

Chemisches Zentralblatt.

1924 Band I.

Nr. 18.

30. April.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ch. M. van Deventer, *Max Speter über Lavoisier und Jean Rey*. Hinweis auf eine von SPETER in seinem Werkchen: LAVOISIER u. seine Vorläufer (1910) übersehene lobende Anerkennung REYS von Seiten LAVOISIERS. (Chem. Weekblad 21. 129—30.) GROSZFELD.

F. H. Loring, *Gibt es ein Element von der Ordnungszahl Null?* 1.—4. Mitteilung. Aus einem rein rechner. Schema der Edelgase könnte man schließen, daß auch ein Element von der Ordnungszahl Null existiert, welches akt. u. ohne positive Ladung sein muß. Diese Eigenschaften treffen für das Elektron zu, das man an den Anfang des period. Systems setzen kann. Daß dieser Platz von einem Atom, in welchem das Elektron sich mit dem positiven Kern vereinigt, eingenommen wird, ist nach J. J. THOMSON unwahrscheinlich. (Chem. News 126. 307 bis 308. 325—26. 371—72. 127. 225—26. 1923.) JOSEPHY.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, mono- und plurivariante Gleichgewichte*. XXV. *Komponenten und Komposanten*. (XXIV. vgl. S. 722.) Mit Hilfe der Komposanten werden die Gleichgewichte zwischen einer Fl. von veränderlicher Zus. u. 1 oder 2 festen Phasen von konstanter Zus. u. zwischen 2 Phasen von veränderlicher Zus. (Mischkristalle, Fl. oder Dampf) mathemat. behandelt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 33—40. Leiden.) SAHMEN.

James Rice, *Die Geschwindigkeitskonstante einer unimolekularen Reaktion*. (Vgl. S. 722.) Vf. entwickelt theoret. eine Formulierung der Geschwindigkeit eines monomolekularen Prozesses, hierbei weist er auf Grund statist. Betrachtungen u. eines näheren Eingehens auf die Energieverhältnisse in den Einzelmolekülen nach,

daß die Formel von DUSHMAN: $K = \gamma \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ in erster Annäherung die Geschwindigkeitskonstante einer Zersetzung vom Moll. der Eigenfrequenz ν richtig angibt. (Philos. Magazine 46. 312—20. 1923. Liverpool, Univ.) FRANKENBURGER.

A. M. McKeown, *Die Geschwindigkeit einer unimolekularen Reaktion*. Vf. bringt einen Überblick über die neueren theoret. Arbeiten über die monomolekulare Reaktionsgeschwindigkeit u. diskutiert eingehend den Ansatz von CHRISTIANSEN; er modifiziert denselben in einigen Punkten u. gelangt zu einer, im wesentlichen der Dushmanschen gleichenden Formulierung. Bei deren Ableitung verwendet er den Einsteinschen Ansatz für die Wechselwirkung zwischen Strahlung u. Materie. (Philos. Magazine 46. 321—27. 1923. Liverpool, Univ.) FRANKENBURGER.

George Scatchard, *Die Reaktionsgeschwindigkeit in konzentrierten Lösungen und der Mechanismus der Rohrzuckerinversion*. II. (I. vgl. Journ. Amer. Chem. Soc. 43. 2387; C. 1923. III. 483) Gegenüber MORGAN u. LEWIS (Journ. Chem. Soc. London 121. 1613; C. 1923. I. 188) verteidigt Vf. ausführlich seine in der 1. Mitt. (I. c.) gemachten Ausführungen. Er gibt eine mit Gleichungen belegte, auf kinet. Interpretation der Aktivität aufgebaute Definition der *Reaktionsgeschwindigkeit* wie auch Darlegungen zum Einfluß der Viscosität auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Nach der kinet. Theorie soll letzterer gleich Null sein, das bisherige Versuchsmaterial hat zur Entscheidung dieser Frage wenig Wert. Die von MORGAN u. LEWIS (I. c.) ausgeführte Hydrolyse des Rohrzuckers mit HCl gibt,

nach der Formel des Vfs. berechnet, eine Bestätigung der Ansicht, daß 6 Mol. W. mit jedem Mol. des Rohrzuckers reagieren. Die Übereinstimmung ist aber nicht so gut als mit H_2SO_4 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1580—92. 1923. Amherst [Mass.])

BEHRLE.

A. KIB und L. Demény, *Beiträge zur Kenntnis der trimolekularen Gasreaktionen I. Über den Mechanismus der Essigsäurebildung aus Aldehyd und Sauerstoff*. Unter Bezugnahme auf die Anschauungen von TRAUTZ (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 102. 81; C. 1918. I. 991), der das Bestehen von trimolekularen Gasreaktionen bestreitet u. annimmt, daß dieselben aus zwei bimolekularen Folgerk. aufgebaut sind, untersuchen Vf. in dieser Richtung die B. von *Essigsäure* aus *Acetaldehyd* u. Sauerstoff. Durch Ermittlung von k kann festgestellt werden, ob die Rk. trimolekular verläuft nach der Gleichung: $2CH_3CHO + O_2 = 2CH_3COOH$ oder ob sie sich aus zwei bimolekularen Teiltrkk., entsprechend der Ansicht von BODENSTEIN (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 68; C. 1922. III. 231) nach den Gleichungen: $CH_3CHO + O_2 = CH_3CHO \cdot O_2$; $CH_3CHO \cdot O_2 + CH_3CHO = 2CH_3COOH$, zusammensetzt. Die Anteile der reagierenden Stoffe nach bestimmten Zeiten, aus denen k berechnet wird, werden bestimmt durch Messung der Druckabnahme der zur Essigsäurebildung verbrauchten Mengen Aldehyd u. Sauerstoff. Die Apparatur ist im wesentlichen die bereits früher beschriebene (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 112; C. 1923. I. 1304). Die erhaltenen Werte von k lassen sich jedoch nicht mit einem einfachen trimolekularen Verlauf der Rk. in Einklang bringen, ebensowenig genügen sie den von BODENSTEIN aufgestellten Gleichungen. Infolge katalyt. Einflüsse (insbesondere der bei der Rk. entstandenen Essigsäure), die Vf. durch besondere Vers. studieren, verläuft der Prozeß in einer größeren Anzahl Parallelkk. über $CH_3CHO \cdot O_2$ als Vorstoff. Die Rk. bringt also infolge dieser Komplikation im Sinne der Trautzschen Anschauungen keinen Aufschluß. — Außer Essigsäure wirkt Wasserdampf katalysierend: er beschleunigt die B. des Autokatalysators (allerdings nur bei niedrigen Temp. bis 80°). Die Gefäßoberfläche beeinflußt die Rk. nicht: es ist also eine echte Gasrk. Ebenso üben die indifferenten Gase N_2 , u. CO_2 keine Wrkg. aus. Die Rk. ist lichtunempfindlich. Sie wird durch Sauerstoffüberschuß verlangsam. Die katalyt. Wrkg. der Essigsäure besteht darin, daß sie unter den zahlreichen möglichen Parallelkk. die echte Gasrk. zweiter Ordnung $CH_3 \cdot CHO + O_2 = CH_3CHO \cdot O_2$ beschleunigt, deren Geschwindigkeit bei 3 Temp. zwischen 60 u. 100° gemessen wurde. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 221—48. Leiden, Univ.)

KIELHÖFER.

James M. Eglin, *Die Viscositäts- und Reibungskoeffizienten des Kohlendioxyds auf Grund der Öltropfenmethode und das Bewegungsgesetz eines Öltropfens in Kohlendioxyd, Sauerstoff und Helium bei niedrigen Drucken*. Vf. bestimmt mittels der Öltropfenmethode den Viscositätskoeffizienten des CO_2 zu $1,478 \cdot 10^{-4}$ bei 23° u. 76 cm Druck, was gut mit dem von VAN DYK nach der Methode der konstanten Ablenkung gemessenen Wert $1,472 \cdot 10^{-4}$ übereinstimmt. Die Konstante A des modifizierten Stokeschen Gesetzes ergibt sich hierbei zu $0,815$. Vf. mißt ferner die Bewegung von Öltröpfchen in CO_2 , O_2 u. He bei geringen Drucken; diese Messungen werden bis zu Drucken von je $1,9$, 2 u. 10 mm u. bis zu Werten von 76 , 130 u. 71 für das Verhältnis der freien Weglänge zum Halbmesser des Öltropfens ausgedehnt. Es zeigt sich, daß der von KNUDSEN u. MILAKAN empir. ermittelte Korrekturfaktor für das Stokesche Gesetz in allen Fällen die Versuchsergebnisse richtig darstellt. Die von LENAED u. LANGEVIN gegebenen Formeln für die Bewegung großer Ionen sind ident. mit den für die Bewegung der Öltropfen empir. ermittelten Gesetzen, die Formel von WELLISCH ist aber auf Tröpfchen, deren Masse groß gegenüber der eines Mol. ist, nicht anwendbar. (Physical Review [2] 22. 161—70. 1923. Chicago, Univ.)

FRANKENBURGER.

Philippe Landrieu, *Doppelverbindungen und racemische und pseudoracemische Mischkristalle*. Nach einer geschichtlichen Einleitung über Doppelverb. u. isomorphe Mischkristalle, über Isosterie nach LANGMUIR, welch letzterer die sehr geringe Bildungswärme der Mischkristalle entspricht, entwickelt Vf. unter Heranziehung vieler Beispiele die Hypothese, daß ein asymm. C-Atom keinen Einfluß auf die B. von Doppelsalzen hat, u. daß daher die rac. u. pseudorac. Kombinationen nur ein Sonderfall der Mischkristalle sind. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1217—41. 1922.) JOSEPHY.

G. Bruni, *Über die Bildungswärme der festen Lösungen*. Vf. wendet sich gegen eine Veröffentlichung von LANDRIEU (vorst. Ref.), in der eine Reihe wichtiger Arbeiten übersehen sind u. die falsche Schlußfolgerung gezogen wird, daß die Bildungswärmen der Mischkristalle nahezu gleich Null sind. Vf. führt eine Reihe von Fällen an, bei denen die Bildungswärmen sehr beträchtlich negativ, die festen Legg. also endotherm. sind, welche Verhältnisse er ausführlich in einer Monographie: *Feste Lösungen u. Isomorphismus* (Leipzig 1908) behandelt hat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 696—97. 1923.) SIELISCH.

Ph. Landrieu, *Antwort auf vorstehende Abhandlung*. Vf. weist die Einwendungen von BRUNI (vorst. Ref.) zurück. Letzterer hat die Messungen bei gewöhnlicher Temp. ausgeführt, bei der die Krystalle instabil sind. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 697—99. 1923.) SIELISCH.

G. Bruni, *Über die Bildungswärme der festen Lösungen*. Erwiderung auf die Entgegnung von LANDRIEU (vorst. Ref.). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 907 bis 908. 1923.) SIELISCH.

