäureester in der üblichen Weise, zur Herst. der Carbonsäureester verwendet man milde, nicht verseifend wirkende Mittel, wie Soda. (E. P. 261 770 vom 19/11. 1926, Auszug veröff. 19/1. 1927. Prior. 19/11. 1925.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Lösliche Chromverbindungen von Azofarbstoffen*. Man erhitzt Azofarbstoffe mit den Salzen des dreiwertigen Cr in Ggw. von gelösten Mineralsalzen von Metallen, die keine Metallverb. mit den Farbstoffen bilden, mit oder ohne Druck. Der Azofarbstoff aus diazotierter 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfonsäure u.  $\beta$ -Naphthol in einem Autoklaven mit einer Lsg. von Chromformiat u. NaCl, der Farbstoff färbt Wolle in echten schwarzen Tönen, während der in Abwesenheit von NaCl hergestellte Farbstoff Wolle in violettbraunen Tönen färbt. An Stelle des NaCl kann man  $K_2SO_4$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $MgSO_4$  usw. verwenden. Der durch Erhitzen des Azofarbstoffes aus der nitrirten Diazoverb. der 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure u.  $\beta$ -Naphthol mit Chromformiat u. NaCl erhaltliche Farbstoff färbt Wolle ebenfalls schwarz. (E. P. 262 418 vom 25/11, 1926, Auszug veröff. 26/1. 1927. Prior. 1/12. 1925.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Azofarbstoffe*. Man vereinigt Diazoverbb. mit Arylamiden der 2,3-Oxynaphthoesäure, die im Oxynaphthoesäurekern sulfoniert sind, die durch Sulfonieren der Arylamide darstellbar sind; die so erhaltenen Farbstoffe eignen sich zum Färben der pflanzlichen oder tier. Faser oder zur Herst. von Lacken; die Farbstoffe können auch auf der Faser erzeugt werden. Man tränkt Baumwolle mit der alkal. Lsg. der Sulfonsäure des Di-(2,3-oxynaphthoyl)-benzidins u. entwickelt mit p-Nitrodiazobenzol, man erhält braunrote Färbungen; als Kupplungskomponente kann man die sulfonierten Arylide, Anisidine, Naphthylamide der 2,3-Oxynaphthoesäure verwenden. (E. P. 263 164 vom 15/12. 1926, Auszug veröff. 16/2. 1927. Prior. 15/12. 1925.)

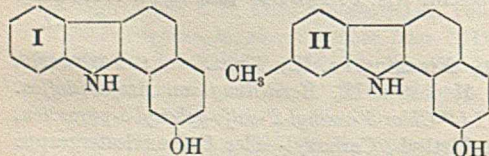
FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Monoazofarbstoffe*. Man vereinigt die Diazoverb. von 5-Nitro-2-aminophenol oder 5-Nitro-4-chlor-2-aminophenol mit 1,2'-Oxy-3'-carboxy-5'-sulfophenyl-3-methyl- oder -carboxy-5-pyrazolon oder mit 1,2'-Oxy-3'-carboxy-5'-sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäurealkylester; die Farbstoffe färben Wolle in gelblich bis bräunlichroten Tönen, die beim Chromieren in walk-, potting- u. lichtechte blaurote bis rote Töne übergehen; beim Chromdruck auf Baumwolle erhält man wasch- u. chlorechte lebhafte rote Färbungen. (E. P. 263 816 vom 23/12. 1926, Auszug veröff. 23/2. 1927. Prior. 23/12. 1925.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von unlöslichen Azofarbstoffen*. Man vereinigt die Diazoverbb. von arom. Aminen, die keine Sulfogruppe enthalten, für sich oder auf der Faser mit Oxynaphthocarbazolen. Man tränkt die

Baumwolle mit einer Lsg. von 7-Oxy-2,1-naphthocarbazol (I.), darstellbar durch Kondensation von Phenylhydrazin mit 1-Naphthylamin-7-sulfonsäure u. Verschmelzen mit KOH, u. entwickelt mit diazotiertem m-Nitranilin, man erhält



echte rotbraune Färbungen, mit diazotiertem 4-Nitro-2-anisidin entstehen schwarzbraune Färbungen. 6-Oxy-1,2-naphthocarbazol gibt mit diazotiertem 4-Nitro-2-anisidin schwarzviolette Färbungen. Die Diazoverb. von 4-Nitro-2-toluidin gibt mit 7-Oxy-2,1-naphtho-p-methylcarbazol (II.) ein echtes Bordo. (F. P. 617 211 vom 8/6. 1926, ausg. 16/2. 1927; D. Prior. 26/6. 1925.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Richard Kirchhoff, Berlin-Lichterfelde, Rudolf Haugwitz, Berlin-Friedrichshagen und Max Cantor, Berlin-Schlachtensee), *Herstellung von Disazofarbstoffen*, dad. gek., daß 1. man in den durch Kuppeln von 1-Amino-8-oxynaphthalinsulfosäuren mit 1 Mol. einer beliebigen Diazoverb. u. mit 1 Mol. einer 3- oder 4-Nitrodiazoverb. u. nachfolgende Red. der Nitrogruppe erhaltlichen Disazofarbstoffen die zur Azogruppe 3- oder 4-ständige Aminogruppe durch einen Nitroaryrest substituiert, indem man auf diese Farbstoffe

ein Deriv. des Nitrobenzols mit einem leicht reagierenden Substituenten einwirken läßt; 2. man 1 Mol. einer 1-Amino-8-oxynaphthalinsulfosäure mit 1 Mol. einer beliebigen Diazoverb. u. 1 Mol. einer Nitrophenyl-3- oder -4-aminodiazoverb. kuppelt. — Man läßt auf die Disazofarbstoffe 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol oder 4-Nitro-1-chlorbenzol-2-sulfosäure einwirken. Die Farbstoffe eignen sich besonders zum Färben von beschwerter Seide. (D. R. P. 439 518 Kl. 22 a vom 16/5. 1925, ausg. 15/1. 1927. F. P. 615 267 vom 29/4. 1926, ausg. 4/1. 1927. D. Prior. 15/5. 1925.) FRANZ.

**Amalgamated Dyestuff and Chemical Works, Inc.**, New York, übert. von: **Robert James Fletscher**, Irvington, New Jersey, V. St. A., *Disazofarbstoffe*. Man vereinigt die Tetrazoverb. des p-Diaminodiphenylharnstoffs mit 2 Moll. 1,8-Dioxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure. Man kann den Farbstoff auch durch Vereinigen von diazotiertem p-Nitroanilin oder p-Aminoacetanilid mit 1,8-Dioxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure, Reduzieren bzw. Verseifen u. Behandeln mit Phosgen herstellen. Der Farbstoff färbt in lichtechten, lebhaften violetten Tönen. (A. P. 1 617 244 vom 19/4. 1926, ausg. 8/2. 1927.) FRANZ.

**Newport Co.**, Carrollville, Wisconsin, übert. von: **Joseph B. Oesch**, Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Herstellung von Trisazofarbstoffen*. Man vereinigt diazotierte 1-Acetyl-amino-4-naphthylamin-6- oder -7-sulfonsäure (Acetyl-amino-Cleve-Säure) mit m-Toluidin, diazotiert, kuppelt nochmals mit m-Toluidin, diazotiert wieder u. vereinigt mit 1-Phenyl-3-methylpyrazolon; der Farbstoff färbt Baumwolle in orange bis braunen Tönen. (A. P. 1 615 550 vom 6/2. 1926, ausg. 25/1. 1927.) FRANZ.

**Newport Co.**, Carrollville, übert. von: **Joseph B. Oesch**, Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Tetrakisazofarbstoffe*. Man vereinigt diazotierte Aminoazotoluoldisulfonsäure mit m-Toluidin, diazotiert, kuppelt mit m-Toluidin, diazotiert abermals u. vereinigt mit einer 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolonsulfonsäure; die Farbstoffe färben Baumwolle gelbstichig braun. (A. P. 1 615 551 vom 6/2. 1926, ausg. 25/1. 1927.) FR.

**National Aniline & Chemical Co., Inc.**, New York, übert. von: **Lawrence Hugo Flett**, Hamburg, New York, V. St. A., *Polyazofarbstoffe*. Man kuppelt 3 Moll. der gleichen oder verschiedener Diazoverbb., von denen wenigstens eine eine saure Gruppe, wie Carboxyl- oder Sulfogruppe, enthält mit 1 Mol. Resorcin. Die Farbstoffe färben die tier. Faser in gelben, orangen oder braunen Tönen, die nachchromiert werden können. Der Polyazofarbstoff aus 2 Moll. diazotierter Sulfanilsäure, 1 Mol. Xylidin u. 1 Mol. Resorcin färbt sumach- oder chromgebeiztes Leder, Wolle oder Seide braun. (A. P. 1 616 850 vom 2/4. 1926, ausg. 8/2. 1927.) FRANZ.

**Erich Gebauer-Fülnegg**, Wien, und **Wilhelm Specht**, Marienthal b. Grammatneusiedl (Niederösterreich), *Darstellung von Eisfarben (Entwicklungsfarben)*. Man vereinigt Diazoverbb. von arom. Aminen, wie p-Nitranilin, Dianisidin, usw. mit 2-Naphtholen, die in 1-Stellung durch Halogen, Nitro-, Alkyl-, Arylgruppen oder Säurereste substituiert sind, bei der Kupplung bleiben die Substituenten in 1-Stellung erhalten, die Diazoverb. greift in die Hydroxylgruppe des 2-Naphthols ein. p-Nitrodiazobenzol liefert mit 1-Chlor-2-naphthol ein rotstichiges Braun, mit 1-Brom-2-naphthol ein Braun, mit 1-Brom-3-carboxy-2-naphthol, ein bräunliches Orange, mit 1,3,6-Tribrom-2-naphthol ein lebhaftes Orange, mit 1-Nitro-2-naphthol ein liches Braun, mit 1-Methyl-2-naphthol ein gelbliches Braun, mit Sulfomethyl-2-naphthol ein gelbliches Rot; die Färbungen zeichnen sich durch ihre Wasch- u. Lichtechtheit aus. (Oe. P. 105 341 vom 14/11. 1924, ausg. 25/1. 1927.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Triarylmethanfarbstoffe*. Man behandelt substituierte Aryldi-o-cresotinsäurecarbinole mit einem n. Sulfid. Wenn die Farbstoffe in p-Stellung zur Carbinolgruppe eine substituierte oder eine nicht substituierte Aminogruppe enthalten, so gehen die blauen oder grünstichigen Färbungen beim Nachchromieren in braune Töne über. Man erhitzt p-(4-Tolylamino)-phenyldi-o-cresotinsäurecarbinol oder p-(6-Chlor-2-tolylamino)-phenyldi-o-cresotinsäure-

carbinol mit neutralem Natriumsulfit in Ggw. von W., filtriert erforderlichenfalls u. säuert an. In ähnlicher Weise behandelt man die Farbstoffe aus 2 Mol. o-Kresotinsäure u. 1 Mol. p-Chlorbenzaldehyd, aus 1 Mol. 1-Chlor-2-naphthylamin u. 2 Mol. o-Kresotinsäure, 1 Mol. p-Chlorbenzaldehyd u. 1 Mol. Pyridin, aus einem Mol. o,o'-Dichlorbenzaldehyd, o,o'-Dichlor-m-oxybenzaldehyd, 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzaldehyd u. Oxy-naphthaldehyddisulfonsäure mit 2 Mol. o-Kresotinsäure. (E. P. 263 879 vom 3/1. 1927, Auszug veröff. 2/3. 1927, Prior. 2/1. 1926.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Kränzlein und Robert Sedlmayr, Höchst a. M.), *Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*. (D. R. P. 440 890 Kl. 22b vom 28/12. 1924, ausg. 15/2. 1927. Zus. zu D. R. P. 412053; C. 1925. I. 2663. — C. 1926. I. 2976.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Anthrachinonfarbstoffe*. Man kondensiert o-Aminoanthrachinonmercaptane mit Halogenhydrinen, vorzugsweise in Ggw. von säurebildenden Mitteln; die so erhaltenen o-Aminoanthrachinonthiohydriene dienen zum Färben von Celluloseacetatseide u. zur Herst. von Faserstoffen. Man kondensiert z. B. das Na-Salz von *1-Aminoanthrachinon-2-mercaptan*, *1,4-Diamino-3-chloranthrachinon-2-mercaptan*, *1-Amino-4-p-toluidanthrachinon-2-mercaptan*, erhältlich aus *1-Amino-4-p-toluido-2-bromanthrachinon* u. Natriumsulfid, den Mercaptanen aus 1,5-, 1,8-Diamino-, 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon, *2,6-Diaminoanthrachinon-1,5-dimercaptan*, *2,7-Diaminoanthrachinon-1,8-dimercaptan*, *2-Amino-3-bromanthrachinon-1-mercaptan*, darstellbar aus Dibromaminoanthrachinon mit Äthylenchlorhydrin, Propylenchlorhydrin oder Glycerinmonochlorhydrin. (E. P. 263 178 vom 17/12. 1926, Auszug veröff. 16/2. 1927, Prior. 17/12. 1925.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Anthrachinonfarbstoffe*. o-Aminoanthrachinonthiohydriene werden durch Behandeln mit sauren Kondensationsmitteln in Thiomorpholine übergeführt; die Verbb. sind Farbstoffe oder dienen als Zwischenprod. zur Herst. von Farbstoffen, die unlöslichen Thiomorpholine färben Celluloseacetatseide. *o-Aminoanthrachinonthiohydrin* liefert beim Erwärmen *Anthrachinonthiomorpholin*, das Acetatseide rot färbt; *1,4-* u. *1,5-Diaminoanthrachinon-o-dithiohydriene* liefern blaue bzw. rote Farbstoffe. Beim Behandeln von o-Aminoanthrachinonglycerinthiohydrin mit Oleum in der Wärme erfolgt Ringschluß u. Sulfonierung in einem Arbeitsgang, man erhält eine *Farbstoff-sulfonsäure*. (E. P. 263 179 vom 17/12. 1926, Auszug veröff. 16/2. 1927, Prior. 17/12. 1925. Zus. zu E. P. 263 178; s. vorst. Ref.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Benzanthronfarbstoffe*. Man behandelt die durch Oxydation von *Benzanthron-Bz-1-thioäther* erhältlichen Verbb., Sulfoxyde oder Sulfone, mit alkal. Kondensationsmitteln, die Farbstoffbildung erfolgt hiermit schneller. Man oxydiert *Bz-1-benzanthronylmethylsulfid* mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lsg.; durch Erwärmen mit KOH u. A. auf dem Wasserbade erhält man einen violetten Küpenfarbstoff. Das durch Oxydation von *Bz-1-Bz-1'-Benzanthronylsulfid* mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhältliche Oxydationsprod. liefert beim Erwärmen mit KOH u. A. auf 90—100° *Isodibenzanthron*. Beim Behandeln von *Benzanthronylsulfid* mit Salpeter- u. Schwefelsäure erhält man *Dinitrobenzanthronylsulfon*, das bei der Red. mit Natriumsulfid eine *Diaminverb.* gibt, beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 130—140° erhält man einen Küpenfarbstoff, der Baumwolle aus der Küpe in violettblauen Tönen färbt, durch Chlorieren gehen sie in marineblau über. (E. P. 263 200 vom 20/12. 1926, Auszug veröff. 16/2. 1927, Prior. 18/12. 1925. Zus. zu E. P. 242620; C. 1926. I. 2976.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, *Dibenzanthronfarbstoffe*. Man verschmilzt Äther von Oxydibenzanthronen; die Farbstoffe stimmen mit den nach dem Verf. des Hauptpat. durch Verschmelzen von Äthern des Oxybenzanthrons mit Ätzalkalien erhältlichen überein. Man verschmilzt *Bz-2-Bz-2'-Dimethoxy-Bz-1-Bz-1'-dibenzanthronyl*,