G. Grube und W. Rüdell, *Über Doppelsalzbildung im festen Zustand in dem System Lithiumchlorid-Calciumchlorid*. LiCl (E. 612°) u. CaCl_2 (E. 774°) wurden in einem Porzellantiiegel im Heraeusofen geschmolzen. Der Tiegel wurde, um gute Wärmeisolation zu erzielen, in einen weiteren Tiegel gesetzt u. mit einer Glimmerscheibe u. Asbestpappe, durch die Thermosteament u. Rührer geführt wurden, bedeckt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit wurde mittels eines Widerstandes in weiten Grenzen variiert. LiCl u. CaCl_2 mischen sich im geschmolzenen Zustande in allen Verhältnissen. Die Schmelzkurve hat bei 496° u. 38 Mol-% CaCl_2 einen eutekt. Punkt. Aus den Schmelzen kristallisieren nicht die reinen Komponenten, sondern Mischkristalle beider. Bei 441° geht in den völlig erstarrten Schmelzen die reversible Rk. $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2$ vor sich, was sich durch einen Haltepunkt auf den Abkühlungskurven kennzeichnet. Beim Abkühlen unter 441° verläuft die Rk. von links nach rechts beim Erhitzen von rechts nach links. Die B. des Doppelsalzes ist also mit Wärmeentw. verbunden, u. zwar beginnt die Rk. schon bei 170° mit lebhafter Wärmetönung. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 133. 375—88. Stuttgart, Techn. Hochschule.) JOSEPHY.

F. Zambonini, *Über die Mischkristalle, welche die Verbindungen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis mit jenen der seltenen Erden bilden*. Vf. erhält weitgehend Mischkristalle teils aus wss. Legg., teils aus Schmelzen. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. CeCl_3 in W. geben Mischkristalle von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit bis zu 2,19% CeCl_3 — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Krystalle von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit bis zu 2,2% $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{X}(\text{NO}_3)_3$ geben $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ mit höchstens 0,86% $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — PbSO_4 u. BaSO_4 mit $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3$ aus w. konz. H_2SO_4 zeigen keine Mischbarkeit. Nach der therm. Analyse ergaben $\text{PbMoO}_4 \cdot \text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ Mischkristalle mit 0 bis 77—78% $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Von $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ konnten Mischkristalle mit Ca- u. Sr-Molybdat beim Schmelzen mit NaCl erhalten werden. Vollständige Mischbarkeit: PbMoO_4 mit $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Di}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ u. bei $\text{PbWO}_4 \cdot \text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$. Sehr geringe Mischbarkeit nach dieser Methode zeigte $\text{PbMoO}_4 \cdot \text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$, während sich in geschmolzenen NaCl in einem Fall Mischkristalle mit

13,6%, $Y_2(MoO_4)_3$ bildeten. — $CaMoO_4 \cdot Di_2(MoO_4)_3$ Krystalle mit im Mittel 38,8%, $Di_2(MoO_4)_3$. — $Ca(MoO_4) \cdot La_2(MoO_4)_3$ Krystalle mit ca. 58% $La_2(MoO_4)_3$. — $Ca(MoO_4) \cdot Y_2(MoO_4)_3$ Krystalle mit 4,7% $Y_2(MoO_4)_3$. — $CaMoO_4 \cdot Ce_2(MoO_4)_3 \cdot Y_2(MoO_4)_3$ Mischkrystalle mit 24,7% $Y_2(MoO_4)_3$ u. 21% $Ce_2(MoO_4)_3$. — $SrMoO_4 \cdot La_2(MoO_4)_3$ Mischkrystalle mit 37,5% $La_2(MoO_4)_3$. — $BaMoO_4 \cdot La_2(MoO_4)_3$ Krystalle mit 13,1% $Ba(MoO_4)_3$. — Aus geschmolzenen Mischungen von $Ce_2(WO_4)_3$, $CaCl_2$ u. Na_2WO_4 wurden Mischkrystalle von 10,3% $Ce_2(WO_4)_3$ erhalten. Durch Schmelzen u. langsames Krystallisierenlassen erhielt Vf. aus $Pb_3(PO_4)_2 \cdot CePO_4$ Mischkrystalle vom Typ $Pb_3(PO_4)_2$ mit 3% $CePO_4$. Aus $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2 \cdot RPO_4$ ($R = Ce; Di; Y$) wurden Chlorapatite mit 13% $CePO_4$ bzw. 3% $DiPO_4$ bzw. 6% YPO_4 u. außerdem beim Di noch Chlorapodiosit mit 9% $DiPO_4$. Für die erhaltenen Verbb. werden soweit möglich die kristallograph. Konstanten aufgestellt u. mit denen der natürlichen verglichen. (Ztschr. f. Krystallogr. 58. 226—92. 1923. Turin, Univ.) ENSZLIN.

Robert N. Pease, *Die katalytische Vereinigung von Äthylen und Wasserstoff in Gegenwart metallischen Kupfers. II. Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei 150, 200 und 250°.* (I. vgl. S. 5.) Die Rk.-Geschwindigkeit von Gemischen von C_2H_4 u. H_2 (im Verhältnis 1:1; 1:2; 2:1) in Ggw. von metall. Cu wurden in der gleichen Weise wie im ersten Teil der Arbeit bei 150, 200 u. 250° gemessen. Im Gegensatz zu der früheren Unters. bei 0° ist die Rk. bei höheren Temp. nahezu bimolekular, was wahrscheinlich dadurch bedingt wird, daß die reagierenden Gase in nicht mehr meßbarer Menge vom Katalysator adsorbiert werden. Die Geschwindigkeit ist bei einem Überschuß von H_2 etwas größer, was Vf. auf eine teilweise Lsg. von H_2 in Cu zurückzuführen glaubt. Der Temp.-Koeffizient ist zwischen 150 u. 200° 1,31, zwischen 200 u. 250° 1,15. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2235—42. 1923. Virginia, Princeton Univ.) JOSEPHY.

B. Foresti, *Untersuchungen über Katalyse mittels feinverteilter Metalle. II. Thermische Wirkung der Hydrierung des Äthylens an der Oberfläche von feinverteiltem Nickel.* (I. vgl. Gazz. chim. ital. 53. 487; C. 1923. III. 1339.) Die bisherigen Theorien über die starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temp. werden diskutiert. Weder die einfache thermodynam., noch die kinet. Erklärung genügt. Die neueren Anschauungen führen zu einem Parallelismus zwischen Katalysatorwrkg. u. Wrkg. einer Temp.-Steigerung. Ein Katalysator kann die Dichtigkeit der zur Aktivierung der Molekeln notwendigen Strahlung vermehren oder den Wert des krit. Energieinkrements herabdrücken oder die Molekeln auf Kosten der eigenen Energie aktivieren (LEWIS-BALY). Bei gewöhnlicher Temp. ist die Dissoziation eines Gases wie H_2 in die Atome durch die Wrkg. eines Katalysators wie Ni angesichts der therm. Daten höchst unwahrscheinlich. Der Übergang $H_2 \rightarrow 2H$ würde ohne Ni fast 100 000 cal., mit Ni als Katalysator nur etwa den zehnten Teil verbrauchen! Die Hypothese, daß Wasserstoff u. Äthylen an fein verteiltem Nickel zu Äthan zusammen-treten infolge der Kondensation an der Oberfläche des Katalysators, ist immer noch die wahrscheinlichste. Die Hydrierungswärme berechnet sich aus den 3 Verbrennungswärmen zu + 35 000 cal. Diese Zahl setzt sich zusammen aus den Absorptionswärmen von $H_2 + C_2H_4$ minus der von $C_2H_6 +$ der „Umlagerungswärme“ der an der Oberfläche des Ni gebildeten Komplexverb. $H_2 \cdots Ni_m \cdots C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 \cdots Ni_{m-n} + Ni_n$. Für H_2 hat Vf. die Absorptionswärme zu 11 430 cal. bestimmt, er findet nunmehr für die Absorptionswärme von Äthylen an feinverteiltem Nickel (bei 0°) 5846, für diejenige von Äthan 5005 cal., so daß für die Umlagerungswärme $35 000 - 12 272 = 22 728$ cal. resultiert. Würden sämtliche in Rk. tretende Gasmolekeln ohne Dissoziation oder sonstige tiefgehende Veränderung vom Katalysator aufgenommen u. würden die Absorptionswärmen zur Hälfte vom Gas, zur Hälfte vom Metall aufgebracht werden, so wäre die Wärme, die ein Mol. $H_2 + 1$ Mol. C_2H_4 abgeben, um am Ni ein Mol. C_2H_6 zu liefern, $35 000 - 12 272/2 =$

28864 cal. — Balys Theorie, daß der Katalysator die Energie hergibt, um das absorbierte Gas in eine weniger kondensierte, akt. Form zu verwandeln, müßte man durch Best. der Energieänderung des Ni beweisen. Aber auch ohne das sprechen verschiedene Argumente dagegen. Wahrscheinlich verringert der Katalysator nicht das krit. Energieinkrement der totalen, direkten Rk., sondern ermöglicht nur Zwischenrkk., für die das Inkrement kleiner ist. — Daß die Aktivierungswärmen zweier reagierender Substanzen dieselben sind, wenn das Additionsprod. direkt oder unter B. einer Zwischensubstanz entsteht, findet Vf. wenig wahrscheinlich.

Experimenteller Teil. Das aus A. + sirupöser Phosphorsäure hergestellte C_2H_4 enthielt ca. 3% N_2 , die vom Ni nicht absorbiert werden, das aus $C_2H_4 + H_2$ hergestellte C_2H_6 ca. 5% N_2 . Stets werden 8,54 g Ni angewendet, die im Eiscalorimeter evakuiert waren. Das in 15 Min. absorbierte Gasvol. wird gemessen (7,3 bis 7,9 ccm C_2H_4 bzw. 5,9—7,0 ccm C_2H_6); die pro Mol. entwickelten Wärmemengen schwanken für C_2H_4 zwischen 5030 u. 6656, für C_2H_6 zwischen 4773 u. 5283 cal. Vf. betrachtet die Resultate (5845, 6 cal. pro Mol. C_2H_4 u. 5004, 7 cal. pro Mol. C_2H_6) als reine Absorptions- bzw. Kondensationswärmen; eine Diffusion der Gase in das Metall ist während der Versuchsdauer von 15 Min. zu vernachlässigen. (Gazz. chim. ital. 54. 132—46. Parma, Univ.) W. A. ROTH.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

G. E. M. Jauncey, *Die Streuung der X-Strahlen und das Bragg'sche Gesetz.* (Vgl. S. 732. 1150.) Vf. untersucht die Frage, ob die kleinen Abweichungen vom Bragg'schen Gesetz bei der Interferenz der Röntgenstrahlen durch die von COMPTON (S. 395) gefundene u. theoret. begründete Änderung der Wellenlänge bei der Streuung von Röntgenstrahlen zu erklären sind. Die mathemat. Ableitung des Vfs. ergibt, daß dies nicht der Fall ist, u. daß die Abweichung vom Bragg'schen Gesetz durch die Brechung der Röntgenstrahlen im Krystall im Sinne der klass. elektromagnet. Theorie erklärt werden kann. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 57—60. St. Louis, Washington Univ.) BECKER.

Bergen Davis und Robert von Nardroff, *Brechung von X-Strahlen im Pyrit.* (Vgl. DAVIS u. TERRILL, Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 357; C. 1923. I. 497.) Vf. messen den Brechungsexponenten δ der K-Mo-Strahlung in Pyrit, in dem sie das Primärbündel von einer bestimmten Netzebene reflektieren lassen, welche unter einem bekannten Winkel zu der gut polierten Krystalloberfläche liegt. Aus der Abweichung der höheren Reflexionsordnungen von dem Bragg'schen Gesetz ergibt sich das experimentell gemessene δ in guter Übereinstimmung mit dem aus der Lorentz'schen Dispersionsformel berechneten Wert in der Größenordnung 10^{-6} . (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 60—63. Columbia Univ.) BECKER.