darstellbar durch Erhitzen von *Bz-1-Jod-Bz-2-methoxybenzanthron* mit Cu-Pulver in einem indifferenten Lösungsm. mit alkoh. KOH. (E. P. 263 861 vom 30/12. 1926, Auszug veröff. 2/3. 1927. Prior. 30/12. 1925. Zus. zu E. P. 218255; C. 1924. II. 2792.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Herstellung von Benzanthronderivaten und Dibenzanthronfarbstoffen*. Halogensubstitutionsprodd. der Benzanthronylmercaptane, -sulfide, u. -disulfide werden mit einem Phenol, Mercaptan oder Alkohol kondensiert u. dann mit alkal. Kondensationsmitteln zu Küpenfarbstoffen kondensiert. *Dibrombenzanthronylsulfid*, erhältlich durch Schmelzen von Dibrombenzanthron mit Natriumdisulfid wird mit Phenol in Ggw. von Kaliumcarbonat kondensiert u. das Prod. mit alkoh. KOH verschmolzen, der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in blautichig violetten Tönen. Verwendet man an Stelle des Phenols das  $\beta$ -Naphthol, so erhält man ein Dinaphthoxybenzanthronylsulfid, das bei der Alkalischmelze einen Baumwolle blautichig violett färbenden Küpenfarbstoff liefert. Das Kondensationsprod. aus Dibrombenzanthronylsulfid u. p-Thiocresol gibt bei der Schmelze mit alkoh. KOH einen Baumwolle rotstichig blau färbenden Küpenfarbstoff. (E. P. 261 757 vom 17/11. 1926, Auszug veröff. 19/1. 1927. Prior. 17/11. 1925. Zus. zu E. P. 249 891; C. 1926. II. 1203.)

FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Dibenzanthronfarbstoffe*. Man chloriert Violanthron bei über 80° in einer mit W. nicht mischbaren Fl., bis 3 Atome Cl in das Farbstoffmolekül eingetreten sind. Die Farbstoffe färben marineblau, die Färbungen sind unempfindlich gegen W. Man behandelt Violanthron z. B. in Nitrobenzol bei 135—140° mit gasförmigem Cl<sub>2</sub>. (E. P. 262 774 vom 7/12. 1926, Auszug veröff. 2/2. 1927. Prior. 8/12. 1925.)

FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Violanthron- und Isoviolanthronfarbstoffe*. Man behandelt polyhalogensubstituierte Violanthrone u. Isoviolanthrone mit alkal. Reduktionsmitteln unter stärkeren Bedingungen, als zur Verküpfung des Farbstoffes erforderlich sind, wie längere Dauer, höhere Temp., höhere Konz. usw. Hierbei entstehen unter Abspaltung eines Teiles der Halogene Farbstoffe, die man durch Oxydation abscheiden kann oder die man nach dem Verdünnen unmittelbar zum Färben verwenden kann. Die Farbstoffe der Violanthronreihe liefern hierbei rotstichigere der Isoviolanthronreihe blautichigere Färbungen. Man behandelt z. B. *Dichlorisoviolanthron* mit NaOH u. Hydrosulfit bei 60—65°; der gebildete Farbstoff kann abgeschieden werden; die Lsg. kann aber auch nach dem Verdünnen zum Färben verwendet werden, man kann auch mit Zn-Staub u. NaOH reduzieren. Nach dem Verf. kann man auch Dichlorviolanthron oder das durch Behandeln von Violanthron mit Chlorgas bei 135 u. 140° entstehende Prod. verwenden. (E. P. 263 826 vom 24/12. 1926 Auszug veröff. 2/3. 1927. Prior. 24/12. 1925.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, *Thiazolfarbstoffe*. Man kondensiert *2-Amino-3-mercapto-1,4-naphthochinon* mit einem Aldehyd u. führt die erhaltenen Zwischenprodd. durch Behandeln mit Luft in die Thiazole über. Das Kondensationsprod. aus *2-Amino-3-mercapto-1,4-naphthochinon* u. *Benzaldehyd* bildet, grünstichig gelbe Krystalle, aus der Hydrosulfitküpe färbt der Farbstoff Baumwolle in chlorechten grünstichig-gelben Tönen; an Stelle des Benzaldehydes kann man Glyoxal, 1-Naphthaldehyd,  $\alpha$ -Tetrahydronaphthalin-1-aldehyd, 4-Aminobenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd u. Terephtthaldehyd verwenden. Mit Benzaldehydsulfonsäure erhält man einen Wollfärbenden ohne vorherige Verküpfung färbenden Farbstoff. Das *2-Amino-3-mercapto-1,4-naphthochinon* erhält man durch Behandeln von *2-Amino-3-chlor-1,4-naphthochinon* mit Natriumsulfid. (E. P. 262 141 vom 29/11. 1926, Auszug veröff. 26/1. 1927. Prior. 28/11. 1925.)

FRANZ.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, Schweiz, *Substantive Stilbenfarbstoffe*.

Die durch Kondensation von Dinitrostilben- oder Dinitrodiäzylsulfonsäure mit Aminoazoverbb. erhältlichen Farbstoffe werden mit oxydierenden Mitteln behandelt, die Farbstoffe sind alkaliecht. Ähnliche Farbstoffe erhält man, wenn man die durch Einw. von NaOH auf p-Nitrotoluolsulfonsäure u. darauffolgende Kondensation mit Aminoazoverbb. erhältlichen Farbstoffe mit oxydierenden Mitteln behandelt, man kann die Einwirkungsprodd. erst oxydieren u. dann mit Aminoazofarbstoffen kondensieren. Der durch Kondensieren von Dinitrostilbendisulfonsäure mit Metanilsäure-azo-m-amino-p-cresolmethyläther darstellbare Farbstoff wird mit einer alkal. NaOCl-Lsg. gekocht, dann mit Säuren neutralisiert u. ausgesalzen. Der Farbstoff Dinitrostilbendisulfonsäure u. Sulfanilsäureazo- $\alpha$ -naphthylamin wird in sd. NaOH mit Cl<sub>2</sub> behandelt. Die Farbstoffe liefern reinere u. alkaliechtere Färbungen als die Ausgangsfarbstoffe. (E. P. 263 192 vom 18/12. 1926, Auszug veröff. 16/2. 1927. Prior. 19/12 1925.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Filip Kačer**, Mannheim), *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe* nach D. R. P. 436535 dad. gek., daß man an Stelle der Anthrachinonthiazole *Anthrachinonoxazole* verwendet. — Man nitriert die Anthrachinonoxazole, reduziert u. acidyliert gegebenenfalls. Das durch Erwärmen von 1-Chlor-2-benzoylaminoanthrachinon in Nitrobenzol mit Soda erhältliche *Oxazol* liefert nach dem Nitrieren eine *Nitroverb.*, die, gegebenenfalls nach dem Reduzieren mit Schwefelnatrium, Baumwolle aus der Küpe in roten Tönen anfärbt; einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus dem aus 1-Benzoyl-2-bromanthrachinon erhältlichen *Oxazol*. Der Farbstoff aus dem *Oxazol* aus 1,5-Dichlor-2,6-dibenzoylaminoanthrachinon färbt Baumwolle braun, das *Oxazol* aus 1 Mol. Terephthaloylchlorid u. 2 Mol. 1-Chlor-2-aminoanthrachinon liefert einen braunrot färbenden Küpenfarbstoff, der Farbstoff aus dem *Oxazol* aus Anthrachinon-2-aldehyd u. o-Aminophenol färbt braunrot. Das *Oxazol* aus 1-Chlor-2-benzoylaminoanthrachinon durch Erwärmen in Nitrobenzol mit Soda liefert nach dem Nitrieren eine *Nitroverb.*, die nach dem Reduzieren und Behandeln mit Benzoylchlorid einen sehr echten gelb färbenden Farbstoff gibt; ähnliche gelb färbende Farbstoffe erhält man aus den anderen genannten Aminooxazolen durch Acidylieren. (D. R. P. 439 614 Kl. 22b vom 29/3. 1925, ausg. 1/2. 1927. Zus. zu D. R. P. 436 535; C. 1927. I. 187.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Bauer**, Opladen, **Albert Funke**, Höchst a. M. und **Alfred Herre**, Opladen), *Herstellung von leicht löslichen Küpenfarbstoffpräparaten*. (D. R. P. 440 827 Kl. 8m vom 1/3. 1924, ausg. 15/2. 1927. Zus. zu D. R. P. 427 997; C. 1926. II. 654. — C. 1926. I. 247.) FR.

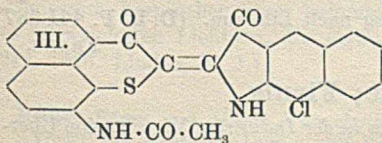
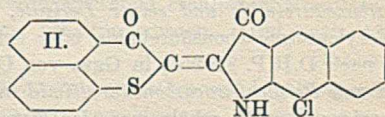
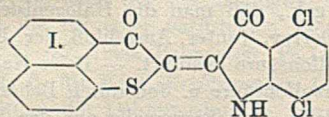
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Anthrachinonderivaten*, dad. gek., daß man die Eiwirkungsprodd. von Diaminoanthrachinonen u. deren Substitutionsprodd. auf arom. p-Chinone oder auf deren Derivv. einschließlich der Halogensubstitutionsprodd. mit acylierenden Mitteln behandelt. — 2. Ausführungsform des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß man acylierte Diaminoanthrachinone, die eine freie Aminogruppe enthalten, mit arom. Chinonen oder deren Derivv. einschließlich der Halogensubstitutionsprodd. kondensiert. — Das Kondensationsprod. aus 1,5-Diaminoanthrachinon u.  $\alpha$ -Naphthochinon liefert mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol einen Farbstoff, orange gefärbtes Kristallpulver, der Baumwolle aus der Küpe orange, Wolle walkrecht gelbbraun anfärbt; mit Nitroanthrachinon-2-carbonsäurechlorid entsteht ein Baumwolle rot färbender Küpenfarbstoff; das Kondensationsprod. aus 1,4-Diaminoanthrachinon u.  $\beta$ -Naphthochinon liefert einen bordeauxrot färbenden Küpenfarbstoff. Das Kondensationsprod. aus 1,5-Diaminoanthrachinon mit Benzochinon liefert mit Benzoylchlorid einen Küpenfarbstoff, der Baumwolle waschecht braun färbt, durch Behandeln mit alkal. Chlorlsg. erhält man ein Orange. Das Kondensationsprod. aus 1,5-Diamino-

*anthrachinon* u. *α-Naphthochinon* liefert mit *Oxalylchlorid* einen Baumwolle orange, mit *Adipinsäurechlorid* einen Baumwolle orange, Wolle walkecht rotbraun färbenden Farbstoff. (D. R. P. 440 891 Kl. 22b vom 23/1. 1925, ausg. 21/2. 1927.) FRANZ.

I. G. **Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Bauer**, Opladen, **Albert Funke**, Höchst a. M. und **Alfred Herre**, Opladen), *Herstellung von leicht löslichen Küpenfarbstoffpräparaten*. (D. R. P. 441 101 Kl. 8m vom 7/6. 1924, ausg. 24/2. 1927. **Zus. zu D. R. P. 427997**; C. 1926. II. 654. — C. 1926. I. 247.) FR.

**Durand & Huguenin A.-G.**, Basel, Schweiz, *Erzeugung von Färbungen und Drucken mit Küpenfarbstoffen* nach D.R.P. 418487, dad. gek., daß unter Ausnutzung der Verschiedenheit der Oxydierbarkeit der verschiedenen Estersalze auf dem Wege des Dämpfens Buntreserven mit einem Estersalz von niederem Oxydationspotential auf einem Grunde eines Estersalzes von höherem Oxydationspotential erzeugt werden. — Man imprägniert den Stoff mit der Lsg. eines Estersalzes eines Küpenfarbstoffes, das sich schwieriger entwickeln läßt, zusammen mit einem Oxydationsmittel u. druckt ein Estersalz eines anderen Küpenfarbstoffes, das sich rascher entwickelt, auf; beim Dämpfen entwickelt sich an den bedruckten Stellen das Estersalz unter Verbrauch des vorhandenen Oxydationsmittels auf Kosten der Grundfarbe, die reserviert wird. (D. R. P. 441 371 Kl. 8m vom 19/7. 1925, ausg. 1/3. 1927. **Zus. zu D. R. P. 418487**; C. 1926. I. 1052.) FRANZ.

**Grasselli Dyestuff Corp.**, New York, V. St. A., übert. von: **Richard Herz**, Frankfurt a. M. und **Jens Müller**, Hanau a. M., Deutschland, *Küpenfarbstoffe der 2-Thionaphthen-2-indolindigoreihe*. Man kondensiert Perinaphthoxypheniophene mit *α-Isatinderivv.* oder ihren Substitutionsprodd., die Farbstoffe können durch Behandeln mit halogenierend wirkenden Mitteln halogeniert werden. Durch Vermischen einer Lsg. von Perinaphthoxypheniophen in Chlorbenzol mit einer Lsg. von 4,7-Dichlor-*α-isatinchlorid* in Chlorbenzol erhält man einen Küpenfarbstoff (I), der Baumwolle u. Wolle aus der Hydrosulfküpe in wasch-, walk-, licht- u. chlorenchtönen anfärbt. Ähnliche Farbstoffe erhält man bei Verwendung von 4,6-, 5,7-Dichlor-, 4,5,6-Trichlorisatinchlorid, 4-Chlor-7-methoxy- oder 5-Chlor-7-methylisatin-*α-chlorid*; an Stelle der Isatin-*α-chloride* kann man auch die *α-Arylide* verwenden. Durch Kondensation von Perinaphthoxypheniophen mit 1-Chlor-2,3-naphthisatin-*α*-(1-chlor-2)-naphthalid entsteht ein Farbstoff (II), der Baumwolle u. Wolle in blautischgrünen Tönen anfärbt.



Der durch Kondensation von 2-Acetylaminoperinaphthoxypheniophen mit 4,5,6-Trichlorisatin-*α-chlorid* darstellbare Küpenfarbstoff färbt Baumwolle u. Wolle dunkelblau; nach dem Abspalten der Acetylgruppe durch Erwärmen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht ein Küpenfarbstoff,

der Wolle u. Baumwolle in rein grünen Tönen anfärbt; ähnliche Farbstoffe erhält man bei Verwendung von 5,7-, 4,7-Dichlor- oder 4-Chlor-7-methoxyisatin-*α-chlorid*. Kondensiert man 2-Acetylaminoperinaphthoxypheniophen mit 1-Chlor-2,3-naphthisatin-*α*-(1-chlor-2)-naphthalid, so entsteht ein Farbstoff (III), der Baumwolle u. Wolle aus der Küpe in gelbstichig grünen Tönen anfärbt; ähnliche Farbstoffe erhält man bei Verwendung von 2-Benzoylaminoperinaphthoxypheniophen. Aus 6-Brom-2-acetylaminoperinaphthoxypheniophen oder 7-Methoxy-2-acetylaminoperinaphthoxypheniophen u. 1-Chlor-2,3-naphthisatin-*α*-verb. erhält man ebenfalls grüne Küpenfarbstoffe; 4-Acetylaminoperinaphthoxypheniophen liefert dunkelblaue

Küpenfarbstoffe. (A. P. 1 613 275 vom 23/3. 1926, ausg. 4/1. 1927. D. Prior. 25/10. 1924.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Herstellung von Thioindigofarbstoffen*. Man kondensiert 4,5,6,7-Tetrahalogen-3-oxy-1-thionaphthen mit cycl. o-Diketonen, wie Isatin, 2,3-Diketodihydrothionaphthen, ihren Substitutionsprodd. oder ihren reaktionsfähigen  $\alpha$ -Derivv.; die so erhaltenen Farbstoffe können weiter halogeniert werden. Man kondensiert 4,5,6,7-Tetrachlor-3-oxy-1-thionaphthen mit 5,7-Dichlorisatin, 5,7-Dichlorisatin- $\alpha$ -chlorid, dem 2'-(p-Dimethylamino)-anil des 4-Naphthalin-3,2-(3',2'-diketodihydro-1'-thiophen) (Brom-5,6-benzo-2,3-diketodihydrothionaphthen-2-p-dimethylaminoanil; die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe in violetten bis braunen Tönen. (E. P. 262 457 vom 3/12. 1926, Auszug veröff. 26/1. 1927. Prior. 4/12. 1925.) FRANZ.

**Scottish Dyes Ltd.**, Grangemouth, **Birkett Wylam**, Lancaster, **John Edmund Guy Harris**, Carlisle, **John Thomas**, Grangemouth, Schottland, *Herstellung von Küpenfarbstoffderivaten*. Man behandelt Küpenfarbstoffe mit Monochloressigsäurealkylestern in Ggw. einer tertiären Base, wie Pyridin, Chinolin, unter Zusatz eines Metalles, Zn, erforderlichenfalls in Ggw. eines Verdünnungsmittels; die Verb. dienen zum Färben u. Bedrucken von Geweben, die Färbung wird durch Hydrolyse u. Oxydation erzeugt. Man behandelt z. B. Flavanthron, Dimethoxydibenzanthron, Indanthron, Dibenzanthron, Indigo mit Monochloressigsäureäthylester, Pyridin, Zink; die so erhaltenen Küpenfarbstoffderiv. werden mit verd. Ätzalkalien behandelt. Zum Färben tränkt man die Faser mit den Lsgg. der Alkali-verb. der Küpenfarbstoffderiv., hydrolysiert u. oxydiert. (E. P. 263 898 vom 5/8. 1925, ausg. 3/2. 1927.) FRANZ.

**Kalle & Co. Akt.-Ges.**, Biebrich a. Rh. (Erfinder: **Wilhelm Mertz**), *Darstellung chlorechter Schwefelfarbstoffe*. (D. R. P. 432 177 Kl. 22d vom 13/8. 1922, ausg. 17/2. 1927. — C. 1926. II. 2359.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Chromverbindungen von Farbstoffen*. (D. R. P. 441 533 Kl. 22a vom 12/3. 1925, ausg. 5/3. 1927. Schwz. Prior. 28/3. 1924. — C. 1925. II. 858.) FRANZ.

**Kalle & Co. Akt.-Ges.**, Biebrich a. Rh. (Erfinder: **Maximilian P. Schmidt** und **Wilhelm Neugebauer**), *Darstellung von Halogenisierungsprodukten des Perylentetracarbonsäureimids und seiner Derivate*, dad. gek., daß man die Halogenisierung des Perylentetracarbonsäureimids oder seiner Deriv. (unter Ausschluß der Farbstoffe nach D. R. P. 276956) in Ggw. von Chlorsulfonsäure ausführt. — Beim Halogenieren von Perylentetracarbonsäurediimid in Chlorsulfonsäure u. Jod durch Behandeln mit gasförmigen Cl<sub>2</sub> erhält man das *Tetrachlorderiv.*, das Baumwolle aus der Küpe gelbrot anfärbt, beim Seifen schlägt die Färbung nach Lila um. (D. R. P. 441 587 Kl. 22e vom 27/10. 1922, ausg. 3/3. 1927.) FRANZ.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

**Louis Meunier**, *Verwendung von Kunstharzen in der Industrie*. Vf. gibt eine Übersicht über die Synthese der Phenolharze (Bakelit u. a.) u. über die Verwendung dieser u. ähnlicher Kunststoffe in fester Form oder in Lsgg. (Science mod. 3. 199—207. 1926.) FRIEDMANN.

**Aladin**, *Nachtrag zu der Zusammenstellung der Deutschen Patentliteratur über Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden*. (Vgl. S. 1379.) (Kunststoffe 17. 60—62.) BRAUNS.

**Harry Arndt**, *Lackieren und Polieren großporiger Hölzer*. Vf. bespricht die verschiedenen Verf. zum Ausfüllen von Poren, wie durch Ausfüllen mit Porenfüllstoffen, durch Überziehen mit Stärkekleister oder Leimwasser, durch Überziehen mit Caseinleim, durch Schleifen mit Bimsstein oder Leinöl u. durch einige besondere



Verff., das Lackieren u. dabei zu beachtende Maßregeln u. das Polieren der Anstriche. (Kunststoffe 17. 57—60. Dresden.)

BRAUNS.

**M. E. Dunlap**, *Das Schützen von Holz gegen Feuchtigkeit*. Vf. untersucht eine Reihe von Überzügen auf Holz auf ihre Schutzwirkg. gegen Feuchtigkeit u. findet diese Schutzwirkg. in folgender Reihenfolge abnehmend: Überzüge von Blattaluminium, Pechanstrich mit Al-Pulver, Spatlackanstrich mit Al-Pulver, Al-Bronzeanstrich, Asphaltanstrich, Überzüge von Emaillack, von Schellack, Celluloseemail, Cellulose-lack, Ölfarbe, Spatanstrich, Leinölanstrich u. Wachsüberzug. (Ind. engin. Chem. 18. 1230—32. 1926. Madison, Wis.)

BRAUNS.

**Wm. Lloyd Evans, Paul E. Marling und Stewart E. Lower**, *Beziehungen zwischen dem Säurewert von Leinöl und der Kobaltacetatkonzentration beim Trocknen*. Unters. an Filmen über den Einfluß der Co-Acetatkonz. u. des Säurewertes auf die Trockendauer von Leinölanstrichen ergaben, daß mit Steigen des Säurewertes des Öls bei verschiedener Co-Acetatkonz. auch die Trockendauer wächst. Diese wachsende Funktion wird durch eine Reihe teils chem., teils physiko-chem. Ursachen, wie Peroxydbldg., Bldg. ungesätt. Säuren, Peroxydspaltung u. Oxydation von Aldehyden zu Säuren hervorgerufen. (Ind. engin. Chem. 18. 1229—30. 1926. Dayton, Ohio.)

BRAUNS.

**W. W. Bauer**, *Einige Beobachtungen an chinesischen Holzöllacken*. Vf. bespricht die Arbeiten von NAGEL u. GRÜSS (Ztschr. angew. Chem. 39. 10; C. 1926. I. 2158), AUER (Farben-Ztg. 31. 1625; C. 1926. I. 670) u. WOLFF (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 33. 90; C. 1926. I. 1802) u. beschreibt eine einfache Methode zum Messen der Eisblumenbildungstendenz bei chines. Holzöllacken u. den dazu angewandten App. Eisblumenbildg. erfordert die Ggw. von O, verläuft bei Abwesenheit von Licht u. wird beschleunigt bei Ggw. von O-Überträgern. (Ind. engin. Chem. 18. 1249—51. 1926.)

BRAUNS.

**H. A. Nelson und F. C. Schmutz**, *Beschleunigte Bewitterung. Eine Betrachtung einiger Grundsätze bei ihrer Anwendung*. Vf. gibt einen allgemeinen Überblick über die verschiedenen Faktoren einer beschleunigten Bewitterung, wie den Einfluß des Lichts, der Feuchtigkeit u. des Temperaturwechsels auf Öl- u. Nitrocellulose-lacke; er zeigt an Abbildungen den Einfluß dieser Faktoren auf verschiedene Lacke u. vergleicht die nach der beschleunigten Bewitterungsmethode erhaltenen Resultate mit denen, die bei einer natürlichen Bewitterung erhalten wurden. (Ind. engin. Chem. 18. 1222—27. 1926. Palmerton, Pa.)

BRAUNS.

**W. A. Mc Kim**, *Erklärung von Dehnungskurven von Lacken und Lackkomponenten*. Es werden die Dehnungskurven von Filmen mit verschiedenen Plastifizierungs- u. Lösungsmm. besprochen unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Temp., des ultravioletten Lichts u. der Ggw. von Harzen. (Ind. engin. Chem. 18. 1239 bis 1242. 1926. Linden, N. J.)

BRAUNS.

**T. Hedley Barry and others**, *The chemistry of the natural and synthetic resins*. New York: van Nostrand 1926. (206 S.) 8°. § 5.50.

**Domenico Meneghini**, *Appunti di chimica applicata alle vernici e ai colori, raccolti dallo studente Renato Salmoni (r. Scuola di ingegneria di Padova, anno accademico 1925—26)*. Padova: La Litotipo edit universitaria (lit.) 1926. (53 S.) 8°. L. 6.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

**O. de Vries und W. Spoon**, *Untersuchungen über Ballenkautschuk. (Kautschuk hergestellt nach der brasilianischen Methode)*. Der Umstand, daß „Parakautschuk“ auch heute noch vielfach für bestimmte Zwecke als unübertrefflich bezeichnet wird, läßt es begreiflich erscheinen, daß man auch in Ostasien die Erzeugung derartigen

Kautschuks versuchte. Für neu in Ertrag kommende Plantagen wurde hierbei der Hauptvorteil darin erblickt, daß zur Erzeugung von Ballenkautschuk keinerlei kostspielige oder komplizierte Maschinerien erforderlich sind. Auch für die sogenannten „Eingeborenenpflanzungen“ erschien diese Methode empfehlenswert, da sie einfach ist u. ein verhältnismäßig einheitliches Prod. liefern würde. Schließlich erwies sich die Methode als sehr anwendbar, wo man zwecks systemat. Forschung den Kautschukertrag einzelner Bäume über längere Zeit hinaus kontrollieren u. verfolgen wollte. Die Haltbarkeit des javan. Ballkautschuks erwies sich als sehr gut, insofern dafür gesorgt wurde, daß der durchschnittliche Wassergehalt unter 5% gehalten wurde. Im Vergleich zu Plantagenkautschuk weist Ballkautschuk in bezug auf Vulkanisation, Viscosität usw. größere Schwankungen auf, da die eingeschlossene Feuchtigkeit zu unkontrollierbaren Veränderungen der Nichtkautschukbestandteile Anlaß gibt. Da nach Urteil einiger Kautschukfabrikanten Javaballkautschuk in seinen Eigg. hinter Para zurücksteht u. auch keine größere Nachfrage nach diesem Prod. erfolgte, wurde die Erzeugung schließlich eingestellt u. allgemein auf die Herst. von Crêpe oder smoked sheet übergegangen. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indie 11. 1—44. [45—65].) HAUSER.

**O. de Vries**, *Einheitlichkeit im Plantagenkautschuk*. Vf. beschreibt die Bemühungen, einen möglichst einheitlichen Plantagenkautschuk herzustellen. Die Normalisierung bezieht sich auf die äußere Gestalt des versandten Felles, sowie auf die Vulkanisationszeit (110 Minuten) u. die üblichen bei der Prüfung zu bestimmenden mechan. Werte. (India Rubber Journ. 73. 313—14.) EVERS.

**B. D. Porritt**, *Kautschuk als Konstruktionsmaterial in der chemischen Industrie*. Vf. beschreibt die Fabrikation von Gummiwaren u. schildert die Verbreitung, die Kautschuk u. Gummi in der chem. Industrie genommen haben. (India Rubber Journ. 73. 442—46.) EVERS.

**J.-Ch. Bongrand**, *Verwendung von Kautschuk zum neuzeitlichen Bau von Landstraßen*. Vf. erörtert die starke Abnutzung der Landstraßen durch den Kraftwagenverkehr u. die Mittel, dieser Abnutzung vorzubeugen; von diesen Mitteln hat sich besonders der Kautschuk zur Verwendung beim Straßenbau bewährt, was näher ausgeführt wird. (Chim. et Ind. 16. Sonder-Nr. 3 II. 589—92. 1926.) RÜHLE.