Robert S. Mulliken, *Isotopeneffekt in den Bandenspektren von Bormonoxyd und Siliciumnitrid.* Frühere Verss. von JEVONS (Proc. Royal Soc. London Serie A. 89. 187. 91. 120; C. 1913. II. 1200; 1915. I. 471) hatten ergeben, durch die Spektren, welche von SiN u. wahrscheinlich von einer Verb. BO herrühren, aus zwei übereinandergelagerten Bandenspektren bestehen. Vf. deutet diese Erscheinung, daß jedes Isotope dieser Verb. sein eigenes Spektrum erzeugt u. daß die übereinandergelagerten Spektren herrühren von $B^{10}O$ u. $B^{11}O$, bzw. $Si^{28}N$, $Si^{29}N$ u. $Si^{30}N$. Das Intensitätsverhältnis der einzelnen Spektren entspricht dem Mengenverhältnis der einzelnen Isotopen zueinander. Es kann somit die Analyse der Bandenspektren eine Ergänzung zur Kanalstrahlenanalyse bilden. (Nature 113. 423—24. Cambridge, Harvard Univ.) BECKER.

L. Citron, *Über das Verhalten des Viellinienspektrums des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen.* Die Mehrzahl der Linien des H-Spektrums wird durch die

Temp. der fl. Luft nicht verändert. Die übrigen ordnet Vf. in 4 Gruppen, je nach der Änderung ihrer Intensität, wobei alle Werte von -65% bis $+140\%$ vorkommen. Es gelang Vf. nicht, mit Hilfe dieser Ergebnisse Liniengruppen aus dem Viellinienspektrum auszusondern, deren einzelne Schwingungszahlen einen systemat. Zusammenhang zeigen. (Ann. der Physik [4] 73. 470—76. München, Univ.) ULM.

E. v. Angerer und G. Joos, *Der Normalzustand des Eisenatoms*. Ausgehend von einer noch nicht veröffentlichten Arbeit von LAPORTE über die Einordnung der Linien des Fe-Spektrums in Multipletts, stellen Vff. mit einer besonderen Versuchsanordnung fest, daß die Vermutung von LAPORTE, daß dem Grundzustand des Fe-Atoms ein d -Term entspricht, zutrifft. Dementsprechend beschreibt das lockerste Elektron des Fe eine 3_s - (nicht eine 4_s -) Bahn, die Magnetenzahl (nach SOMMERFELD) für Fe ist 6, die Anregungsspannung beträgt 3,19 V u. die Ionisierungsspannung $5,7 \pm 0,1$ Volt. (Naturwissenschaften 12. 140—141. München, Techn. Hochschule.) BEHRLE.

B. Ladenburg, *Der Normalzustand der Atome mit unvollständigen Untergruppen*. Zu den Ergebnissen von ANGERER u. JOOS (vorst. Ref.) bemerkt Vf., daß diese mit der Theorie von BOHR bzw. COSTER übereinstimmen. (Naturwissenschaften 12. 248. Breslau.) BEHRLE.

Lord Rayleigh, *Studien über irisierende Farben und die sie verursachende Struktur*. III. *Die Farben des Labradorfeldspats*. (II. vgl. Proc. Royal Soc. London [Serie A] 102. 674; C. 1923. I. 1553.) Vf. untersucht den Labradorit vor allem auf die spiegelähnliche u. die diffuse Reflexion hin. Erstere entsteht an den parallel zu einer kristallograph. Ebene liegenden tafelförmigen Einschlüssen; es handelt sich hier nach Ansicht des Vfs. um Farben dünner Blättchen. Diese Reflexion hat jedoch nichts zu tun mit dem bemerkenswerten Farbenphänomen des Labradorits. Dieses entsteht vielmehr als diffuse Reflexion in einer Ebene, die ungefähr 15° von der sog. M -Ebene entfernt ist. Es werden Mikroaufnahmen von der Struktur, welche die spiegelähnliche u. die diffus gefärbten Reflexionen verursachen, gegeben. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 103. 34—45. 1923.) KRI.

Lord Rayleigh, *Studien über irisierende Farben und die sie verursachende Struktur*. IV. *Irisierende Käfer*. (III. vgl. vorst. Ref.) Verschiedene irisierende Käfer mit metallglänzenden Farben zeigen im Spektrum des reflektierten Lichtes Bandensysteme. Zwei derartige Spektren werden abgebildet. Das erste, von *Pelidnota sumptuosa*, weist ein zentrales Maximum auf, das an beiden Seiten von untergeordneten Maximis begleitet wird, genau in der Anordnung, wie sie ein Satz dünner Platten von ziemlich gleichmäßigem Abstand erfordern würde. Die Zahl der Platten muß in diesem Fall 34 betragen. Das zweite Spektrum rührt von dem goldglänzenden *Callodus parvulus* her. Die Banden werden auf die Überlagerung zweier Serien von reflektierenden Platten zurückgeführt, der Abstand der Serien beträgt ca. 8μ . Eine Erklärung durch Oberflächenreflexion macht eine Reihe von sehr unwahrscheinlichen Spezialannahmen notwendig. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 103. 233—39. 1923.) HERTER.

J. Cabannes und J. Granier, *Neue Experimentaluntersuchungen über die Diffusion des Lichtes durch durchsichtige Gase. Polarisation des seitlich zerstreuten Lichtes*. Die Unstimmigkeit der Ergebnisse von CABANNES (Ann. de Physique 17. 5; C. 1921. III. 1313) u. von RAYLEIGH (Proc. Royal Soc. London, Serie A 97. 435. 98. 57; C. 1921. I. 352. 394) veranlaßte neue Messungen der Größe $\rho = i/I$, worin i die Intensität der in der Richtung des einfallenden Strahls schwingenden Komponente des seitlich zerstreuten Lichtes, I die Intensität der senkrecht zum erregenden u. sekundären Strahl schwingenden Komponente. Die wichtigsten Fehlerquellen: der Staub im Gas u. B. von nebelhaften Diffusionszentren unter Einw. des Lichtes wurden ausgeschaltet durch Reinigung des Gases u. durch Ver-

kürzung der Exposition. Das kreuzförmige Rohr, welches als Gasbehälter diente, faßte 300 ccm, der Grund war schwarz lackiert. Es wurde das Sonnenlicht benutzt, das von polarisiertem Anteil vorerst gereinigt war. Die Intensitäten i u. I wurden durch Drehung eines eingeschalteten Nikols gleich gemacht (Beobachtung mit dem Auge u. photometr.); der Drehungswinkel ist ein Maß der Größe ρ . Mit Genauigkeit von 2% sind ρ von CO_2 (0,098) u. N_2O (0,122) gemessen; in folgenden Werten sind die dritten Dezimalen unsicher: O_2 0,0645, *Luft* 0,041, N_2 0,0375, NO 0,026, CO 0,017, H_2 0,022. Die Werte liegen zwischen denen von früheren Beobachter (l. c.). (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 429—50. 1923. Montpellier, Fac. des sciences.)

BIKERMAN.

V. Posejpal, *Änderung der spezifischen Refraktion von Gasen mit dem Druck unterhalb einer Atmosphäre.* (Vgl. Journ. de Physique et le Radium [6] 2. 451; C. 1922. I. 170.) Die l. c. begonnenen Unterss. wurden von Safranek fortgesetzt. In der Formel $n - 1 = Kp(1 + \beta p)$ haben die Konstanten K u. β folgende Werte: O_2 $0,33925 \pm 0,00013 \cdot 10^{-6}$; $527 \pm 47 \cdot 10^{-8}$ zwischen 0 u. 760 mm; β nimmt mit steigendem p ab, so daß βp beinahe konstant bleibt. — H_2 . $K \cdot 10^6 = 0,17436 \pm 0,00017$, $\beta \cdot 10^8 = -292 \pm 74$ zwischen 0 u. 760 mm. Die Werte gelten für $\lambda = 5462,3 \text{ \AA.}$ u. 16° . Eine qualitative Erklärung der Druckabhängigkeit der Refraktion kann bei Betrachtung der Bohrschen Zustände gegeben werden. (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 451—60. 1923.)

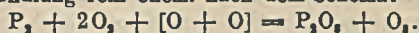
BIKERMAN.

K. B. Ramanathan, *Die Molekularstreuung des Lichtes in Benzoldampf und in flüssigem Benzol.* (Vgl. auch S. 537.) Vf. bestimmt die Intensität des im rechten Winkel von dampfförmigem u. fl. Bzl. abgebeugten Sonnenlichtes von $35\text{--}283^\circ$ durch Vergleich mit dem durch fl. Ä. bei 35° abgebeugten mittels photometr. Messungen durch Reflexionsprismen u. Sektorenscheiben. Die relative Intensität steigt mit der Temp. beschleunigt an u. zwar für die Fl. von 3,2 bei 35° auf 102 bei 283° u. für den gesätt. Dampf von 0,95 bei 182° auf 11,9 bei 267° . Mittels Messungen mit einem Doppelbildprisma u. einem Nicol wird die Unvollständigkeit der Polarisation des abgebeugten Lichtes nachgewiesen: Das Verhältnis der schwächeren zur stärkeren Komponente nimmt bei Steigerung der Temp. von 35° auf 280° von 7,2 auf 0,9% für den Dampf u. von 43 auf 2,8% für die Fl. ab. Diese Unvollständigkeit der Polarisation wird gemäß den Theorien von RAYLEIGH, BORN u. a. auf die Anisotropie der Moll. zurückgeführt. Die von RAMAN erweiterte Theorie führt für Fll. zu dem Ausdruck $sr/\rho(1+r)$ konst., worin $s =$ Intensität, $\rho = D$. ist. Diese Gleichung gibt befriedigend die beobachteten Werte für den Bzl.-Dampf u. das fl. Bzl. wieder. Vf. diskutiert weiterhin die Bedeutung der Temp.-Abhängigkeit von S für die einschlägigen Theorien von RAYLEIGH u. EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI. (Physical Review [2] 21. 564—72. 1923. Calcutta.) FKBR.

Friedrich Bürki, *Über die Rotationsdispersion des Quarzes.* Vf. versucht seine neue Formel (vgl. S. 1745) für einen größeren Spektralbereich anzuwenden. Ein Vergleich der nach seiner Formel berechneten Resultate mit denjenigen nach DRUDE für die Dispersion des Quarzes fällt sehr befriedigend aus. Die Meßdaten sind in Tabellen zusammengestellt. (Helv. chim. Acta 7. 328—30. Basel, Univ.) JUSTH.

A. Petrikaln, *Über die Chemiluminescenz und die Energieumwandlungen bei der Oxidation des Phosphors.* Es wurde das Luminescenzspektrum des P in einem Luftstrom photograph. aufgenommen. Ein Vers. mit einem Quarzspektrograph, einem 0,1 mm breiten Spalt u. 100 Stdn. Exposition ergab 5 breite Banden, deren Schwerpunkte bei ca. 3270, 2600, 2530, 2460 u. 2390 \AA. liegen; sie bedecken vollständig die in einer früheren Unters. (vgl. CENTNERSZWER u. PETRIKALN, Ztschr. f. physik. Ch. 80. 235; C. 1912. II. 580) gefundenen schmalen Banden. Das Spektrum von P_2O_5 stimmt mit den hier u. l. c. beschriebenen Spektren überein. — Aus thermochem. Angaben wird berechnet, daß das der Rk. $P_2O_5 \rightarrow P_2O_3$ nach

der Formel $Q = h\nu$ entsprechende Licht kaum O_3 zu ionisieren vermag. Das der Rk. $P \rightarrow P_2O_3$ entsprechende Licht kann keine O_3 -Bildung bewirken; O_3 entsteht also bei dieser Umwandlung rein chem. nach dem Schema:



(Ztschr. f. Physik 22. 119—26. Riga, Univ.)

BIKBERMAN.

A. Elektrochemie. Thermochemie.

Samuel Glasstone, *Elektrolyse mit intermittierendem Strom*. Teil III. *Die Messung der Überspannung*. (II. vgl. S. 622.) Pb-Elektroden von 1 u. 7,5 qcm freier Oberfläche wurden wie früher A) als Anode, B) als Kathode in n. NaOH, C) als Anode, D) als Kathode in n. H_2SO_4 bei 20° untersucht unter Anwendung der Schaltungen Ia) u. IIc) (l. c.). In zwei Serien gab der Kommutator 3600 bezw. 1800 Wechsel pro Min., das Potential wurde 0,002 u. 0,006 bezw. 0,004 u. 0,012 Sek. nach Unterbrechung des Stromes abgelesen. Die Überspannung fällt bei Ia) schneller ab als bei IIc), die nach der Unterbrechung abgelesenen Potentiale sind also im ersten Fall niedriger. Man kann das dadurch erklären, daß bei IIc) nach dem Öffnen des Polarisationsstromes noch ein schwacher Strom durch das System fließt, u. daß außerdem bei der plötzlichen Unterbrechung bei Ia) das elektromotor. wirksame Material sehr schnell aus der Umgebung der Elektrode entfernt wird. Bei Extrapolation auf die Zeit 0, d. h. den Moment der Unterbrechung geben beide Schaltungen identische Ergebnisse. Bei niedrigen Stromdichten stimmen sie mit den nach der direkten Methode erhaltenen überein, versagen aber bei allzu kleiner Stromdichte, da dann die Elektrode nicht genügend schnell ihr Endpotential erreicht. In den übrigen Fällen dürfte die Kommutatormethode wohl genauer sein als die direkte, da sie im Gegensatz zu dieser von der Größe der Elektrode unabhängig ist. Die Verss. bei niedriger Stromdichte machen die Existenz eines „Übergangswiderstandes“ (vgl. NEWBERRY, Trans. Faraday Soc. 15. 126; C. 1920. III. 365) sehr zweifelhaft. Bei Stromdichten von über 0,01 Amp. gibt die direkte Methode höhere Resultate als die Kommutatormethode, was auf den Widerstand des Systems Metall-Gas-Elektrolyt, das sich an der Oberfläche bildet, zurückgeführt wird; dieser Widerstand übersteigt nie 4 Ω pro qcm, ist aber oft erheblich geringer. Einige Verss. bei anderen Temp. u. mit veränderten Konz. stützen die Annahme eines derartigen Widerstandes. — Mit Elektroden aus Hg, Cu, Fe, Ni u. Ni-Fe-Legierungen wurden analoge Resultate erhalten. (Journ. Chem. Soc. London 125. 250—260. Exeter, Univ.)

HERTER.

Henry Julius Salomon Sand und Edward Joseph Weeks, *Die Abhängigkeit der Polarisationsüberspannung von der Hydroxyl- und Wasserstoffionenkonzentration*. Teil I. *Polarisationsüberspannung einer Antimonkathode in wäßrig-alkalischer Lösung*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 2896; C. 1924. I. 539.) In einer früheren Arbeit (SAND, WEEKS und WORRELL, Journ. Chem. Soc. London 123. 456; C. 1923. III. 524) war gezeigt worden, daß bei einer über der „krit.“ Stromdichte liegenden Stromdichte u. genügender Kommutationsgeschwindigkeit die Kommutatormethode einheitliche Werte für die Überspannung liefert. Vf. empfehlen für sie den Namen „charakterist.“ Polarisationsüberspannung. Sie wurde an einer Sb-Kathode in NaOH, Na_2S , NH_4OH , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , $NaHCO_3$ u. KCl verschiedener Konz. bei 20° u. 70° gemessen. Als Vergleichssystem diente die H_2 -Elektrode im selben Elektrolyten bei Zimmertemp., manchmal auch eine gegen die H_2 -Elektrode gemachte gesätt. HgCl-Elektrode. Die Überspannung ω wurde dann sehr genau durch die Formel ausgedrückt: $\omega = a - 2h$, worin h die Potentialdifferenz zwischen der gesätt. HgCl- u. der H_2 -Elektrode u. a eine nur von der Temp. abhängige Konstante ist. Bezeichnet man die Aktivität von atomarem H, der mit der Elektrode in thermodynam. Gleichgewicht sich befindet — z. B. des im Elektrolyten direkt an

der Elektrode gel. —, mit C_n so läßt sich ableiten $C_n[\text{OH}']^n = e \frac{a-2A-D}{B} = \text{const.}$, wobei $A = C_n$ für $[\text{OH}'] = 1$, $B = RT/F$ u. D eine Konstante ist. Zur Erklärung der Gleichungen werden folgende Hypothesen gemacht: 1. In der Lsg. bildet sich mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit ein Ion $\text{H}(\text{OH})_n''$, das eine begrenzte Löslichkeit besitzt u. sich bei deren Überschreitung fl. oder fest abscheidet. Es ist jedoch sehr instabil u. zers. sich nach der Abscheidung schnell explosionsartig. 2. Die Überspannung ist bestimmt durch die Konz. des in der Elektrode gel. bzw. an ihr adsorbierten H_2 . 3. Dieser befindet sich in thermodynam. Gleichgewicht mit dem im Elektrolyten unmittelbar hinter der Metall u. Lsg. trennenden Doppelschicht gel. H_2 . Daraus folgt dann 4., daß H' an der Elektrode, innerhalb der Doppelschicht u. direkt dahinter entladen wird, d. h. freie Elektronen gehen von der Elektrode durch die Doppelschicht in die Lsg., solange der Strom geschlossen ist. (Journ. Chem. Soc. London 125. 160–168. Sir John Cass Techn. Inst.)

HERTER.

P. Debye und E. Hückel, *Bemerkungen zu einem Satze über die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit suspendierter Teilchen*. Es wird eine Ableitung für die bekannte Formel $V = CDX\psi/\eta$ ($D =$ die DE. des Mediums, $X =$ die elektr. Feldstärke, $\psi =$ die Potentialdifferenz an der Grenze Teilchen-Medium, $\eta =$ die Zähigkeit) gegeben, worin aber C von der Form des Teilchens abhängt. Für kugelförmige Teilchen ist $C = 1/6\pi$, für einen Zylinder $C = 1/4\pi$. (Physikal. Ztschr. 25. 49–52. Zürich.)

BIKERMAN.

R. Lucas, *Über die Pyroelektrizität von zwei Campherderivaten*. *p*-Methylaminobenzyliden-3-campher zeigt bei Erwärmung auf 100° im Strom von Rauchgasen pyroelektr. Eigenschaften; die Polarisationsachse steht senkrecht auf der größten Achse der nadelförmigen Krystalle. *Dibenzyl-3,3-campher* besitzt dieselben Eigenschaften in schwächerem Maße. (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 491–92. 1923. Paris, Ecole de Phys. et chimie.)

BIKERMAN.

W. Manchot und E. Bauer, *Über das Ozon in den Flammen*. Mit Hilfe der Ag-Rk. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3948; C. 1909. II. 1621) wurden die Stellen der Flamme, in denen O_3 auftritt, ermittelt u. deren Temp. auf opt. u. thermoelektr. Wege gemessen. Die niedrigste Temp. eines O_3 -haltigen Flammenteils ist 900° , die der Flamme selbst etwa 1340° . Langgestreckte Flammen enthalten mehr O_3 , als breite oder flackernde. O_3 wurde in der Flamme von H_2 , CO , Leuchtgas, C_2H_4 , C_2H_2 u. Cyan gefunden. Seine Entstehung ist also von der Natur der brennenden Gase unabhängig, hängt also mit den chem. Rkk. der Verbrennung nicht direkt zusammen. Der O_3 -Gehalt einer Wasserstoff- oder Knallgasflamme beträgt etwa $0,1\%$, der eines C_2H_2 -Gebläses ca. 1% oder noch mehr. Nach dem NERNSTschen Wärmetheorem entstehen bei 3000° nur etwa $1/10000\%$ O_3 auf therm. Wege. Das Vorhandensein des O_3 in der Flamme kann also nicht auf therm. B. zurückgeführt werden. O_3 entsteht auch nicht bei Verbrennung von O_2 bis auf 1600° , was durch Durchleiten von trockenem u. feuchtem O_2 durch ein bis zum Weichwerden erhitztes Quarzrohr experimentell bestätigt wurde. Ferner wurde einer Flamme O_3 zugeführt, die Ag-Rk. war jedoch nicht kräftiger als ohne O_3 -Zufuhr. Um die Flamme herum war auch kein O_3 -Geruch wahrnehmbar. O_3 wird also in der Flamme zerstört, u. zwar ist die Zers. bei 300° schon vollständig. Das an den Rändern u. an der Spitze der Flamme auftretende O_3 wird wegen des starken Temp.-Gefälles beim Herausdiffundieren in die äußere Luft zerstört. Die Hypothese von WARTENBERG u. SIEG (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2192; C. 1921. I. 278), daß O_3 durch Zers. von intermediär gebildetem H_2O_2 entsteht, wird hier nicht bestätigt gefunden, da die O_3 -Rk. in einer sorgfältig getrockneten CO -Flamme durchaus nicht schwächer war als in einer feuchten. Aus den Verss.

der Vf. ergab sich ferner, daß auch ganz trockenes CO brennbar, wenn auch schwerer zu entzünden ist als feuchtes. Es ist äußerst empfindlich gegen Druckschwankungen. Statt durch Waschflaschen leitet man die Gase durch mit H_2SO_4 beschickte Kugeln, welche als Druckregulatoren wirken, bläst vorsichtig O_2 durch u. entzündet mit einem kräftigen Induktionsfunken. Der Annahme, daß sich O_2 in der Flamme durch Elektronenwrg. bildet, scheint bisher nichts zu widersprechen. Die Einw. von O_2 auf Ag ist bis über 700° zu erkennen, von 650° an treten Spratzerscheinungen auf. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 133. 341—60. München, Techn. Hochschule.) JOSEPHY.

Paul F. Gaehr, *Zur spezifischen Wärme von Wolfram*. Vf. führt 6 Fehlerquellen an, die zu berücksichtigen sind, falls die Methode von SMITH u. BIGLER (Physical Review [2] 20. 268 [1922]) zur Best. der spezif. Wärme von W zu genauem u. zuverlässigen Resultaten führen soll. (Physical Review [2] 20. 375—76. 1922.) K. W.

L. G. Bagster, *Die Verdampfungsgeschwindigkeit einiger Lösungen*. Die mit einem Spezialapp. gemachten Verss. gaben relative Zahlen für die pro Stde. u. pro Grad Temp.-Differenz verdampften Wassermengen aus Lsgg. von Zucker, Glycerin, $NaNO_3$ u. Na_2SO_4 verschiedener Konz. Die Temp. der Lsg. wurde durch Erniedrigung des Druckes auf 80° konst. gehalten, der Heizdampf hatte 105° . In erster Linie ist der Wassergehalt in Volumprozent maßgebend, nicht die Molekularkonz.; ferner die Viscosität u. die D., die beide die Diffusion an die Erhitzerfläche beeinträchtigen, schließlich aber auch größere Oberflächenspannung, die die Verdampfung erleichtert. Die verschiedenen Einflüsse, die Vf. als Kurven in ihrer Abhängigkeit von der Konz. einträgt, überlagern sich u. führen zu annähernd geradlinigen Kurven für die Verdampfungsgeschwindigkeit als Funktion der Konz. Die Kurven werden im Einzelnen interpretiert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 61 bis 65. Brisbane, Univ. of Queensland.) DANNEEL.