**R. R. Williams und A. R. Kemp**, *Unterseekabelisolaton, mit besonderer Rücksicht auf den Gebrauch von Kautschuk*. (India Rubber Journ. 73. 277—81. 317—20. 403—05. — C. 1927. I. 1533.) EVERS.

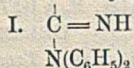
**General Rubber Co., New York, V. St. A., Verfahren und Vorrichtung zum Konzentrieren von Latex**. (D. R. P. 441 343 Kl. 39b vom 18/11. 1923, ausg. 28/2 1927. A. Prior. 11/7. 1923. E. P. 218544 vom 5/11. 1923, ausg. 31/7. 1924. A. Prior. 11/7. 1923. — C. 1924. II. 2089.) FRANZ.

**Research Inc., Boston, über. von: William Beach Pratt, Wellesley Hills, Massachusetts, V. St. A., Dispergieren von Kautschuk**. Man vermischt Rohkautschuk mit einem wasserhaltigen Kolloid, wie Caragheenmoosgallerte, u. gibt hierzu die wss. Lsg. eines Dispersionsmittels. (Can. P. 263 238 vom 24/6. 1925, ausg. 3/8. 1926.) FR.

**Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M.** (Erfinder: **Franz Mildner**, Frankfurt a. M.), *Herstellung von Kautschukmischungen aus zuvor konzentriertem Latex, Füll- u. Vulkanisiermitteln sowie gegebenenfalls Weichhaltungsmitteln, unter Verwendung eines Kautschuklösungsmittels, dad. gek., daß man die Latexpaste zunächst mit einem Lösungs- oder Quellungs- u. gegebenenfalls mit einem Weichhaltungsmittel anteigt, worauf die Füll- u. Vulkanisiermittel in trockenem Zustande der M. einverleibt werden.* — Man erhält auch bei erhöhten Zusätzen von Füllstoffen homogene Mischungen. (D. R. P. 441 383 Kl. 39 b vom 9/7. 1925, ausg. 3/3. 1927.) FRANZ.

**B. F. Goodrich Co.**, New York und **Goodyear Tire & Rubber Co.**, Akron, Ohio, übert. von: **Clayton W. Bedford**, Akron, Ohio, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Man vermischt Kautschuk mit einem organ., die Gruppe C-S-S-C enthaltenden Disulfid u. behandelt die Mischung mit einem Körper, der mit dem Disulfid unter Bldg. einer die Gruppe C-SH enthaltenden Verb. reagiert, hierauf wird vulkanisiert. Man vermischt z. B. Kautschuk mit Schwefel, ZnO u. *Tetramethylthiuramdisulfid*, diese Mischung wird bei gewöhnlicher Temp. nicht vulkanisiert; nach dem Behandeln mit gasförmigem NH<sub>3</sub> wird die Mischung in einer Woche bei gewöhnlicher Temp. vulkanisiert, an Stelle des NH<sub>3</sub> kann man auch Dämpfe von Dimethylamin verwenden, oder man bestreicht die Mischung mit Tributylamin oder Anilin. An Stelle des Tetramethylthiuramdisulfids kann man auch Zinkdimethyldithiocarbamat, Mercapto-benzthiazole, Dithiobenzoesäuren usw. verwenden. (A. P. 1 613 573 vom 11/2. 1925, ausg. 4/1. 1927.) FRANZ.

**Dovan Chemical Corp.**, New Jersey, übert. von: **Morris L. Weiss**, Newark, New Jersey, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man unsymmetrisches trisubstituiertes Guanidin, wie *β-Triphenylguanidin* (I). (A. P. 1 616 936 vom 29/7. 1925, ausg. 8/2. 1927.) FRANZ.



**Goodyear Tire & Rubber Co.**, übert. von: **Lorin B. Sebrell**, Akron, Ohio, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man *Piperazin* (*Diäthylendiimin*) oder seine Homologen, wie *Äthylenpropylendiimin*, *Dipropylendiimin*. (A. P. 1 616 994 vom 8/11. 1924, ausg. 8/2. 1927.) FRANZ.

**Faultless Rubber Company**, übert. von: **Thomas W. Miller**, Ashland, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Man stäubt die Oberfläche des Kautschuk mit einer Mischung von Metalloxyden, Schwefel u. einem Vulkanisationsbeschleuniger ein u. vulkanisiert. (A. P. 1 617 411 vom 12/5. 1923, ausg. 15/2. 1927.) FRANZ.

**H. Staudinger**, Freiburg, Baden, Deutschland, *Hydrocyclokautschuk*. Man verwandelt Kautschuk in eine cycl. Verb. u. hydriert diese in Ggw. eines Katalysators, vorzugsweise eines Metalls der 8. Gruppe des period. Systems. Der durch Erwärmen von Kautschuk erhaltene Cyclokautschuk wird mit Pt oder Ni vermischt u. dann in einem rotierenden Autoklaven bei 50–80 atm Druck mit H<sub>2</sub> 20–30 Stdn. auf 270° erhitzt, aus der erhaltenen Mischung wird der Hydrocyclokautschuk mit Bzl. extrahiert, dann das Bzl. abdestilliert oder mit A. gefällt. Man kann den Hydrocyclokautschuk auch durch Erwärmen eines Gemisches von Kautschuk mit CuO u. 4-std. Erhitzen mit H<sub>2</sub> unter Druck herstellen, oder man erwärmt eine Lsg. von Kautschuk in Ä. oder Bzl. einen Tag auf 250° u. entfernt das Lösungsm. Hydrocyclokautschuk ist ein weißer, amorpher, fester Körper, l. in Bzl., Chlf. u. Ä., der als Ersatz für Guttapercha verwendet werden kann. (E. P. 263 862 vom 30/12. 1926, Auszug veröff. 2/3. 1927. Prior. 31/12. 1925.) FRANZ.

**Lionel Cresson**, Singapore, Straits Settlements, *Kautschukmischungen für Straßenpflaster, Fußbodenbelag, Wandbekleidung usw.* Man vermischt Kautschukmilch mit Füllstoffen, wie Zement, Sand, Gesteinpulver, gebranntem Ton, Schlacke, Sägemehl, Leder usw. u. Schwefel; nach dem Formen u. Trocknen überzieht man die Platten mit Kautschuk u. vulkanisiert dann. (A. P. 1 614 348 vom 20/10. 1922, ausg. 11/1. 1927.) FRANZ.

**Sidney A. Ogden**, Los Angeles, California, V. St. A., *Herstellung von Mischungen aus Kautschuk und Cellulose*. Baumwolle enthaltende Kautschukabfälle werden in einem Druckgefäß unter Zusatz von etwa 5% Ätzalkali u. 2–5% KW-stoffölen, Teer oder dergl. mit Dampf erhitzt. Nach dem Entfernen des Alkalis u. dem Trocknen behandelt man die Mischung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 66° Bé, um die Baumwolle in kolloidalen Zustand überzuführen; man wäscht dann die Säure möglichst vollständig aus, neu-

traliert erforderlichenfalls mit Alkali, wäscht auf Walzen u. trocknet. (A. P. 1 617 495 vom 1/8. 1923, ausg. 15/2. 1927.) FRANZ.

**Research Inc.**, Boston, übert. von: **William Beach Pratt**, Wellesley Hills, Massachusetts, V. St. A., *Dispergieren von Kautschuk in Wasser*. (Vgl. A. P. 1609308; C. 1927. I. 928.) Man vermischt Rohkautschuk mit den Vulkanisationsmitteln u. einem anorgan. Kolloid, wie kolloidalen Ton, u. dispergiert dann in W. (Can. P. 263 237 vom 24/6. 1925, ausg. 3/8. 1926.) FRANZ.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**Daniel S. Donovan** und **Joseph R. Brown**, Dallas, Texas, V. St. A., *Herstellung von Teig*. Eine Mischung der üblichen Teigbestandteile, einschließlich Hefe, wird der Reifung unterworfen, indem man sie auf eine Temp. erwärmt, die hoch genug ist, um die Gärung einzuleiten. Unter Einhaltung dieser Temp. wird die Gärung bis zu Ende geführt u. der Teig dann mit Alkali u. einem chem. Treibmittel versetzt u. zwar unter Verminderung der Temp. bis zu einem Grad, bei dem eine Rk. nicht eintreten kann. Den so bereiteten Teig bewahrt man auf, bis er gebacken werden soll. (A. P. 1 617 514 vom 6/7. 1926, ausg. 15/2. 1927.) OELKER.

**Aridor Co.**, Chicago, übert. von: **Paul S. Moyer**, Chicago, *Mittel zum Trockenhalten von Gebäck, Zuckerwaren u. dgl. in Gefäßen*, bestehend aus hydraul. Zement, Infusorienerde, Asbest, Holzkohle u. CaCl<sub>2</sub>. Durch das Mittel werden in den Gefäßen entwickelte Gase u. die überschüssige Feuchtigkeit aufgesaugt (vgl. Can. P. 251 723; C. 1926. I. 2226). (A. P. 1 614 753 vom 9/7. 1923, ausg. 18/1. 1927.) RÖHMER.

**Benno Lowy**, San Francisco, Calif., V. St. A., *Backhilfsmittel*, welches aus Calciumlactophosphat u. einem Tartrat besteht. Man bereitet das Prod., indem man 100 Pfund kondensierte Buttermilch mit hohem Milchsäuregehalt mit 1¼ Pfund Calciumphosphat bei etwa 40° vermischt u. dann ¾ Pfund Ammoniumtartrat hinzufügt. (Can. P. 260 392 vom 3/10. 1925, ausg. 4/5. 1926.) OELKER.

**Juan Carsi**, Spanien, *Herstellung von Reismehlen und -Grießen*. Die zur Gewinnung der Mehle dienenden rohen Reiskörner werden vor dem Mahlen mittels Spezialmaschinen derart entschält, daß das unter der eigentlichen Hülse liegende Häutchen nicht mit entfernt wird. Es werden dem Reis auf diese Weise die Vitamine erhalten. (F. P. 608 998 vom 6/1. 1926, ausg. 6/8. 1926.) OELKER.

**Franklin Baker Co.**, Hoboken, übert. von: **Richard D. Zucker**, New York, *Herstellung eines Nahrungsmittels*. Zerkleinertes Kokosnußfleisch wird mit so viel Zucker vermischt, daß die in der Fruchtmasse vorhandene Feuchtigkeit fast gesätt. ist. Diese M. wird in einem Gefäß unter Ersatz der Luft durch ein indifferentes Gas luftdicht verschlossen u. einer teilweisen Sterilisation unterworfen. (A. P. 1 612 087 vom 3/8. 1920, ausg. 28/12. 1926.) RÖHMER.

**Maximilian Alfred Scheneller**, New York, *Zuckerware*. Eine Zuckerware von trockenem Aussehen u. verhältnismäßig hoher Haltbarkeit wird gewonnen, wenn man Dextrosehydrat mit anderen Zuckerarten von größerer Löslichkeit bei Ggw. einer Wassermenge schmilzt, die nicht größer als die in dem Endprod. notwendige ist. (Can. P. 263 913 vom 13/8. 1925, ausg. 31/8. 1926.) RÖHMER.

**Takamine Ferment Co.**, New York, übert. von: **Jokichi Takamine jr.** und **Nobuchika Fujita**, Clifton, New Jersey, *Herstellung eines Nahrungsmittels in Sirupform*. Zucker wird teilweise durch Milchsäure, Essigsäure o. dgl. invertiert u. mit verdauend wirkenden Fermenten, die aus einer Kultur von *Aspergillus oryzae* gewonnen sind, vermischt, nachdem die Invertzuckerlsg. auf eine Temp. von 50° u. darunter abgekühlt ist. (Vgl. auch Can. P. 239398; C. 1925. I. 2516.) (A. P. 1 608 010 vom 2/5. 1923, ausg. 23/11. 1926.) RÖHMER.

**Charles E. North**, Montclair, New Jersey, *Herstellung von Mischungen von Kakao oder Schokolade und Milch oder Milchprodukten*. Zu homogenisierter Milch,

deren Säuregehalt so bemessen ist, daß beim Erhitzen das Albumin u. Casein koaguliert werden, wird Kakao zugesetzt, worauf man die Mischung unter Druck auf etwa 120° während etwa 40 Minuten erhitzt. Hierbei werden die Eiweißstoffe koaguliert u. es entsteht ein Prod., in dem die Fetteilchen der Milch u. der Kakao in Suspension erhalten bleiben. (A. P. 1 617 721 vom 3/4. 1926, ausg. 15/2. 1927.) RÖHMER.

**Yoshiaki Yasuda**, Los Angeles, übert. von: **Masayoshi Takeuchi**, Los Angeles, Calif., *Behandlung von Tabak*. Man vermischt den Tabak, um ihm einen angenehmen u. milden Geschmack zu geben, mit gepulvertem CuSO<sub>4</sub> u. gelöschtem Kalk. (A. P. 1 617 727 vom 1/6. 1925, ausg. 15/2. 1927.) OELKER.

**Mabee Patents Corp.**, übert. von: **Charles R. Mabee**, Vittoria, Canada, *Herstellung eines gefrorenen Fleischnahrungsmittels*. Zerkleinertes geröstetes Fleisch, von dem die Fl. abgeschieden ist, wird mit Milch u. Zucker u. Gewürzstoffen vermischt u. erhitzt, worauf man die M. unter Zuführung von Luft abkühlt u. gefrieren läßt. (Can. P. 263 992 vom 14/5. 1925, ausg. 31/8. 1926.) RÖHMER.

**Mabee Patents Corp.**, übert. von: **Charles R. Mabee**, Vittoria, Canada, *Herstellung eines Nahrungsmittels aus Fleisch und Schokolade*. Geröstetes, von seiner Feuchtigkeit befreites Fleisch wird mit Fleischextrakt, Schokolade u. Milchprodd. vermischt. (Can. P. 263 993 vom 14/5. 1925, ausg. 31/8. 1926.) RÖHMER.