B. Anorganische Chemie.

Julius Meyer und Josef Marek, *Zur Kenntnis des dreiwertigen Mangans*. V. (IV. vgl. S. 1495.) Vf. untersuchen die Verb. von 3 wertigem Mn mit Phosphorsäure. Die violette Lsg. der *Diphosphatomangansäure*, $H_2[Mn(PO_4)_2]$, aus $Mn(OH)_2$ u. H_3PO_4 , ist um so unbeständiger, je verdünnter die angewandte H_3PO_4 ist. Der Zerfall von $Mn(OH)_2$ in MnO_2 u. Manganosalz ist also von der $[H^+]$ abhängig. Auch aus den konz. Lsgg. konnte kein festes Prod. isoliert werden. Beim Erwärmen scheidet sich ein grünlichgrauer, in W. unl. Nd. ab, dem die Formel $MnPO_4 \cdot H_2O$ (im Abegg'schen Handbuch d. anorgan. Chemie 4. II. 809 mit $2H_2O$) zukommt. $K_4[Mn(CN)_6]$ löst sich in H_3PO_4 mit gelber Farbe, der Komplex $Mn(CN)_6$ scheint also in H_3PO_4 beständig zu sein. Manganiacetat, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, löst sich in H_3PO_4 mit violetter Farbe. Die h. Lsg. wurde durch ein Asbestpolster filtriert. Nach einigen Wochen schied sich im Exsiccator ein violetter Krystallbrei aus, der auf Ton gestrichen violettrosa wurde. Er ist sehr hygroskop. u. geht in $MnPO_4 \cdot H_2O$ über, welches mit konz. H_3PO_4 wieder in $H_2[Mn(PO_4)_2]$ verwandelt werden kann. Die violette Lsg. des Acetats wurde im Überführungsapp. untersucht. Da der Anolyt während der Elektrolyse beträchtlich reicher an Mn wird, so geht daraus, wie aus der Zus. der Salze, hervor, daß Mn mit H_3PO_4 ein komplexes Anion bildet, entsprechend der Diphosphatoferrisäure $H_2[Fe(PO_4)_2]$. — $NaH_2[Mn(PO_4)_2] \cdot 3H_2O$. 50 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ wurden in 300 ccm w. W. gel. u. mit 50 g violetter Manganiphosphatlg. versetzt. Mit A. wird ein flockiger Nd. gefällt, der nach 2 Tagen krystallin. wird. U. Mk. rötlich-violette Täfelchen, doppelbrechend. Das Pentahydrat $NaH_2[Mn(PO_4)_2] \cdot 5H_2O$ aus Na_2CO_3 u. Manganiphosphatlg. ist dunkler als das Trihydrat, welches auch noch aus $NaNH_4 \cdot HPO_4 \cdot 4H_2O$ durch Erhitzen bis

zum Verdampfen von H_2O u. NH_3 u. Zugabe von MnO_2 , dargestellt wurde. Vff. nehmen an, daß in der violetten Mn-Phosphorsalzprobe die Rk. $Mn_2O_3 + 6Na_2PO_3 = 2Na_3[Mn(PO_3)_2]$ vor sich geht. Das Trinatriumsalz der Diphosphatomanganisäure muß in W. hydrolysiert werden u. sich in das Dihydratnatriumsalz umsetzen. Auch die B. eines Na-Salzes der Triphosphatomanganisäure ist nicht ausgeschlossen. Ferner wurden dargestellt $KH_2[Mn(PO_3)_2] \cdot 3H_2O$ aus $K_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ u. Manganphosphatleg., sehr hygroskop., ll. in W., beim Erwärmen scheidet sich aus der violetten Lsg. $MnPO_4 \cdot H_2O$ aus. — $LiH_2[Mn(PO_3)_2] \cdot 3H_2O$ rosarot, feinkristallin. $NH_4H_2[Mn(PO_3)_2] \cdot 3H_2O$ dunkelrot, ll. in W. u. das dunkelgelbe Guanidinsalz $[Mn(PO_3)_2] \cdot H_6 \cdot CN_3H_6$ mit Hilfe von Guanidincarbonat. — In h. W. werden die Salze der Diphosphatomanganisäure unter B. von $Mn(OH)_2$ zers., konz. H_2SO_4 , H_3PO_4 u. HF lösen sie mit violetter Farbe; konz. HCl gibt in der Kälte $MnCl_2$, in der Wärme Cl_2 -Entw. u. Entfärbung, konz. HNO_3 scheidet MnO_2 aus, verd. HNO_3 u. H_2SO_4 wirken zersetzend, Oxalsäure reduziert, mit $(NH_4)_2S$ wird MnS , mit $NaOH$ u. Na_2CO_3 wird $Mn(OH)_2$ gefällt, mit NH_4OH bleibt $Mn(OH)_2$ kolloidal gel., $BaCO_3$ u. $Na_2H_2P_2O_7$ fällen $MnPO_4 \cdot H_2O$. Vff. schreiben dem Mn in diesen Komplexverb. die Koordinationszahl 6 u. dem Phosphatrest 3 Koordinationsstellen zu. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 133. 325–40. Breslau, Univ.)

JOSEPHY.

F. M. Jaeger, *Über optisch aktive Komplexsalze des vierwertigen Platins*. Vff. untersuchte die Verb. vom Typ $Pt(Aein)_2X_4$ ($Aein = \text{Äthylendiamin}$), dargestellt durch Einw. von Äthylendiaminmonohydrat auf alkoh. H_2PtCl_6 , Erwärmen auf 75° u. Abscheiden des $Pt(Aein)_2Cl_4$ nach WERNER (Festschr. d. naturf. Ges. in Zürich 1917. 555). Spaltung des rac. Prod. durch d- bzw. l-weinsaures Ammonium. Die Jodide, Rhodanide u. Nitrate werden durch doppelten Umsatz mit KJ, NH_4CNS bzw. $AgNO_3$ dargestellt. — *rac. Triäthylendiaminplatinchlorid*, $(PtAein_2)Cl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, farblose rhomb. bisphenoid. Krystalle a:b:c = 0,7303:1:0,4288. — *Rac. Rhodanid*, $(PtAein_2)(CNS)_4$, hellgelbe, wahrscheinlich monokline, wasserfreie Krystalle a:b:c = 0,532:1:1,162, $\beta = 88^\circ 8'$. — *d-Chlorid*, $(PtAein_2)Cl_4 + 3H_2O$, farblos, monoklin-sphenoid. a:b:c = 1,4362:1:1,5059, $\beta = 72^\circ 57'$. — *l-Chlorid*, $(PtAein_2)Cl_4 + 3H_2O$. Krystallform, Spiegelbild der d-Form. — *d-Bromid*, $(PtAein_2)Br_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, nicht isomorph mit dem Chlorid. Farblos, rhomb. a:b:c = 1,4733:1:1,5061. — *d-Rhodanid*, $(PtAein_2)(CNS)_4$, wasserfreie, schön gelbe, rhomb. Krystalle a:b:c = 1,1522:1:0,8063 ohne hemiedr. Formen. — *l-Rhodanid*, ganz analog u. spiegelbildlich der Rechtsform. a:b:c = 1,1527:1:0,8116. — *d-Nitrat*, $(PtAein_2)(NO_3)_4 + 2H_2O$. Farblose, monoklin-sphenoid., sechsseitige Tafeln a:b:c = 1,8726:1:1,8287, $\beta = 66^\circ 1'$, ohne Spaltbarkeit. — *l-Nitrat*, $(PtAein_2)(NO_3)_4 + 2H_2O$, genau das Spiegelbild der Rechtsform, deutlich hemiedrisch. (Ztschr. f. Krystallogr. 58. 172 bis 182. 1923. Groningen, Niederlande.)

ENSZLIN.

H. J. Schlesinger und Mark W. Tapley, *Eine Methode für die Darstellung der Doppelfluoride der Metalle der Platingruppe und die Absorptionsspektren für die Halogenoplatinat*. Das nach der Methode von MYLIUS u. MAZZUCHELLI (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 89. 1; C. 1914. II. 1471) von den letzten Spuren von Ir befreite fein verteilte Pt wurde im Pt-Tiegel mit der berechneten Menge des nach CLARK (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1477; C. 1920. I. 359) dargestellten $3KF \cdot HF \cdot PbF_4$ langsam geschmolzen, die Schmelze mit h. $48\frac{1}{2}\%$ ig. HF ausgezogen u. zu dem filtrierten gelben Extrakt einige Tropfen konz. H_2SO_4 hinzugefügt, um das Pb zu entfernen. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft; die Krystallisation wird bei etwa 0° zu Ende geführt u. das blaßgelbe *Kaliumfluoroplatinat*, K_2PtF_6 , aus h. W. umkrystallisiert. Bei 25° lösen sich 0,0023 g in 100 g W. (0,018 Mol. im Liter). Die Löslichkeit nimmt mit der Temp. stark zu. Das komplexe Fluoroplatinat ist relativ beständig u. wird von

Hydrazinchlorid in alkal. Lsg. nur langsam reduziert. Etwas unterhalb Rotglut Zers. in KF , Pt u. F . Die *Fluoride* von Ba , Sr , Pb , Ag u. Zn geben mit der gesätt. Lsg. des K_2PtF_6 nicht die entsprechenden Fluoroplatinat. — Die Löslichkeit von K_2PtF_6 wird durch Ggw. von NH_4F stark erhöht. — *Kalium- u. Bleifluoroiridate*. Ein Ni-Tiegel wird innen mit einer dünnen Schicht von KF überzogen u. bei dunkler Rotglut fein verteiltes Ir hineingestreut. Danach gibt man langsam überschüssiges $3KF \cdot HF \cdot PbF_2$ zu. Die lavendelfarbene Schmelze wird mit h. W. ausgezogen, um das K_2IrF_6 zu entfernen. Der Rückstand des wss. Auszuges, $PbIrF_6$, wird aus h. 10%ig. NH_4 -Acetat umkristallisiert. — Bei entsprechender Behandlung von Ru scheint letzteres in den entstehenden Verb. achtwertig vorzuliegen.

Die Absorptionsspektren der Halogenoplatinat wurden nach BALY u. DESCH (Journ. Chem. Soc. London 85. 1039; C. 1904. II. 691) bestimmt. Am K_2PtCl_6 wurden die Ergebnisse von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1216; C. 1908. I. 1890) bestätigt. K_2PtF_6 hat zwei Banden im Ultraviolett; das Maximum der ersten liegt bei einer Schwingungszahl von 3175, das der zweiten bei 3720. Ggw. von NH_4F , um die Löslichkeit von K_2PtF_6 zu erhöhen, hat keinen Einfluß auf das Spektrum. K_2PtBr_6 hat eine breite Absorptionsbande mit dem Maximum bei einer Schwingungszahl von 3280. — K_2PtJ_6 hat 2 wohldefinierte Banden, eine im sichtbaren u. eine im ultravioletten Gebiet. Erstere hat ein Maximum bei der Schwingungszahl 1960, die andere bei 2920. — Sämtliche Halogenoplatinat gehorchen in wss. Lsg. dem Beerschen Gesetz. — Eine Unters. des Absorptionsspektrums von K_2PtJ_6 in n. Lsgg. von KF , KCl u. KBr zeigt, daß die B. der Halogenokomplexsalze auseinander eine reversible Rk. ist u. daß ihre relative Beständigkeit durch eine spektroskop. Methode bestimmt werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 276—87. Chicago [Ill.])

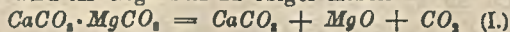
MUGDAN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Robert L. Parker, *Zur Krystallographie von Anatas und Rutil*. I. Teil. *Morphologie des Anatas*. (Vgl. S. 1652.) Vf. beschreibt ausführlich die möglichen Grundformen, Kombinationen u. den Habitus der Krystalle. Er stellt dabei die überragende Bedeutung der Formen $\{111\}$, $\{001\}$ u. $\{011\}$ fest u. versucht Zusammenhänge mit den Formen des Schwefels zu finden. (Ztschr. f. Krystallogr. 58. 522 bis 582. 1923. Zürich.)

ENSZLIN.

Hans L. J. Bäckström, *Untersuchungen über das Dolomitsystem*. Erweiterung an MITCHELL (Journ. Chem. Soc. London 123. 1055; C. 1923. III. 1387.) Die von MITCHELL gemessenen Dampfdruckkurven des Calcits, Magnetits u. Dolomits erscheinen dem Vf. nicht als die wahren Dissoziationskurven. In Analogie zu MARC u. SIMEK (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 82. 17; C. 1913. II. 484), welche fanden, daß die Dissoziation des Calcits durch Wasserdampf katalyt. beeinflußt wird, nimmt er die von MITCHELL bestimmten Dissoziationspunkte als zu hoch an. Als Dissoziationsgleichung wird im Gegensatz zu obiger Arbeit



u. $CaCO_3 = CaO + CO_2$ (II.) angenommen. Ferner wird die Berechnung der spez. Wärme u. der Lösungswärme des Dolomits in HCl angezweifelt. (Journ. Chem. Soc. London 125. 430—34. Princeton.)

BECKER.

Johannes Leonhardt, *Röntgenographische Untersuchung am Topas*. (Ztschr. f. Krystallogr. 59. 216—29. Leipzig, Univ. — C. 1924. I. 747.)

BECKER.

S. C. Lind und D. C. Bardwell, *Die Verfärbung und Thermophosphorescenz in durchsichtigen Mineralien und Edelsteinen infolge von Radiumbestrahlung*. Vf. untersuchen die Veränderungen von Mineralien u. die an ihnen, besonders bei

zusätzlichem Erhitzen auftretenden Leuchterscheinungen unter Einfluß von Ra-Verbb. Außer beim Diamanten tritt Verfärbung der Mineralien allein schon durch die, $\frac{1}{3}$ bis 1 mm Glas durchdringende β - u. γ -Strahlung der Präparate ein; bei ersterem ist nur die α -Strahlung wirksam. Die Fluoreszenzeffekte werden in den meisten Fällen nur durch die α -Strahlung bewirkt. Vf. schildern dann im einzelnen die beobachteten Effekte am Steinsalz; bei diesem ergibt die Röntgenstrahlenanalyse keine Differenz zwischen dem Gitter des farblosen u. des verfärbten Präparates; am Flußspat, am Kunzit, am Calcit, am Saphir, am Rubin, am Emerald, am Topas, am „Garnet“ u. am Quarz. Auch am Glas werden Effekte beobachtet; diese sind in ihren Einzelheiten im Original nachzusehen. Weitere Unters. werden am Obsidian, Turmalin, Diamant, Chrysopras, Opal, Aquamarin, Peridot u. Moosachat ausgeführt. Vf. entwickeln eine Theorie dieser Erscheinungen, welche sehr wechselnd u. kompliziert sind: z. B. werden Aquamarin u. Peridot in keinerlei Weise durch die Ra-Strahlung verändert, während Flußspat u. Kunzit im Gegensatz hierzu besonders deutliche Effekte bei der geringsten Bestrahlung aufweisen. In verschiedenen Fällen, in denen Proben des gleichen Minerals ein abweichendes Verh. zeigen, ist ein Einfluß von Verunreinigungen auf das Auftreten der Phänomene unverkennbar. Vf. weisen auf die Beobachtungen RÖNTGENS am Steinsalz u. LENARDS an den Erdalkaliphosphoren hin u. betonen den Zusammenhang der Erscheinungen mit elektr. Vorgängen. Verfärbung u. Thermophosphoreszenz treten sehr oft gemeinschaftlich auf, scheinen aber nicht notwendig immer zusammen zu gehören. Es werden theoret. Betrachtungen darüber angestellt, was die Färbung der bestrahlten Mineralien verursachen könnte; die Vf. nehmen die Verschiebung bestimmter Elektronengruppen innerhalb des Raumgitters an, welche zufolge der Schwingungsmöglichkeiten in der neuen Lage eine geänderte opt. Absorption zur Folge haben. Im Licht dieser Theorie wird auch die Rolle der Verunreinigungen diskutiert. Die Verss. machen es unwahrscheinlich, daß die Färbung der „natürlichen Mineralien“ von radioakt. Strahlungen herrührt. Der wirksame Bruchteil der auf Grund der entwickelten Theorie als farbgebend betrachteten Elektronen in einem schwach verfärbten Mineral ist allem Anschein nach sehr gering. (Journ. Franklin Inst. 196. 375—90. 1923.) FRANKENBURGER.

A. Kiesel, *Beziehungen zwischen der Auswirkung tektonischer Druckkräfte und der Übergangszone von Hartsalz und Carnallit*. Vf. hat beim Befahren einer Anzahl von Kalilagerstätten festgestellt, daß die Lagerstätte nur dort in besonderem Maße gestört ist, wo ein Hartsalzlager in Carnallit übergeht, auf dieser Stelle ist der Gehalt an K_2O besonders reich. Die Störung stellt sich meist als Faltung, selten als Überschiebung dar u. reicht fast stets in das Liegende u. bei stärkerem Ausmaß auch in das Hangende. Das Carnallitlager selbst hat in der Grenzzone die Struktur von sog. Trümmercarnallit angenommen. (Kali 18. 73—77. Westeregeln.) FRANKENSTEIN.

Thiébaud, *Über das Vorkommen eines weißen Glimmers in tonhaltigen Sedimenten*. Die Analyse der Tonsedimente (vgl. C. r. d. l'Acad. des science 175. 447; C. 1923. III. 295) hat ergeben, daß sich K in bedeutender Menge vorfindet. Der Rückstand nach Behandlung mit HCl weist einen starken Gehalt an Alkalien auf. Dieser hat sich in allen Verf. als konstant erwiesen. Er verhält sich zu dem Gehalt an Al wie 1 : 3. Da die Analyse der weißen Glimmer bis auf einen etwas höheren Gehalt an W. ein ganz ähnliches Resultat ergibt, schließt Vf. daraus, daß weißer Glimmer u. Quarz die Hauptbestandteile der Gesteine bilden. Halloysit u. Kaolin fehlen entweder ganz oder sind nur schwach vertreten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 96—98.) JOSEPHY.

J. Orsel, *Die Prochlorite der Korundfelsen*. Die Prochlorite finden sich mit Phylliten zusammen als teilweise sehr zerfetzte sechsseitige Tafeln u. schichten-

bildende, feste, krystalline MM. Härte 1—2. D. 2,60—2,90. Opt. positiv. $Al_2O_3 \cdot 3$ oder $4(Mg, Fe)O \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$. Sie sind eisenreicher u. werden vom Vf. unterschieden von den magnesiareicheren ($\frac{MgO}{FeO} \approx 10$), die eine dem Clinochlor, mit dem sie auch zusammen vorkommen, ähnliche Lichtbrechung haben. (C. r. de l'Acad. des sciences 176. 1231—34. 1923.)

ENZLIN.

W. Gothan, *Neuere Ansichten über die Entstehung der Kohlen*. Entgegen der Ansicht von WALTHER ist die Steinkohlenflora keine vom Meer auf das Land marschierende, sondern eine reine Festlandsflora gewesen. Durch Hebung u. Senkung, durch Überflutung u. Trockenlegung der Gebiete haben allmählich sich die Lager gebildet. Nach Ansicht von WALTHER entstandene Ablagerungen müßten viel älter als carbonisch sein u. sind solche auch aus dem Devon bekannt. Die *Cellulosehypothese Donaths* u. die *Ligninhypothese Fischers* andererseits werden als einseitig bezeichnet. Nach Ansicht des Vf. haben sich Lignin u. Cellulose u. zwar letztere im Übermaß am Aufbau des Materials beteiligt. (Glückauf 59. 385—90. 1923. Berlin.)

FRANCKENSTEIN.

Heinrich Diehl, *Eine basaltische Intrusion unter Braunkohlen des Vogelsberges*. Auf Grund der geolog. u. chem. Unterss. kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß der unter der Braunkohle der Gruben Winterfreude u. Ida bei Wächtersbach lagernde Basalt sich nach B. der Braunkohle eingeschoben hat. Der über der Braunkohle lagernde Dachbasalt steht petrograph. in keinem Zusammenhang mit dem unter der Kohle lagernden Sohlbasalt. Aus dem geringen Aschegehalt u. dem V. von senkrecht stehenden Baumstümpfen ist zu schließen, daß das Braunkohlenlager autochthon ist. (Braunkohle 22. 688—95. 701—07. Darmstadt.)

FRCKST.

Max Richter, *Zur Frage des Erdöls vom Tegernsee*. Auf Grund von Unterss. des Öl-V. am Tegernsee kommt Vf. zu dem Schluß, daß das Erdöl nicht primär dem Flysch anzugehören scheint, sondern daß es erst nachträglich aus tiefer liegenden Schichten in diesem emporgedrungen ist u. daß als Ausgangszone die Molasse anzusehen ist. (Petroleum 20. 315—17. Bonn.)

FRANCKENSTEIN.

H. Friedrich, *Usiglios Arbeiten über die Zusammensetzung des Meerwassers*. Die Zus. einer Probe Meerwassers aus der Gegend von Cette wurde zunächst quantitativ festgestellt, darauf das W. in einer Anzahl von Proben jeweilig bis zu einer bestimmten D. bei einer Temp. von 40° eingeeengt u. dann die bei den einzelnen DD. gefundenen Ndd. gewogen u. untersucht. Die Ergebnisse werden in Form von Tabellen gebracht. (Kali 18. 59—68. 81—84. Leopoldshall.)

FRANCKENSTEIN.