**Mabee Patents Corp.**, übert. von: **Charles R. Mabee**, Vittoria, Canada, *Herstellung eines Nahrungsmittels aus Milch und Fleisch*. Milch, Fleisch u. Gewürzstoffe werden miteinander vermischt, worauf man die M. in einen mit einem Heizmantel versehenen Behälter bringt u. so lange erhitzt, bis die Fl. vertrieben ist u. ein festes Prod. entsteht. Dieses wird in Stücke von geeigneter Größe zerschnitten, die man in eine einen Überzug bildende fl. M. taucht. (Can. P. 263 991 vom 14/5. 1925, ausg. 31/8. 1926.) RÖHMER.

**David Fay Hosman**, Scottsbluff, Nebraska, V. St. A., *Grundstoff für die Eiscrembereitung*. Man konz. süße Magermilch, läßt durch Abkühlen den größten Teil der Lactose auskristallisieren, entfernt die Krystalle, u. emulgiert die Fl. mit Butterfett. (Can. P. 259 107 vom 21/6. 1924, ausg. 23/3. 1926.) OELKER.

**Giovanni Issoglio**, La chimica degli alimenti, con prefazione del prof. Felice Garelli. Vol. II. Torino: unione tip. edit. Torinese (tip. Sociale) 1927. (XIX, 862 S.) 8°. Manuali di science fisiche e naturali. L. 70.

Über *Milchbildung* mit bes. Berücks. einiger typ. Sekretionsanomalien u. deren Bedeutg. f. d. prakt. Milchverwertg. von **Guido Koestler**. Unter Mitw. von **W. Lehmann**, **W. Lörtscher** u. **E. Elser**. Bern: Verbandsdruckerei A.-G. 1926. (154 S.) gr. 8°. [Unschlagt.] Schw. Fr. nn. 4.—.

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

**Torsten Samson**, *Dampfverbrauch beim Trocknen von Papier auf Vielzylindermaschinen*. Angaben über die Berechnung des Dampfverbrauchs einer Papiermaschine, über den in der Praxis, die Abhängigkeit der Papiermaschine von anderen Teilen der Fabrik in ökonom. Beziehung, über die Erwärmung großer Luftmengen in Wärmewiedergewinnungsbatterien u. über die Trocknung unter Vakuum ohne Luftzutritt. (Papierfabrikant 25. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 141 bis 144. Stockholm.) BRAUNS.

**Arthur St. Klein**, *Fortschritte der Zellstofffabrikation in 40 Jahren*. Vi. schildert in einem Vortrag die Entw. der Zellstoffgewinnung nach dem Sulfit- u. dem Sulfatverf. seit der Mitte der 80er Jahre u. die Fortschritte, die auf diesem Gebiete in den

letzten 40 Jahren erreicht worden sind. (Zellstoff u. Papier 7. 53—56. 98 bis 100.)

BRAUNS.

**Arthur St. Klein**, *Wärme in der Zellstoffindustrie*. Es wird in einem Vortrag die Wärme als mechan. Kraftquelle, zum Zwecke des Aufschließens von Holz, zum Trocknen des Zellstoffs, zum Verdampfen der Ablaugen u. der Regenerierung der Natronsalze besprochen. (Papierfabrikant 25. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 125—30.; Wehbl. Papierfabr. 58. 190—96.)

BRAUNS.

**P. Waentig**, *Zur Frage der technischen Verwertung des Chlores für die Aufschließung von Pflanzenfasern*. In einer Erwiderung auf den Vortrag von WENZL (S. 1246) betont Vf. die prakt. Bedeutung der Wärmetönungsmessungen für den Chlorierungsprozeß. Da bei der Chlorierung von Holz stets W. zugegen sein muß, ist ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Cl-W.- u. Cl-Gaschlorierung nicht vorhanden. Die Möglichkeit, Holz in einem Arbeitsgang mit Cl aufzuschließen, hängt lediglich von dem Verteilungsgrad des Holzes ab. Die techn. Überführung von Halbstoff in Ganzstoff mit Cl findet beim DE VAIN-Verf. statt. Anschließend daran folgen einige Bemerkungen von Wenzl auf diese Erwiderung. (Papierfabrikant 25. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 144—49. Dresden.)

BRAUNS.

**Fritz Hoyer**, *Holzkochen für Braunschliff*. Entgegnung auf die Arbeit von DAUSELT (S. 1244) betreffs Auskleiden von Kochern für Braunschliff. (Papierfabrikant 25. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 149—51.)

BRAUNS.

**Erik Hägglund**, *Über den Aufschluß von Kiefernholz nach dem Sulfitverfahren*. I. Vf. untersucht den Aufschluß von Kiefernholz nach dem Sulfitverf. u. findet, daß sich Kiefernholz von jungen Stämmen ohne Kern u. Splintholz von alten Stämmen mit Bisulfit aufschließen läßt, besonders bei der Anwendung von basenreichen Kochlaugen, wie Mg-Bisulfit. Der auf diese Weise erhaltene Zellstoff ist jedoch sehr harzreich u. nicht ganz gleichmäßig. Kiefernkernelholz läßt sich mit Bisulfit nicht aufschließen. Ein durch Extraktion mit Bzl. oder Ä. entharztes Kernholz gibt nach vollständigem Entfernen des Extraktionsmittels nach dem Sulfitverf. einen weißen, völlig gleichmäßig aufgeschlossenen Stoff. Ist jedoch das Extraktionsmittel nicht vollkommen entfernt, was bei Kernholz vorkommen kann, so läßt sich dasselbe nicht aufschließen. In diesem Falle beruht dies nicht auf einer Verhornung der Zellmembran, sondern auf der Ggw. von Extraktionsmittel. Die Härte u. Festigkeit des aus mit Bzl. extrahiertem Kiefernkernelholz erhaltenen Zellstoffs unterscheidet sich nicht von dem auf gewöhnliche Weise hergestellten, höchstens zeigt er größere Sprödigkeit der Faser. Künstlich, 10 Tage bei 65—70° oder 40 Tage bei 40° getrocknetes Fichtenholz, läßt sich in gewöhnlicher Weise aufschließen. Auch werden hier die Festigkeitseigg. der Faser nicht beeinflusst. Extrahiertes u. nicht extrahiertes Kiefernkernelholz gibt nach dem alkal. Kochverf. aufgeschlossen, Zellstoffe in prakt. derselben Ausbeute. Jedoch erfolgt auch hier der Aufschluß rascher, wenn das Extraktionsmittel vorher möglichst vollständig entfernt ist. (Cellulosechemie 8. 25—31. Beilage zu Papierfabrikant 25.)

BRAUNS.

**Martin Gottlöber**, *Gibt es eine Gesetzmäßigkeit für das Verhalten von halbnassem Papierstoff beim Durchgang durch eine Presse?* Auf Grund zahlreicher Beobachtungen findet Vf., daß, wenn halbnasser Papierstoff durch eine Presse geht, dieser das Bestreben hat, demjenigen Teil derselben anzuhafte, welcher die glattste Oberfläche aufweist u. er hat um so größere Neigung zu hafte, je nasser er ist. Diese Gesetzmäßigkeit beweist Vf. an Beispielen aus der Praxis. (Papierfabrikant 25. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 132—33.)

BRAUNS.

**C. A. Munsterman**, *Bemerkung über die Bestimmung der Rohfaser*. Man stellt das mit der zu sd. Fl. versehene Becherglas auf einen Untersatz in ein größeres Gefäß mit NaCl- oder CaCl<sub>2</sub>-Lsg. solcher Konz., daß der Kp. etwa 105° wird. Der äußere Fl.-Spiegel ist annähernd so hoch wie der innere. Man bringt die äußere Fl. zum

Kochen, wobei die innere in ruhiges Kochen gerät; deckt man das Becherglas noch zu, so beansprucht der Vorgang wenig Aufmerksamkeit. (Chemist-Analyst 1926. No. 48. 12. Peoria [Ill.]) RÜHLE.

**A. Ehrenfried**, *Über die Bestimmung der Chlorverbrauchszahl von Zellstoffen*. Vf. ändert die bisherige Bestimmungsmethode der Chlorverbrauchszahl in der Weise um, daß er nach beendigter Einw. der Cl-Lauge auf den Zellstoff einen Überschuß von  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lsg. zugibt u. die überschüssige Säure mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KBrO}_3$ -Lsg. u. Methylorange als Indicator zurücktitriert. An Hand einer Tabelle kann man aus den verbrauchten ccm  $\text{KBrO}_3$ -Lsg. direkt die Chlorverbrauchszahl ablesen. Die Methode gestattet rasch die Chlorverbrauchszahl von Zellstoffen festzustellen u. den Cl-Gehalt verschiedener Laugen gleichzeitig zu bestimmen. (Papierfabrikant 25. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 130—31. Hirschberg-Cunnersdorf.) BRAUNS.

**Hermann Stelling**, Hannover, *Feuersichermachen von organischen Stoffen, insbesondere von Faserstoffen oder aus Faserstoffen hergestellten Erzeugnissen* nach D.R.P. 429918, 1. dad. gek., daß an Stelle des Siliciumchlorids allgemein Siliciumhalogenide u. Siliciumoxyhalogenide Verwendung finden. — 2. daß zum Behandeln der Faserstoffe Siliciumhydride oder auch Siliciumhalogenidwasserstoffverb. benutzt werden. — 3. daß zum Zwecke des Feuersichermachens auch organ. Siliciumverb. benutzt werden können. — 4. Verf. nach Anspruch 1, 2, 3 dad. gek., daß die Stoffe nach der unter 1, 2, 3 angegebenen Behandlung auch noch einem besonderen Verbrennungsprozeß, z. B. im Glühofen, derart ausgesetzt werden, daß die organ. Stoffe veraschen u. eine die neue Struktur des Ausgangskörpers aufweisende unverbrennbare Substanz übrigbleibt. (D. R. P. 439 765 Kl. 8k vom 7/1. 1925, ausg. 15/1. 1927. Zus. zu D. R. P. 429 918; C. 1926. II. 1221.) FRANZ.

**Max Bergmann, Eugen Immendorfer und Hermann Löwe**, Dresden, *Behandlung pflanzlicher Fasern mit alkalischen, oxydierenden und reduzierenden Mitteln*, dad. gek., daß die Behandlung in Ggw. solcher Mengen von gel. u. in Lsg. bleibenden natürlichen oder künstlichen Gerbstoffen, gerbstoffähnlichen Stoffen bzw. gerbstoffhaltigen Fll., wie gebräuchten Gerbbrihen, erfolgt, die zur vollständigen Reduzierung der gegebenenfalls angewandten Oxydationsmittel nicht ausreichen. — Der Zusatz der Gerbstoffe kann beim Waschen, Bleichen, in der Anilinschwarzfärberei beim Ätzen von Farbstoffen, beim Reservieren, beim Abkochen mit NaOH usw. erfolgen. (D. R. P. 440 996 Kl. 8m vom 29/3. 1923, ausg. 22/2. 1927.) FRANZ.

**Sayles Finishing Plants, Inc.**, übert. von: **Harold I. Huey**, Saylesville, Rhode Island, V. St. A., *Erzeugung von wollähnlichen Effekten auf Baumwolle*. Man behandelt unmercerisierte Baumwolle höchstens 2 Min. bei etwa  $15^\circ$  mit einer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 51 bis  $53^\circ$  Bé u. dann 20—30 Min. mit einer NaOH von  $15$ — $22^\circ$  Bé, also der halben Stärke, die sonst für das Mercerisieren verwendet wird. Die Baumwolle muß vorher abgekocht u. gebleicht werden. (A. P. 1 616 749 vom 5/5. 1922, ausg. 8/2. 1927.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Schützen von Wolle gegen Bakterien*. Man behandelt die Wolle vor dem Carbonisieren mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach dem Verf. des Hauptpatentes mit Lsgg. von *alkylierten Naphthalinsulfosäuren*. (E. P. 261 342 vom 27/8. 1926, Auszug veröff. 12/1. 1927. Prior. 10/11. 1925. Zus. zu E. P. 256 273; C. 1926. II. 2953.) FRANZ.

**Westfield River Paper Co.**, Russell, Mass., übert. von: **Gerhardt E. Grimm**, Springfield, Mass., V. St. A., *Transparentes Papier*, welches dad. erhalten wird, daß man ein hochkalandriertes Papier beiderseitig mit einer alkoh. Lsg. von Schellack, Elemiharz u. Stearin behandelt. (A. P. 1 617 945 vom 14/1. 1925, ausg. 15/2. 1927.) OELKER.

**Westfield River Paper Co.**, Russell, Mass., übert. von: **Gerhardt E. Grimm**, Springfield, Mass., *Gefärbtes metallüberzogenes Papier*. Man überzieht Papier mit Metall, glättet u. prägt diese Metallschicht, färbt sie mit einem Farbstoff in durchscheinender Lsg., die ein hartes Harz, weichen Gummi u. ein trocknes Wachs in alkoh. Lsg. enthält. (A. P. 1 617 946 vom 14/1. 1925, ausg. 15/2. 1927.) KAUSCH.

**N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek**, übert. von: **Jacques Coenroad Hartogs**, Arnheim, Holland, *Kunstseidefäden*. Beim Spinnen von Viscoseseide wird dem sauren Spinnbade ein  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Salz ( $\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3$ ) zugesetzt zwecks Verhinderung der  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung. (Can. P. 262 818 vom 4/12. 1925, ausg. 20/7. 1926.) KAUSCH.

**British Celanese, Ltd.**, London, England, übert. von: **C. Dreyfus**, New York, und **H. Platt**, Cumberland, Maryland, V. St. A., *Erschweren von Kunstseide aus Celluloseestern und -äthern*. Man behandelt die Kunstseide mit einer Lsg., die quellend auf Celluloseacetatseide zu wirken u. Metallsalze unl. auf der Faser niederschlagen vermag. Man behandelt die Celluloseacetatseide zuerst mit einer Lsg. von Tannin, u. dann mit einer Lsg. von Brechweinstein u.  $\text{SnCl}_4$ , vor der Behandlung mit Tannin kann man die Acetatseide mit einer Lsg. von  $\text{SnCl}_4$  behandeln, durch diese Behandlung wird das Gewicht der Seide erhöht, das Volumen vergrößert, die Entflammbarkeit verringert u. die Widerstandsfähigkeit gegen Bügeln erhöht. (E. P. 260 290 vom 22/10. 1926, Auszug veröff. 22/12. 1926. Prior. 24/10. 1925.) FRANZ.

**British Celanese, Ltd.**, London, **C. W. Palmer** und **S. M. Fulton**, Spondon, b. Derby, *Verringerung des Glanzes von Fäden, Geweben usw. aus Celluloseacetatseide oder solche enthaltende Stoffe*. Man behandelt Celluloseacetatseide mit heißem oder kochendem W., wss. Lsgg. oder feuchtem Dampf in Ggw. von Schutzstoffen, wie neutrale ll. ionisierbare Salze, Chromate, Sulfate, Chloride, Nitrate, Acetate, Oxalate des  $\text{NH}_4$ , Li, Na, K, Mg u. Al. Ferner kann man Rohrzucker zusetzen, um eine völlige Beseitigung des Glanzes zu verhüten. Durch richtige Wahl der Mengenverhältnisse u. der Konz. kann man einen der Naturseide ähnlichen Glanz erhalten. (E. P. 260 312 vom 26/5. 1925, ausg. 25/11. 1926.) FRANZ.

**Fredrich Olsen**, Dover, New Jersey, und **Henry Aaronson**, New York, *Erzeugung einer Cellulose, die Lösungen von Cellulose, Nitrocellulose usw. von bestimmter Viscosität liefert*. Man taucht die Cellulose in ein Säurebad von bestimmter Temp. so lange ein, bis die günstigste Verteilung der Faser bei möglichst geringer Hydrolyse erzielt ist. Man behandelt die Cellulose z. B. mit einer 5–10%ig.  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 40–60° 4–24 Stdn. (A. P. 1 615 343 vom 9/11. 1925, ausg. 25/1. 1927.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Celluloseester*. Vor der Veresterung behandelt man die Cellulose mit Ameisensäure, hierdurch wird die Veresterung beschleunigt u. an Anhydrid gespart. Man kann die Ameisensäure in konz. Form oder als 5%ig. Säure anwenden. (E. P. 263 128 vom 8/12. 1926, Auszug veröff. 16/2. 1927. D. Prior. 19/12. 1925.) FRANZ.

**Henry Dreyfus**, London, *Herstellung von Celluloseestern*. Eine mit organ. Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure vorbehandelte Cellulose wird unter Verwendung von nicht mehr als der 6-fachen Menge des Gewichts, bezogen auf die Menge der angewendeten Cellulose, Eg. u. weniger als 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vorteilhaft 0,5–3%, acetyliert. Bei einem Zusatz eines Celluloseacetat nicht lösenden Verdünnungsmittels, wie Bzl., zu dem Reaktionsgemisch, wird die Acetylierung in Suspension bewirkt. Bei der üblichen Ausführung der Acetylierung in Lsg. kann man geringe Mengen kräftiger Lösungsmm. zusetzen, um ein Ausfallen des Celluloseacetats zu verhüten, solche Lösungsmm. sind Äthylidendiäacetat, Milchsäure oder seine Acetylderivv. (E. P. 263 939 vom 6/10. 1925, ausg. 3/2. 1927.) FRANZ.

**Joseph Vas Dias**, Amsterdam und **Andries Samuel Van Wijnbergen**, Gouda, *Schützen von Oberflächen und Körpern gegen atmosphärische Einflüsse*. Die zu schützenden Stoffe werden zunächst mit einer dünnen Cellophaneschicht u. dann mit einer



Schicht aus Latex überzogen. Vor dem Aufbringen der Latexschicht kann auf die Cellophaneschicht ein feines Pulver aus Talk, MgO o. dgl. gestreut werden. (Holl. P. 15 151 vom 16/1. 1924, ausg. 15/1. 1927.) RÖHMER.

O. Faust, Kunstseide. Dresden: Th. Steinkopf 1927. (62 S.) 4°. Aus: Kolloidchem. Technologie hrsg. v. R. E. Liesegang. M. 3.—

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

J. H. Frydlander, *Tieftemperaturverkokung nach dem Verfahren von Piron und Caracristi*. Das Verf. beruht darauf, daß gemahlene Kohle in dünner (12 mm) Schicht auf einem laufenden Band carbonisiert wird, wofür ein beheiztes Bleibad als Wärmequelle dient; der App. wird beschrieben. Je 1 t Kohle liefert 198—226 cbm Gas von 5400—6200 W.-E./cbm (aus denen 10 l Gasbenzin anfallen), 9 kg (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 95—113 l Teer, 608 kg Halbkoks mit weniger als 15% flüchtigen Anteilen. (Rev. Products chim. 30. 1—9.) FRIEDMANN.

E.-H. Weiss, *Ein neues Verfahren zum Löschen von Koks*. Das in einer Versuchsanlage in Zürich betriebene SULZER-Verf. wird beschrieben; es beruht darauf, daß ein N<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>-Gemisch durch den ausgegärten Koks geschickt wird; das sich auf etwa 700° erwärmende Gas dient als Wärmeüberträger zur Beheizung eines oder mehrerer Wasserkessel. Der Koks nimmt eine Temp. von etwa 250° an. Die Wärmebilanz zeigt, daß (unter Annahme einer spezif. Wärme von 0,37 für einen Koks mit 10% Aschengehalt) für je 1 t Koks 259000 W.-E. wiedergewonnen werden können. (La Nature 1927. 1—3.) FRIEDMANN.

D. J. W. Kreulen, *Über ternäre Kohlegemische*. Vf. untersuchte das System *Fettkohle-Esskohle-Junge englische Gasflammkohle* (Wemyss Leven), indem hierfür systemat. die schwellenden u. backenden Eigg. verschiedener Gemische bestimmt wurden. Tabellen u. graph. Darst. im Original. Die Gasflammkohle verhindert das Schwellen u. Backen in stärkerem Maße als Esskohle. Dieses ist merkwürdig, weil der aus Gasflammkohlen erhaltene Koks fester ist als der Koks aus Esskohle. — Für die Beurteilung der Kohle hinsichtlich der Heizzwecke scheint die für die Niederlande abgeänderte amerikan. Methode sich weniger zu eignen, weil die Erhitzung zu schnell erfolgt. Eine Verkokung in einem Porzellantiegel ist für diesen Zweck besser geeignet. (Chem. Weekbl. 24. 122—25. Rotterdam.) K. WOLF.

D. G. Skinner und J. I. von Graham, *Die Hydrierung und Verflüssigung von Kohle*. IV. *Die Hydrierung von Cannelkohle*. (III. vgl. Fuel 4. 474; C. 1926. I. 1905.) In Verfolg der mit verschiedenen Kohlensorten ausgeführten Verflüssigungsvers. durch Behandlung mit H<sub>2</sub> bei etwa 430° unter 120 at Druck wurden auch Proben von Cannelkohle in gleicher Weise untersucht, u. zwar dunkelbraune, matte, zähe „Boghead“ vom „Lower Dysart“-Flöz der „Fife Coal Co.“ u. schwarze, hochglänzende „South Staffordshire Thick“ sowie der „Durain“-Anteil der letzteren. Die Ergebnisse der physikal. u. chem. Analyse, der bei abbauender Dest. u. bei der Hydrierung sowie der Erhitzung mit N unter Druck erzielten Prodd. u. ihrer Unters. werden eingehend wiedergegeben u. erörtert. (Fuel 6. 74—81. Mining Research Labor., Univ. of Birmingham.) WOLFFRAM.

L. Slater, *Studie über das Blähvermögen von Kohle in verschiedenen Verkokungsstufen*. (Fuel 6. 82—84. Dpt. of Fuel Technology, Sheffield Univ.) WFM.

Heinrich Mallison, *Steinkohlenteer als Rostschutzmittel*. Die Arbeit weist auf die ausgezeichnete rostschützende Wrkg. der präparierten Teere u. Teerfirnisse hin u. gibt Richtlinien für ihre richtige Anwendung. (Wasser u. Gas 17. 637—38. Charlottenburg.) SPLITTGERBER.

Oscar Kausch, *Patentierete Neuerungen auf dem Gebiete des Baues von Generatoren für die Erzeugung von Wassergas u. dgl.* Zusammenfassende Beschreibung der im

Jahre 1926 patentierten Erfindungen auf dem Gebiete des Baues von Gasgeneratoren. (Wasser u. Gas 17. 625—32. Berlin.) SPLITTGERBER.

**A. Thau**, *Die Leichtölgewinnung aus Braunkohlenschwefelgasen*. Auf Grund der günstigen Ergebnisse, die auf der Schwelerei der Grube Kurt im Zeitzer Revier mit der Gewinnung von Leichtöl aus den Schwefelgasen erzielt worden sind, haben jetzt fast alle Schwelereien solche oder ähnliche Anlagen erbaut; dadurch werden dem deutschen Markt etwa 8000 t Betriebsstoff jährlich zugeführt. — Vf. beschreibt die aus den Kokereien oder der Leuchtgasindustrie übernommenen Verff. u. bringt schemat. Darst. der Absorptions- u. Destillationsanlagen; die Leichtölanlage der BAMAG-MEGUIN A.-G. wird beschrieben, ferner die Vakuumdestillation älterer u. neuerer Bauart nach KOPPERS-RASCHIG; von Einzelvorrichtungen werden behandelt: Gaskühler, Gaswascher, Abtreiber, Ölerhitzer, Dämpfekühler u. Wärmeaustauscher, Waschölköhler u. Scheidegefäße. — Vf. erläutert die von ihm entworfene u. erbaute Leichtöl-Reinigungs-Anlage, in der die Waschölbestandteile vom Leichtöl getrennt werden. — Bei dem hohen Gehalt an O<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S neben starken mechan. Verunreinigungen des Schwefelgases hatten die Adsorptionsverss. mittels A-Kohle keinen Erfolg, dagegen hat sich die Absorption mit tiefgekühltem, wasserfreiem Paraffinöl bewährt, dessen Kp. es erlaubt, eine Abtreibtemp. bis zu 200° anzuwenden.

Bzgl. der Wirtschaftlichkeit wird angegeben, daß die Ausbeute an Leichtöl im Durchschnitt 16% der Teerausbeute beträgt; wenn man das Leichtöl mit dem doppelten Teerpreis bewertet, so ergäbe das eine Erhöhung der Schwelereieinnahmen aus Teer u. Ölen von 32%. (Braunkohle 25. 741—46. 764—71. 782—88. 1926. Halle Saale.) FRIEDMANN.

**C. E. Marshall** und **H. J. Page**, *Der Ursprung von Huminsubstanz*. Die Unterss. der Vf. sprechen im allgemeinen für die Hypothese von FISCHER u. SCHRADER, daß *Lignine* die Muttersubstanzen der Huminsubstanz von Kohle, Torf u. im Boden sind. Die Einw. von wss. SO<sub>2</sub> unter Druck auf natürliche u. künstliche *Huminsäuren* bewirkt eine Fraktionierung von Humin- u. Hymatomelaninsäuren, u. die in Lsg. gehenden Körper zeigen starke Analogien mit den bei der SO<sub>2</sub>-Behandlung von Holzbrei entstehenden Lignosulfonsäuren. Es wurden Salze von organ. Basen mit den „Sulfonsäuren“ einer Art von Huminsäuren dargestellt, die ausgeprägte Doppelbrechung u. also eine Tendenz zur Krystallisation aufwiesen. (Nature 119. 393. Rothamsted, Exp. Stat. Harpenden, Herts.) BEHRLE.

**R. M. Catlin**, *Großerzeugung von Schieferöl*. Die in Elko, Nev., arbeitende Anlage mit einer Tageskapazität von 250 t Ölschiefer wird beschrieben. Besonders wird auf die Einrichtung hingewiesen, die es erlaubt, den Wärmeinhalt der verarbeiteten Schiefer auf die frischen Schiefer zu übertragen. Der Energiebedarf der einzelnen Teile der Anlage wird angegeben u. die Wärmebilanz aufgestellt. (Mining and Metallurgy 8. 24—27. Franklin, N. J.) FRIEDMANN.

**M.**, *Die Schieferölgewinnung in Amerika*. Die bisher erschlossenen Lagerstätten enthalten etwa das vierzigfache der in Amerika vorhandenen Erdölvorräte. Das Crackbnz. soll kloppfrei u. dem Erdölbzn. beträchtlich überlegen sein. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 24. 93—94. — Der Kokerei- und Schwelbetrieb 1927. Nr. 4.) HELLER.

**Franz Fischer**, *Die Petroleumsynthese*. (Fuel 6. 89—94. — C. 1927. I. 539.) WFM.

**C. B. Cluff**, *Revidierte Methode für Raffinationsproben*. Es sollen stets mindestens drei Raffinationsverss. mit verschieden konz. Laugen vorgenommen u. der Verlust nach Möglichkeit bei 9% gehalten werden. Der hierzu nötige App. sowie die Arbeitsweise sind genau vorgeschrieben, ebenso die Best. von W., Verunreinigungen u. der SZ. des Rohöles. Tabelle der zur Raffination verschieden stark saurer Öle nötigen Laugekonz. (Journ. Oil Fat Ind. 4. 71—74.) HELLER.

**T. G. Delbridge**, *Über das Cracken von Petroleum*. In Anbetracht der stetig zunehmenden Literatur über diesen Gegenstand will Vf. eine Übersicht geben u. führt

an den BURTON-CROSS-, DUBBS-HOLMES-MANLY-, Tube and Tank-Prozeß. Es wird darauf hingewiesen, daß nach einem Bericht des Bureau of Standards die Klopffestigkeit des Crackbenzins 19% höher ist als diejenige eines „straight run“ Midcontinent-Benzins. (Journ. Franklin Inst. 202. 569—88. 1926.) FRIEDMANN.