P. Ludewig und E. Lorenser, *Untersuchung der Grubenluft in den Schneeberger Gruben auf den Gehalt an Radiumemanation*. Die Messungen der Grubenluft von Schneeberg-Oberschlema wurden mit einem Fontakoskop, dem zur Erreichung größerer Empfindlichkeit ein Wulfsches Einfadenelektrometer eingebaut war, ausgeführt. Eine Anzahl von Kannen mit 10 l Inhalt wurden mit Grubenluft gefüllt, welche entweder durch ein Handgebläse hineingedrückt wurde, oder, falls inakt. Leitungsw. zur Verfügung stand, wurden die Kannen über Tage damit gefüllt, u. beim Ausfließen des W. an Ort u. Stelle drang Grubenluft ein. Die Meßdaten, die von den verschiedenen Gruben sowohl in Eman (10^{-10} Curie) als auch in Macheeinheiten pro l (3,64 Eman = 1 ME) in Tabellen angegeben sind, zeigen, daß der Emanationsgehalt der Luft in den Gruben beträchtlich u. besonders groß in „Siebenschlehen“ u. „Türkschacht“ ist, wo der höchstgemessene Wert 182 Eman pro l beträgt. Dieser hohe Gehalt der Grubenluft an Ra Em. trägt wahrscheinlich mit zu der Entstehung des dort herrschenden Lungenkrebses bei. (Ztschr. f. Physik 22. 178—85. Freiberg i. Sa., Bergakademie.)

JOSEPHY.

P. Merrill, *Ein Eisenmeteorit von New Baltimore, Somerset County, Pennsylvania*. *Ergänzungsnote*. Der Meteorit zerfällt sehr leicht in unregelmäßige Teilchen

mit hexaedr. Struktur u. Neumannschen Linien. Von dem reichlich vorhandenen Kamazit wird eine Analyse wiedergegeben. Auch wurde in einem kleinen Spalt ein Diamant gefunden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 6. 262—66. 1923. Washington.)

ENSZLIN.

B. Gerasimovič, *Kosmische Wolken von Calcium und Natrium*. Spektroskop. Überlegungen zu deren Auftreten. (Nature 113. 458—59. Charkow, Rußland.) BE.

D. Organische Chemie.

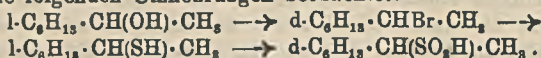
G. Berger, *Konstitutive Einflüsse bei der säurekatalytischen Esterverseifung*. Nachdem OLIVIER u. BERGER (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 637; C. 1923. I. 908) festgestellt hatten, daß bei den Estern der stärksten Säuren eine Beschleunigung der Esterverseifung durch H-Ionen nicht mehr beobachtet wird, mußte Vf. annehmen, daß dem Verhältnis der Stärke der Estersäure zu der katalysierenden Säure ein bedeutender Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit zukommen müsse. Die Verss. wollten daher die durch die Katalysatorsäure verursachte Beschleunigung der Geschwindigkeit bei verschiedener Stärke der am Ester beteiligten Säure feststellen u. zur Konst. des Esters in Beziehung setzen. Durch dieses Verf. werden zahlreiche Faktoren ausgeschaltet, die bei der Best. der einzelnen Geschwindigkeiten mit u. ohne Katalysatorsäure durch Überlagerung störend wirken, aber bei der B. des Verhältnisses wegfallen. — An etwa 20 Estern wurde der Einfluß des Säurebestandteils untersucht, so vom Äthylester der Tri-, Di- u. Monochloressigsäure, Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Propionsäure u. Methyl ester der Nitrobenzoesäure, p-Chlorbenzoesäure, o- u. m-Oxybenzoesäure, Benzoesäure, Phenyllessigsäure, Propionsäure, Essigsäure. Die Ergebnisse sind in ausführlichen Tabellen niedergelegt, die zeigen, daß mit der Stärke der Säure des Esters die durch die H-Ionen der Katalysatorsäure verursachte Beschleunigung fällt, ein Befund, der die von OLIVIER u. BERGER (l. c.) gemachte Beobachtung bei den stärksten Säuren als Grenzfall dieser Regel erscheinen läßt. Die Beziehungen zwischen Verhältniszahl der Geschwindigkeitskonstanten u. den Verseifungskonstanten, die in der Äthylreihe ziemlich übersichtlich sind, werden in der Methylreihe, besonders beim Methylacetat recht kompliziert u. lassen eine einfache Deutung nicht zu.

Um den Einfluß des Alkoholbestandteils zu untersuchen, wurden die Benzyl- u. Phenylester noch zum Vergleich herangezogen. Auch hier wird die Beschleunigung mit Zunahme des sauren Charakters, also negativeren Alkoholradikalen kleiner. *Methylacetat* liefert wiederum aus der Reihe fallende Werte, so daß Vf. zur Annahme neigt, daß nicht der Methylgruppe im allgemeinen diese Abnormalität zukommt, sondern dem Methylacetat allein, durch die Ggw. beider Methylgruppen bedingt, die eine besonders starke „Negativierung“ hervorrufen u. dadurch eine kleinere Empfindlichkeit des Methylacetats gegenüber dem säurekatalyt. Einfluß zur Folge haben. — In qualitativer Hinsicht ist also der Einfluß des Alkohols wie des Säurebestandteils gleich. Quantitativ läßt sich auf Grund des noch geringen Versuchsmaterials voraussagen, daß die beiden Einflüsse ebenfalls gleich sind. Die Beschleunigung fällt bei gleichartiger u. gleichstarker Beeinflussung durch die beiden Atomgruppen R_1 u. R_2 eines Esters $R_1 \cdot \text{COO} \cdot R_2$, mit der Negativität der Atomgruppen, wenn als Maß für die Negativität der Atomgruppe R die Dissoziationskonstante der Säure $R \cdot \text{COOH}$ genommen wird. — Bzgl. der Konst. der Ester deuten die Verss. auf eine Symmetrie im Aufbau des Estermoleküls, weniger der gebräuchlichen Auffassung salzartiger Verbb. als jener gemischter Säureanhydride entsprechend, mit besonderer Betonung der Säurefunktion des Alkohols. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 163—77. Wageningen, Landw. Hochsch.)

HORST.

Francis Francis, mit Walter Frederick Millard, Cyril Henly Rutt, Cyril Mercer Watkins, Reginald Wilfred Wallington und Charles Percy Garner, *Die Schnelligkeit der Oxydation von Paraffinwachs*. Teil I—IV. Die früheren Unters. (vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 2804; C. 1923. III. 1149) u. neue Bestst. über die Geschwindigkeit der Oxydation bei den einzelnen Fraktionen unter verschiedenen Bedingungen führen zu folgenden Schlüssen: Das vorliegende Paraffinwachs enthält sicher 7 KW-stoffe, die bei 100° durch Luft oder O₂ oxydiert werden, zusammen ca. 80%, des Materials ausmachend, außerdem KW-stoffe von niedrigem Kp. u. andere, viel weniger flüchtige, die bei den benutzten Temp. nicht oder nur sehr langsam oxydiert werden. Bei Anwendung von Luft in Ggw. eines Katalysators scheint eine Zwischenstufe bei 3—4% O-Gehalt erreicht zu werden, mit O₂ eine deutlichere bei 8—9%. Der Temp.-Koeffizient der Rk. ist 1,6. Für die B. eines Katalysators während der Latenzperiode spricht die Beobachtung, daß im verschlossenen Vakuum auf 208° erhitztes Wachs bei 100° in ca. 450 Stdn. 9,9% O aufnahm, aber nur 0,7% nach Entfernung eines in Aceton ll. Teiles, ferner die Tatsache, daß der Temp.-Koeffizient bei Durchleiten von O₂ in der Latenzperiode 2,9 war. (Journ. Chem. Soc. London 125. 381—93. Bristol, Univ.) SPIEGEL.

P. A. Lovene und L. A. Mikeaka, *Über die Waldensche Umkehrung*. Es ist von Interesse, ob die Waldensche Umkehrung unter Wechsel der Polarität an einer am a. C. befindlichen Gruppe auch eintreten kann, ohne daß diese substituiert wird, in Abhängigkeit von der Polarität anderer an diesem C befindlicher Gruppen. Zu systemat. Studium dieser Frage sind Derivv. von sekundären Alkoholen der Formel R'-CH(OH)·R'' u. von primären Alkoholen R'R''CH·CH₂(OH) geeignet, in denen R' u. R'' beliebig geändert werden können. Bisher wurden beim *l-Methylheptylcarbinol* die folgenden Umkehrungen beobachtet:



(Science 59. 168.)

SPIEGEL.

Emil Fromm und Marianne Soffner, *Isomerie der Thioaldehyde*. Erwiderung auf die Arbeit von HINSBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1850; C. 1923. III. 1211). Vff. haben festgestellt: 1. Das Rohprod. von F. 216° gibt sowohl frisch wie nach längerem Stehen mit PbO-NaOH reichlich PbS u. geht nicht nur mit HJ, sondern auch mit konz. HCl in die Verb. von F. 247° über. Es liegt hier demnach keine Red., sondern eine Umlagerung vor. — 2. Die Sulfoxyde aus reinem Trithioformaldehyd von F. 216° u. der Verb. von F. 247° sind wahrscheinlich ident., beide liefern mit k. konz. HJ die Verb. von F. 247°. — Vff. schließen daraus folgendes: Das Rohprod. ist ein zweiwertiges Mercaptan der Formel HS·[CH₂]_n·CH₂·SH, in der die Größe von n unbestimmt ist. Bei Eingriffen in der Hitze (Umkrystallisieren) geht es in *Trithioformaldehyd* (F. 216°), in der Kälte u. in Ggw. starker Säuren in *polymeren Thioformaldehyd*, [CH₂S]_x, (F. 247°) über, beidemal unter nachweisbarem Verlust von H₂S. — Dem *Sulfoxyd* kommt die ebenfalls unbestimmte Formel [CH₂SO]_y zu, doch ist sehr wahrscheinlich y = x, sodaß das Sulfoxyd dem polymeren Aldehyd entspräche. Bei der Oxydation mit H₂O, in Eg. zerfällt der Trithioformaldehyd offenbar zunächst in die monomere Form, die sich unter der Einw. der Säure in der Kälte zu [CH₂S]_x (F. 247°) polymerisiert u. als solcher oxydiert wird. — Der B. des [CH₂S]_x (F. 247°) aus dem Rohprod. mit k. HJ oder HCl (vgl. oben) wird ebenfalls Zerfall in monomeren Aldehyd vorangehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 371—73. Wien.) LINDENBAUM.