A. Ssachanow und M. Tilitschejew, *Untersuchungen über den Crackprozeß*. Die Hitzers. von Erdölprodd. wurde unter Laboratoriumsbedingungen untersucht. 1 kg Ausgangssubstanz wurde im dickwandigen Autoklaven auf gewünschte Temp.  $t$  erhitzt u., sobald sich der gewünschte Druck  $p$  eingestellt hat, unter konstantem Druck  $\tau$  Min. lang destilliert. Man bestimmte die bis 200° u. zwischen 200—300° sd., sowie die übrigbleibende Fraktion des Destillats u. des im Autoklaven gebliebenen Rückstands in Abhängigkeit von der Ausgangssubstanz, von  $t$ ,  $p$  u.  $\tau$ . Die Temp. wurde in der Fl. gemessen, worin ja die Rk. erfolgt, in Gegensatz zu DEAN u. JACKOBS. Die Zers. während der Erwärmung auf  $t^{\circ}$  u. der Abkühlung nach dem Versuchsschluß wurde berücksichtigt. — Hitzers. von Paraffindestillat. Das Ausgangsmaterial hatte D.<sup>15</sup> 0,883; Viscosität nach ENGLER bei 50° 1,96; Zündpunkt nach BRENKEN 175°; Harzgehalt: 5%; E. +31°; Paraffingehalt nach ZALOZIECKI 10,5%; bis 200° Übergehendes: 0,3%, bis 300° Übergehendes: 3,0%. Die Ausbeute an Kerosin (200—300°) ist bei kürzeren  $\tau$  größer als die an Bzn. (bis 200° sd.), bei längeren  $\tau$  geringer. Die Gesamtausbeute an Bzn. u. Kerosin nimmt mit  $\tau$  bis zu einem konstanten Maximum zu; sie beträgt dann ca. 60—65% des Ausgangsmaterials u. zwar unabhängig von der Temp. (425—475°) u. vom Druck (5—10 at). Die Bzn.-Ausbeute beim einmaligen Cracken erreicht höchstens 40%. Bei gleichen  $t$  u.  $\tau$  wird die Ausbeute an Bzn. u. Kerosin durch Druckerhöhung (5—15 at) ungünstig beeinflußt. Die maximale Gesamtausbeute wird bei 400° in 540, bei 425° in 90, bei 450° in 12, bei 500° in  $\frac{1}{3}$  Min. erreicht; der Temperaturkoeffizient der Zersetzungsgeschwindigkeit ist also von der für chem. Rkk. üblichen Größenordnung. Derselben Gesetzmäßigkeit ist auch die Ausbeute an Harzen (u. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verharzbaren Substanzen) unterstellt, wenn  $\tau$  nicht zu groß ist. Bei längerer  $\tau$  nimmt die Menge der Harzsubstanzen wieder ab, da sie auf Bldg. von Carboiden u. Asphaltene verbraucht werden. Bei sehr großen  $\tau$  erreicht die Ausbeute an Carboiden (Koks) ca. 10%. Die prakt. wichtige KoksAusbeute bei dem der maximalen Bzn.-Ausbeute entsprechenden  $\tau$  hängt von  $t$  nicht ab u. beträgt 0,3—0,6%. Abschließend bezeichnen Vff. die Temp. von 450—475° als die günstigste fürs Cracken. — Das entstandene Bzn. entspricht etwa dem amerikan. Motor gasoline; das Kerosin ist für Beleuchtungszwecke in rohem Zustande wenig geeignet; der Rückstand kann — falls man sich mit 30% Ausbeute an Bzn. begnügt — als Brennstoff für Dieselmotoren Verwendung finden. — Mit 80% rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gereinigtes Paraffindestillat lieferte eine hohe Ausbeute von Bzn. u. Kerosin u. 45-mal weniger Asphaltene, als das ungereinigte Destillat unter gleichen Bedingungen. Reines Paraffin, F. 52—54°, ergab 78% Bzn. u. Kerosin u. fast keine Asphaltene u. Carboide. Offenbar entstehen Bzn. u. Kerosin einerseits u. Asphaltene u. Carboide andererseits aus verschiedenen Bestandteilen des Erdöls; die Muttersubstanz der letzten Gruppe wird durch rauchende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerstört bzw. entfernt. — Kerosin liefert nur sehr träge Bzn. u. gar keine Kondensationsprodd.; je höher das Ausgangsmaterial sd., desto rascher verläuft das Cracken u. desto ausgeprägter ist die Kondensation. Paraffinhaltiger Masut (E. +32°) ergibt im günstigsten Falle 20% Bzn., 20% Kerosin, 49% Rückstand, 10% Gas u. Verluste, 1% Koks.

In den Crackbenzinen wurden nach üblichen Methoden ungesätt., arom., Naphthen- u. Grenz-KW-stoffe bestimmt. Bzn. aus paraffinhaltigem Masut enthält am meisten Grenz-KW-stoffe (bis 60%), am wenigsten arom. u. gleichfalls nur wenig Naphthene; dieser letzte Umstand zeigt, daß die bei Zers. von Paraffinen sich bildenden Olefine nur in geringem Maße Kondensation zu Naphthenen erleiden. Den größten Gehalt an Naphthenen (über 7,5%) weisen die Benzine aus Ölgoudron

u. Spindelöl auf, an aromat. (18<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) das aus mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorbehandeltem Paraffindestillat. Eine Erhöhung von *p* verringert die Ausbeute an ungesätt. KW-stoffen. — Die Crackkerosine wurden durch Behandlung mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in ungesätt. u. aromat. KW-stoffe einerseits, in Naphthene u. Paraffine andererseits zerlegt. Die Menge der ersteren betrug 24<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorbehandeltes Paraffindestillat) bis 48<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (paraffinfreier Masut). (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 11. 704—31. 1926. Grosnyi, „Grosneft“.)

BIKERMAN.

**M. Tilitschew und A. Dümskaja**, *Herstellung von Kontaktsubstanzen aus den Solarölen von Grosnyi*. Bei Einw. rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Solar- oder Maschinenölestillate entstehende Sulfosäuren finden in der Technik Verwendung als Katalysatoren bei Fettverseifung, bei der Kondensation von Phenolen mit HCHO usw. (vgl. PETROW, Petroleum- u. Ölschieferind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 1922. 279). Man schüttelt 50—60<sup>o</sup> warmes vorher getrocknetes Destillat mit 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Oleum (27<sup>0</sup>/<sub>0</sub> SO<sub>3</sub> enthaltend), läßt die Säureschicht (mit harzigen Substanzen) am nächsten Tage abfließen, lüftet das zurückbleibende Öl durch u. extrahiert es mit 3 Gew.-% 48<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. A. Vf. untersuchten den wss.-alkoh., die Sulfosäuren enthaltenden Auszug u. das nach der Extraktion gewonnene Öl in Abhängigkeit von der Anzahl derartiger aufeinanderfolgender Behandlungen. Als Ausgangsmaterial dienten Erdölestillate von der D. 0,883 bis 0,898, *n*<sup>18</sup><sub>D</sub> = 1,49—1,50, Viscosität bei 50<sup>o</sup> 1,47—1,95 nach ENGLER, wovon 28,5 bis 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> unter 300<sup>o</sup> übergang. Es ergab sich, daß die SZ. des wss.-alkoh. Auszuges, die als Maß seines Gehaltes an Sulfosäuren dienen kann, da er stets ungefähr gleiche Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, erst steigt, dann (z. B. von der 8. Behandlung ab) fällt. Im Anfangsstadium entspricht dem Anwachsen der SZ. eine Abnahme der harzigen Substanzen in der Säureschicht: Offenbar wird das Oleum zuerst auf Verharzung, dann auf Sulfurierung verbraucht. Wenn auch die sulfurierbaren Substanzen erschöpft sind, hört auch die Wrkg. des Oleums auf (abgesehen von weniger ausgeprägten Rkk., die sich durch SO<sub>2</sub>-Entw. kenntlich machen): Die Eigg. des Rückstandes werden durch eine neue Behandlung fast nicht mehr verändert. Der Rückstand hat geringere D., Viscosität, Brechungsindex u. spez. Refraktion u. einen höheren „Anilinpunkt“ (krit. Lösungstemp. des Systems mit Anilin), als das Ausgangsöl. Er besteht wohl hauptsächlich aus Naphthen-KW-stoffen, denn die aromat. wurden ja sulfuriert. Daß die Sulfurierung vornehmlich die aromat. KW-stoffe verändert, folgt u. a. daraus, daß die Ausbeute an „Kontaktsubstanz“ um so höher ist (13—22<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des Ausgangsöls), je höher die D. des Ausgangsöls war. An Oleum wird bei dieser Ausbeute 38—45<sup>0</sup>/<sub>0</sub> verbraucht. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 11. 738—43. 1926. Grosnyi, „Grosneft“.)

BIKERMAN.

**B. Tütinnikow**, *Über die Entstehung und Konstitution der Naphthensäuren*. (Vgl. Petroleumind. 10. 797; C. 1926. II. 2519.) Vf. untersuchte die sich auf metall. Na in Benzin bildenden Krusten. Sie wurden in wss. A. aufgelöst, die Lsg. mit Ä. zwecks Entfernung des anhaftenden Bzns. behandelt u. darauf mit CuSO<sub>4</sub> gefällt. Die so entstandenen Cu-Salze wurden in eine PAe.-l. u. eine in PAe. unl. Fraktion getrennt. Die Säuren aus den l. Salzen sind fl., leichter als W., haben SZ. 255, VZ. 256, JZ. 0,6, Mol.-Gew. in Campher 243 u. gehören offenbar zu Naphthensäuren. Die Säuren aus den unl. Salzen sind dickfl., schwerer als W., haben SZ. 313, VZ. 344, JZ. 5,4, Mol.-Gew. in Campher 290; sie stellen in der Hauptsache ein Gemisch von bibas. Naphthensäuren dar u. sind zur Bldg. von Säureanhydriden selbst bei Zimmertemp. geneigt. Die erste Säuregruppe entstand wahrscheinlich bei der Luftoxydation von KW-stoffen des Bzn., die zweite durch weitere Oxydation der ersten. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 11. 744. 1926.)

BIKERMAN.

**W. Twerzyn**, *Paraffingoudron*. Der Paraffingoudron ist der Rückstand bei der Dest. von paraffinhaltigem Grosnyi-Erdöl, der nach Abtreiben von 85<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des Erdöls

zurückbleibt. E. nach HOLDE ca. 50°, D.<sup>15</sup> 0,986. Er enthält kein *Paraffin* (weiß, brüchig, tafelige Krystalle), wohl aber *Ceresin* (gelb, zäh, Nadeln). Bei der Luftoxydation bei 250—280° liefert er *Asphaltgoudron*, Erweichungstemp. 85—90°. Paraffingoudron enthält 10—13%, Asphaltgoudron bis 20% *Asphaltene* (in Bzn. unl. Fraktion), die im Gemisch mit Harz oder techn. Terpentinöl schwarze Lacke oder Isolierstoffe liefern können. Der nach Entfernung von Asphaltenen verbleibende Anteil des Paraffingoudrons wird auf *Vaselin* verarbeitet. Zu dem Zweck behandelt man ihn dreimal mit je 0,5 Tl. Silicagel, das vorhin mit HCl gesätt. war. Das so gewonnene orangegelbe Vaselin kann durch Bleicherde beinahe entfärbt werden. — Vf. gibt die Zähigkeit des Vaselins u. des daraus durch Abdestillieren leichter Bestandteile gewonnenen *Viscosins* zwischen 50 u. 150° an. Der Unterschied der Zähigkeiten dieser Prodd. nimmt mit steigender Temp. stark ab; bei der Temp. von 150°, bei welcher Viscosin in der Technik benutzt wird, übertrifft es Vaselin nur sehr wenig. Die Zweckmäßigkeit der Viscosinherst. wird deshalb vom Vf. bezweifelt. — Es wurde die Adsorption der Harze aus von Asphaltenen befreitem Paraffingoudron beim Filtrieren durch Silicagel bestimmt. Der Adsorber kann durch Extraktion mit A.-Bzl.-Gemisch bis 5-mal regeneriert werden. Weitere Regenerierung kann nur durch Glühen bewirkt werden. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 11. 732—37. 1926. Grosnyi, „Grosneft“.)

BIKERMAN.

**W. Scholz**, *Maschinenöle*. Das Vork. u. die Gewinnung von Mineralölen, ihre Klassifizierung für die besonderen Zwecke u. die Anforderungen, die an die einzelnen Arten der Maschinenöle zu stellen sind, werden besprochen. (Wchbl. Papierfabr. 58. 204—05. Bad Oeynhaus.)

BRAUNS.

**A. Ssaposhnikow** und **B. Kopytkowski**, *Verwendung von Erdöl und Erdölprodukten zur Konservierung des Holzes*. Alkalisalze der *Naphthensäuren* (namentlich der zwischen 150 u. 155° bei 8—12 mm sd. Naphthensäuren) töten den Pilz *Merulius lacrimans* in geringerer Konz. ab als ZnCl<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, die Schimmelpilze aber in einer größeren. Ein Gemisch (1:1) von Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub> u. Naphthensäuresalzen kann zur Konservierung des Holzes empfohlen werden. Ein anderes wirksames Konservierungsmittel wird durch Vermischen von *Kreosotöl* (aus Steinkohlenteer) mit Erdöldestillaten dargestellt, z. B. mit Gasöl oder leichtem Schmiermasut (Englermasut). Auf 1 Vol. Kreosotöl nimmt man dabei 3 Tle. Erdölprod. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 11. 748—54. 1926.)

BIKERMAN.

**N. Tschernoshukow**, *Über die schweren Motorbrennstoffe*. Vf. gibt eine vergleichende Tabelle von bei Unters. schwerer Motorbrennstoffe einzuhaltenden Bedingungen an. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 11. 745—47. 1926.)

BIKERMAN.

**A. C. Fieldner**, *Praktischer Wert grundlegender Kohlenuntersuchung*. Nach einleitenden Worten über den Wert grundlegender Forschung im wissenschaftlichen wie im industriellen Interesse erörtert Vf. den Nutzen der Kohle für jedermann, den Gegenstand grundlegender Kohlenunters., das brit. Programm für Erforschung der Selbstentzündung, die chem. Zus. der Kohle, das Forschungsprogramm der Petroleumindustrie u. empfiehlt 22 der vom „American Petroleum Institute“ bearbeiteten 31 Projekte auch als Grundlage der Kohlenforschung. Eingehende Darlegung des gegenwärtigen Standes der grundlegenden Kohlenunters. (Fuel 6. 52—56. Coal and Coal products Laboratory, Pittsburgh Experiment Station, U. S. Bureau of Mines.) WFM.

**S. Nametkin** und **Lydia Abakumowskaja**, *Über die „Sauerstoffzahlenmethode“ und ihre Verwendung für die Untersuchung der Naphthaprodukte*. (Journ. prakt. Chem. [2] 115. 56—74. — C. 1927. I. 830.)

‡ LESZYNSKI.

**Lehigh Coal and Navigation Co., Pa.**, übert. von: **Srinivas Ram Wagel**, *New York, Brikettieren von Kohle*. Man vermischt die Kohle mit einem Bindemittel,

welches in der Weise erhalten wird, daß man Sulfitleuge mit W. u. Lehm vermischt, die Fl. unter Rühren erwärmt, eine kleine Menge angesäuertes Öl u. schließlich geschmolzenen Asphalt hinzufügt. Die Mischung wird dann in üblicher Weise brikiert. (A. P. 1 618 029 vom 30/9. 1924, ausg. 15/2. 1927.) OELKER.

**A. Tapping**, Revelstoke, British Columbia, Canada, *Bindemittel für pulverförmige Stoffe*. Beim Brikiertieren von pulverigen Brennstoffen, Mineralien etc. verwendet man als Bindemittel eine homogene Mischung aus einer festen bituminösen Substanz u. einem wss. Brei einer stärkehaltigen Substanz mit oder ohne Zusatz eines Alkalis u. eines Konservierungsmittels. (E. P. 263 942 vom 6/10. 1925, ausg. 3/2. 1927.) OE.

**John D. Zieley**, New York, und **Ferdinand A. Rudolf**, Jamaica, N. Y., V. St. A., *Destillation von kohlenstoffhaltigen Substanzen*. Zur Erzeugung fl. KW-stoffe aus festen kohlenstoffhaltigen Substanzen, dest. man letztere in Ggw. von NaCl u. kondensiert die gasförmigen Destillationsprodd. Der Zusatz von NaCl zu dem Destillationsgut wird von Zeit zu Zeit wiederholt. (A. P. 1 617 697 vom 15/10. 1920, ausg. 15/2. 1927.) OELKER.

**Louis Arthur Édouard Brodeur**, Frankreich, *Brennstoff für Gaserseuger aus Holzkohle*. Man imprägniert Holzkohle mit Schwerölen, Gasöl, Massut usw. (F. P. 617 359 vom 10/6. 1926, ausg. 18/2. 1927.) KAUSCH.

**International Combustion Engineering Corp.**, New York, übert. von: **W. Runge**, East Orange, N. J., und **E. A. Packard**, Yonkers, N. Y., V. St. A., *Behandlung von Kohle*. Die Kohle wird zwecks Trocknung, Oxydation o. dgl. in Ggw. eines h. Gasstromes pulverisiert, dann unter weiterer Erhitzung einem Scheider zugeführt u. schließlich in einer Retorte verschwelt. (E. P. 264 169 vom 4/2. 1926, Auszug veröff. 9/3. 1927. Prior. 12/3. 1925.) OELKER.

**Charbonnages et Agglomérés du Bassin de la Tave**, Frankreich, *Apparat zum Verkohlen und Destillieren von Braunkohlen, Steinkohlen, bituminösen Schiefer usw.* Zur Einführung der Kohlen usw. dient ein doppelter Trichter, zum Abziehen der flüchtigen Prodd. ein zentral in jedem der Destillationsrohre gelagertes Rohr, u. die Rückstände werden durch eine Transportschnecke abgeführt. (F. P. 616 401 vom 20/3. 1926, ausg. 2/2. 1927.) KAUSCH.

**Lee R. Abernathy**, Lead, South Dakota, *Apparat zur destruktiven Destillation von Ölschiefern*. Der App. besteht aus einer Retorte mit Dampfzuführungsrohren, einer darüber angeordneten, konisch geformten u. mit einem Dom versehenen Gassammelkammer, einer an letztere angeschlossenen Leitung zum Abführen der Gase, u. einem über dieser Gassammelkammer befindlichen Trichter, durch welchen der Ölschiefer der Retorte zugeführt wird, derart, daß eine Vorwärmung beim Herabrieseln des Gutes über den Dom der Gassammelkammer erfolgt. (A. P. 1 618 038 vom 1/12. 1924, ausg. 15/2. 1927.) OELKER.

**Universal Oil Products Co.**, Chicago, übert. von: **Gustav Egloff** und **Harry P. Benner**, Chicago, *Ölcrackapparat*. Dieser App. weist zwei zwischen ihnen liegende Crackrohre verbindende Behälter auf, deren einem das zu crackende Öl zugeführt wird, das beim Fließen durch die Rohre nach dem anderen Behälter auf die Cracktemp. erhitzt wird. (A. P. 1 617 619 vom 21/8. 1920, ausg. 15/2. 1927.) KAUSCH.

**Wm. S. Barnickel & Co.**, Webster Groves, Miss., übert. von: **Charles C. Averill**, Houston, Texas, *Behandlung von Petroleumemulsionen*. Die Emulsionen werden einem Homogenisierungsprozeß u. danach der Einw. eines bekannten Entemulgierungsmittels unterworfen. (A. PP. 1 617 737 vom 2/9. 1924, und 1 617 738 vom 12/10. 1925, ausg. 15/2. 1927.) OELKER.

**Wm. S. Barnickel & Co.**, Webster Groves, Miss., übert. von: **Charles C. Averill**, Houston, Texas, V. St. A., *Spaltung von Wasser- in -Öl-Emulsionen*. Man gibt zu der Emulsion etwa die gleiche Menge W., unterwirft die Mischung einem Emulgierungs-

prozeß, erhitzt sie u. behandelt sie alsdann mit einem chem. Entemulgierungsmittel. (A. P. 1 617 739 vom 21/11. 1925, ausg. 15/2. 1927.) OELKER.

**Wm. S. Barnickel & Co.**, Webster Groves, Missouri, übert. von: **Charles C. Averill**, Houston, Texas, *Aufheben von Petroleumemulsionen*. Man setzt ein Entemulgierungsmittel zu der Emulsion (z. B. den  $\beta$ -Naphtholester der Ricinusölsäure), homogenisiert die letztere, verringert den Durchmesser der dabei gebildeten Wassertropfen u. entwässert sie alsdann elektr. (A. P. 1 617 741 vom 26/6. 1926, ausg. 15/2. 1927.) KAUSCH.

**Wm. S. Barnickel & Co.**, Webster, Miss., übert. von: **Charles C. Averill**, Houston, Texas, V. St. A., *Spalten von Petroleumemulsionen*. Man unterwirft die Emulsionen nach einem Homogenisierungsprozeß einem elektr. Entwässerungsverfahren u. überläßt sie alsdann der Ruhe. (A. P. 1 617 740 vom 3/5. 1926, ausg. 15/2. 1927.) OELKER.

**William B. D. Penniman**, Baltimore, *Cracken von schweren Kohlenwasserstoffölen*. Man behandelt das vorgewärmte Öl in einer Kolonne mit h., unter Druck stehender Luft, indem man die h. Luft durch das Öl hindurchpreßt, u. leitet die entwickelten gasförmigen Prodd. in einen Kondensator. (Can. P. 262 750 vom 12/6. 1924, ausg. 20/7. 1926.) OELKER.

**William B. D. Penniman**, Baltimore, *Cracken von schweren Kohlenwasserstoffölen*. Man bläst Luft bei Cracktemp. in das Öl, sammelt den sich abscheidenden C an der Luftzuführungsstelle, wo er verbrennt u. die zum Cracken erforderliche Temp. erzeugt. (Can. P. 262 751 vom 12/6. 1924, ausg. 20/7. 1926.) OELKER.

**René Amblard**, Frankreich, *Kontinuierliche Behandlung bituminöser oder petroleumführender Mineralien*. Man läßt die Mineralien in einen Ofen eintreten, in dem in entgegengesetzter Richtung ein Luftstrom zirkuliert u. erhitzt bis zur teilweisen Verbrennung der Mineralien. (F. P. 616 533 vom 14/10. 1925, ausg. 3/2. 1927.) KAUSCH.

**Standard Oil Co.**, Whiting, Ind., und Chicago, übert. von: **Max G. Paulus** und **Oswald C. Brewster**, Casper, Wyoming, *Apparat zur Destillation von Kohlenwasserstoffölen*. (A. P. 1 615 400 vom 27/2. 1924, ausg. 25/1. 1927.) KAUSCH.

**William F. Downs**, Chatham, N. J., *Destillieren von Flüssigkeiten insbesondere Petroleum*. Man trennt niedriger sd. Bestandteile aus einem Flüssigkeitsgemisch, indem man letztes auf den Kp. der niedriger sd. Bestandteile erhitzt, einen Strom der Fl. u. des entstehenden Dampfes auf die Oberfläche der Fl. leitet u. den aufwärtsströmenden Strom wagrecht über dem Flüssigkeitsspiegel verteilt. (A. P. 1 616 079 vom 24/12. 1921, ausg. 1/2. 1927.) KAUSCH.

**N. V. Bataafsche Petroleum Maatschappij** und **Johan Frederik Petrus Schönfeld**, 's-Gravenhage, Holland, *Gewinnung von festem Paraffin aus paraffinhaltigen Ölen*. Das Öl wird in einer Atmosphäre von niedriger Temp. zerstäubt, derart, daß die Temp. des Öles beim Verlassen der Zerstäuber etwa 3—10° höher ist als der Stockpunkt des Öles. Gleichzeitig wird W. zerstäubt u. in den Ölstaub eingeführt, was durch entsprechende Anordnung der Zerstäuberdüsen bewirkt werden kann. Hierbei scheidet sich das Paraffin in fester Form ab u. kann von dem Öl getrennt werden. (Holl. P. 14 653 vom 24/3. 1924, ausg. 15/5. 1926. Prior. 16/1. 1925.) OELKER.

**Harley A. Montgomery**, Highland Park, Michigan, V. St. A., *Schmiermittel*. Man behandelt ein emulgierbares Öl mit einer Fettsäure, um es wasserunlöslich zu machen, führt allmählich kleine Mengen W. unter beständigem Rühren in die Mischung ein u. verrührt die so erhaltene Fl. mit pulverförmigen, schmierend wirkenden Substanzen, wie z. B. Graphit, Lithopon, Glimmer etc. (A. P. 1 617 455 vom 30/8. 1924, ausg. 15/2. 1927.) OELKER.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

**W. Ssadikow**, *Über die Eigenschaften von Haut- und Sehnenkollagen und über ihr Verhalten gegenüber Fermenten.* (Vgl. S. 391.) Das Verh. von Kollagen gegen Fermente läßt sich folgendermaßen darstellen: 1. Trypsase, frei von Kollagenase, greift das Kollagen in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. nicht an, während es Fibrin zu Aminosäuren verdamt. 2. Peptase, frei von  $\alpha$ -Glutininase, löst das Kollagen in saurer Lsg. unter Bldg. von glutinierenden, peptonartigen Stoffen. 3. Papayotin löst Kollagen in neutraler Lsg. bei  $80^\circ$  zu Aminosäuren. 4. Kollagenase, frei von Trypsase, peptisiert Kollagen in alkal. Lsg. ohne Aminosäurebldg. 5.  $\alpha$ -Glutininase verwandelt Kollagen in saurer Lsg. in gallertartiges Glutin, das gegen Säurewrkg. u. weiteren Abbau durch  $\alpha$ -Glutininase resistent ist; es wird vermutet, daß diese Wrkg. eine kondensierende, ähnlich der bekannten, zur „Plasteinbldg.“ führenden ist. 6.  $\beta$ -Glutininase verwandelt das Kollagen in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. in Gallerte, welche gegen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - u. Glutininase wrkg. resistent ist. Den Glutinasen wird die Rolle zugeschrieben, die primären Prodd. der Hydratation des Kollagens vor weiteren hydrolyt. Umwandlungen zu schützen. Es gibt eine Reihe verschiedener natürlicher Kollagene, die sich durch verschiedene W.- u. Fermentresistenz unterscheiden. Es handelt sich um verschiedene biolog. Hydratationszustände. Auch durch chem. u. fermentative Vorbehandlung werden solche verschiedene Hydrokollagene erhalten. Es ist die Aufgabe der W.-Werkstatt, durch chem. u. fermentative Vorbehandlung das native Kollagen in einen solchen Hydratationszustand zu bringen, daß es einerseits die größte Adsorptionsfähigkeit u. andererseits die größte Resistenz entfaltet. (Collegium 1926. 512—18. Leningrad, Staatsinst. für angew. Chemie.)

GERNGROSS.

**Paul Pfeiffer**, *Die organischen Molekülverbindungen und ihre Bedeutung für das Verhalten der Proteine.* (Collegium 1926. 479—88. — C. 1927. I. 1777.) Gg.

**K. H. Gustavson**, *Die Aufnahme von sauren und basischen Farbstoffen durch kationisch und anionisch chromgegerbtes Hautpulver.* Vorläufige Mitt. Nach der Theorie, daß kation. Cr von den sauren Gruppen des Proteins, anod. Cr von den bas. Gruppen gebunden wird (GUSTAVSON, Journ. Amer. Leather Chemists. Assoc. 20. 382. 1925; 21. 22; C. 1926. I. 3640; II. 314) muß ein kation. Cr-gegerbtes Hautpulver beträchtlich weniger bas. Farbstoff aufnehmen als ein anion. gegeberbtes, während ein kation. gegeberbtes sich umgekehrt verhalten sollte. Tatsächlich zeigen die sauren Farbstoffe „Cyanol extra“ u. „Tartrazin“ größere Affinität zu einem mit kation.  $33\%$  bas. gealterter Cr-Sulfatbrühe gegeberbten Hautpulver als zu anion., mit Oxalato-Cr-gegeberbtem. Der bas. Farbstoff Methylenblau wird hingegen mehr vom anion. gegeberbten Hautpulver aufgenommen als vom kation. Diese Befunde entsprechen den Beobachtungen von GERNGROSS (Collegium 1920. 2; 1921. 169; C. 1920. II. 710; 1921. IV. 385), der gezeigt hat, daß Formaldehydhautpulver, dessen bas. Gruppen durch  $\text{CH}_2\text{O}$  blockiert sind, ein erhöhtes Adsorptionsvermögen für bas. u. ein vermindertes für saure Farbstoffe besitzt. Sulfito-Cr-gegeberbtes Hautpulver verhält sich jedoch anormal u. gliedert sich nicht in die Regel ein. (Collegium 1926. 437—41.) Gg.

**A. Gansser**, *Neue Erfahrungen über Häuteschäden und deren Bekämpfung.* Neue Mitteilungen über die Häuteschäden, vor allem die Dasselplage, ferner Rinderzecke, Haarbalgräude, Salzfleckenbldg., ferner Fleischerschnitte, Löcher, die beim Aufspannen der Häute auf dicke Pflöcke während des Trocknens entstehen, Brandmarken, Schädigungen durch Stacheldraht, Striegel u. Mastfalten. Neue Möglichkeiten der Bekämpfung dieser Fehler u. Aufstellung von Regeln für die Organisation ihrer systemat. Bekämpfung. (Collegium 1926. 495—504.)

GERNGROSS.