Max Ghysels, *Beitrag zum Studium der Acetale des Formaldehyds mit primären Alkoholen*. Vf. versuchte durch Anlehnung an die Arbeiten von WUYTS u. BAILLEUX (vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 29. 55; C. 1920. I. 817) und POPELIER (vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 179; C. 1923. III. 1450) eine Methode

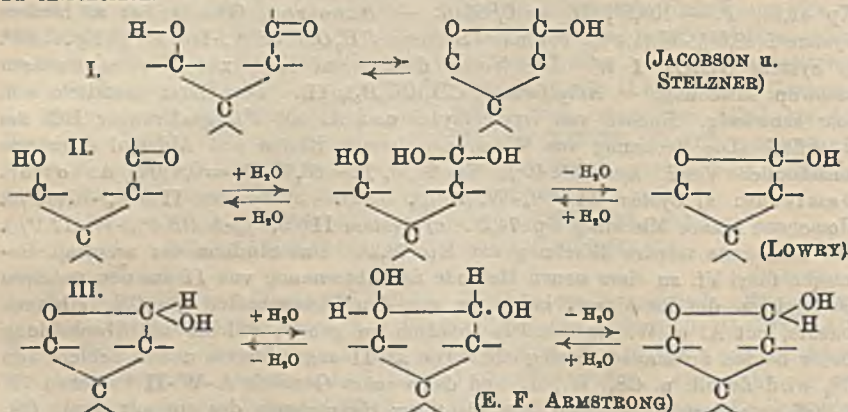
der Trennung der Acetale aus dem azeotrop. Gemisch, das letztere mit den entsprechenden Alkoholen u. W. bilden, zu verwirklichen. Die Verss. wurden unter-
 nommen bei der Darst. der *Formale des CH_3OH , A., n-Propylalkohols, n- u. i-Butyl-
 alkohols u. n-Amylalkohols*. In allen Fällen treten azeotrop. Mischungen auf. Bei
 der Darst. des Methylals geht der größte Teil des gebildeten W. im Nachlauf über,
 ein kleiner Teil bildet im Vorlauf azeotrop. Gemische. Diese Erscheinung wird
 mit wachsender Kette erheblicher u. erhöht die im Vorlauf befindliche Menge
 binärer, bezw. ternärer azeotrop. Mischungen. Die Abscheidung wenig flüchtiger
 Formale kann leicht durch Dest. unter vermindertem Druck erfolgen, wodurch die
 Trennung von dem festen Katalysator möglich wird. Jedoch im Falle eines leicht-
 flüchtigen Rk.-Prod., das sich als azeotrop. Gemisch im Nachlauf befindet, erfordert
 die Isolierung eine eigene schwierigere Methode. Die Ausbeuten sind im letzteren
 Falle recht gering u. zeigen deutlich den Vorteil der anderen Methode, direkt
 dest. zu können. — Vf. untersuchte ferner noch die Zus. der möglichen azeotrop.
 Mischungen: *Methylformal*, $CH_3(OCH_3)_2$ (I), wurde durch direkte Dest. gewonnen aus
 Trioxymethylen u. 4 Moll. CH_3OH . Katalysator: H_2SO_4 . Ausbeute fast theoret.
 Das azeotrop. an Formal reiche Gemisch wird mit $CaCl_2$ u. Na_2CO_3 behandelt.
 Kp. $42,3^\circ$, F. $-104,8^\circ$, $D_4 = 0,88546$. — Azeotrop. Gemische: a) binäres
 System I (18,6%) - W. (1,4%). b) binäres System: CH_3OH (7,85%) - I (92,15%), Kp. $41,82^\circ$.
 c) System CH_3OH - I - W. Die Verss. deuten auf Nichtexistenz einer ternären
 azeotrop. Mischung. — *Äthylformal*, $CH_3(OC_2H_5)_2$ (II). Die Darst. gestaltete sich
 sehr schwierig. Kochen von Oxymethylen und A. mit 1% gasförmiger HCl am
 Rückfluß. Die Trennung von W. u. den letzten Resten von Aldehyd erforderte
 umständliche Verff. Ausbeute 40%. Kp. $87,5^\circ$, F. $-66,5^\circ$, $D_0 = 0,8502$. Azeotrop.
 Gemische: a) System II 90% - W. (10%), binär. b) System II (57%) - A. (42%).
 Homogene binäre Mischung Kp. $74,2^\circ$. c) System II (69,5%) - A. (18,4%) - W. (12,1%).
 Die homogene ternäre Mischung hat Kp. $73,2^\circ$. Das Studium der azeotrop. Ge-
 mische führt Vf. zu einer neuen Methode der Abtrennung von II aus dem ternären
 Gemisch u. der Rk.-Masse, indem er von den Eigenschaften des CS_2 Gebrauch
 machte, mit A. u. W. ein ternäres Gemisch zu geben, welches die Abscheidung
 dieser beiden Substanzen ermöglicht. Die an II angereicherte untere Schicht von
 CS_2 wird destill. u. CS_2 , W., A. und das ternäre Gemisch A.-W.-II zwischen 73°
 u. 88° gesondert aufgefangen, um nicht zur Hauptmenge des nur mit wenig CS_2
 verunreinigten II zurückgegeben, sondern erneut zur Darst. verwendet zu werden.
 Die letzten Reste von W. u. A. können leicht durch fraktionierte Dest. in Ggw.
 v. CS_2 entfernt werden. Die ternäre azeotrop. Mischung W. + A. + CS_2 geht
 bei $41,2^\circ$ über, u. ist heterogen. Vf. hat ausgehend von 120 g Trioxymethylen,
 400 g A. u. 5,2 g H_2SO_4 als Katalysator 250 g reines II Kp. $46,2^\circ$ erhalten können.
 — Verss., die quantitat. Zus. der ternären Mischung CS_2 -A.-W. zu bestimmen,
 führten zu den angenäherten Werten: CS_2 93,4%, A. 5%, W. 1,6%.

n-Propylformal, $CH_3(OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ (III), Darst. durch direkte Dest. aus
 2 Moll. Trioxymethylen u. 4 Moll. n-Propylalkohol (IV). Katalysator p-Toluolsulfon-
 säure $\frac{1}{2}\%$. Kp. 137° , F. $-97,3^\circ$, $D_0 = 0,851$. — Azeotrop. Gemische:
 a) binäres System W. (40,3%) III (59,7%) Kp. $92,2^\circ$. — b) binäres System III-IV;
 die Verss. ergaben keinen Anhalt für das Vorliegen eines azeotrop. Gemisches
 dieser Zus. — c) ternäres System III (47,2%) IV (44,8%) — W. (8%), Kp. $86,4^\circ$. —
 d) Bisher herrschte die Annahme, daß IV mit CS_2 keine azeotrop. Gemische gäbe;
 dies haben Verss. des Vfs. widerlegt. Das homogene binäre System IV (2,6%) -
 CS_2 (97,4%) zeigt Kp. $87,7^\circ$, $D_0 = 0,8806$ — *n-Butylformal*, $CH_3(OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$
 (V) Kp. $181,8^\circ$, F. $-59,9^\circ$, $D_0 = 0,8520$. Azeotrop. Gemische: a) binäres
 heterogenes System V (38%) - W. (62%) Kp. $98,2^\circ$. — b) binäres System V - n-Butyl-
 alkohol (VI) existiert nicht. — c) ternäres System V-VI-W. existiert nicht. Die

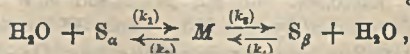
Vers. ließen jeweils nur die 2 binären Systeme W.-Formal u. W.-VI erkennen. — *Isobutylformal*, $\text{CH}_3[\text{OCH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ (VII). Darst. durch direkte Dest mit 4 Moll. Alkohol u. dem übl. Überschuß in Ggw. von gasförmiger HCl als Katalysator (besser p-Toluolsulfonsäure). Kp. 163,8°, F. unterhalb -100° , $D_4 = 0,8408$. Azeotrop. Gemische: a) binäres System VII (52,5%)-(W. (47,5) Kp. 97,2° (heterogen) b) System *Isobutylalkohol* (VIII) existiert nicht. — c) ternäres System VII-VIII-W. existiert nicht. — *n-Amylformal* $\text{CH}_2(\text{OCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ (IX). Kp. 177 221,6° F. -46° . $D_4 = 0,8366$. Azeotrop. Gemische: System IX (7%)-(W. (93%)), Kp. 90,2° (heterogen). — b) System IX-*n-Amylalkohol* (X) existiert nicht. — c) ternäres System IX-X-W. existiert nicht. — Im Original sind in einer übersichtlichen Tabelle die binären u. ternären Systeme geordnet, u. kenntlich gemacht, in welchem Falle Azeotropismus festgestellt wurde. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 57—78. Brüssel, Univ.)

HORST.

John William Baker, Christopher Kelk Ingold und Jocelyn Field Thorpe, *Ringkettentautomerie*. IX. Die Mutarotation der Zucker. (VIII. vgl. LANFEAR u. THORPE, S. 555.) Vff. suchen zwischen den folgenden 3 Theorien der Mutarotation zu entscheiden.



Auf Grund der Kinetik der Mutarotation in prakt. wasserfreien Lösungsm. u. ihrer Beeinflussung durch Zusatz von W. wird zunächst eine Entscheidung darüber getroffen, ob W. im Sinne der Gleichungen II. u. III. an der Rk. teilnimmt oder nicht. Im 1. Fall hätte man also die Gleichung:



worin k_1 — k_4 die Konstanten der Rk.-Geschwindigkeiten bedeuten. Ist a die Anfangskonz. des α -Zuckers, b die des W., x die Konz. des Hydrats M nach der Zeit t , y die des β -Zuckers gleichfalls nach der Zeit t , so gelten für die Rk.-Geschwindigkeit folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a-x)(b-x-y) - k_2(x-y) \\ \frac{dy}{dt} &= k_3(x-y) - k_4y(b-x+y). \end{aligned}$$

Die sich zu einer komplizierten Differentialgleichung 2. Ordnung u. 3. Grades zusammenfassen lassen. Die experimentell ermittelte Beziehung zwischen x u. t hat nun die Form einer Exponentialfunktion: $\xi - x = \xi e^{-\lambda t}$. Damit eine solche Exponentialfunktion eine Lsg. der Differentialgleichung 2. Ordnung sein kann, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein: $k_2 = k_3 = 0$ u. $k_1 = k_4 \neq 0$. Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, kann die Rk. nicht stattfinden. Vff. prüfen nun die Möglichkeit, daß die x - t -Kurven keine echten Exponentialfunktionen darstellen,

sondern diese Form nur vortäuschen. In diesem Falle bestehen 3 Bedingungen. 1. k_1 u. k_2 sind klein im Vergleich zu k_3 u. k_4 . 2. k_3, k_3 u. k_1-k_4 sind klein im Vergleich zu k_1 u. k_4 . 3. k_1 u. k_3 sind klein im Vergleich zu k_2 u. k_4 . 1. scheidet von vornherein aus, da sie eine nichtreziproke Beziehung zwischen α - u. β -Form des Zuckers erfordert. Die Diskussion von 2. führt zu der Folgerung, daß die Menge des α -Zuckers nach der Zeit t größer sei, als die anfangs vorhandene Menge; 2. scheidet also gleichfalls aus. Aus 3. folgt:

$$\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\xi}{\xi - x} = b \cdot \frac{k_1 \cdot k_3 + k_2 \cdot k_4}{k_2 + k_3} = bK.$$

Durch Veränderung der Anfangskonz. des W. b müßten also die x, t -Kurven eine Verschiebung erfahren. Das ist indessen nicht der Fall. Daraus folgt, daß die Umwandlung der α - u. β -Formen ineinander nicht über ein Hydrat als Zwischenprod. führt. — Die Annahme der Aldoform als Zwischenprod. gemäß der

Gleichung: $S_\alpha \xrightleftharpoons[k_2']{k_1'} S_{\text{Aldo}} \xrightleftharpoons[k_4']{k_3'} S_\beta$ führt zu den Gleichungen:

$$dx/dt = k_1'(x - \alpha) - k_2'(x - y);$$

$$dy/dt = k_3'(x - y) - k_4'y \text{ u. daraus}$$

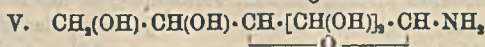
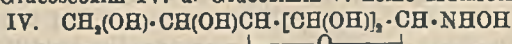
$$d^2x/dt^2 + (k_1' + k_2' + k_3' + k_4') dx/dt + (k_1'k_2' + k_3'k_4' + k_1'k_4')x - k_1'(k_3' + k_4')\alpha = 0.$$

Unter der Annahme, daß die Aldophase sehr kurzlebig, also k_2' u. k_4' klein sind im Vergleich zu k_1' u. k_3' , erhält man die Exponentialfunktion:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{\xi}{\xi - x} = \frac{k_1' \cdot k_3' + k_2' \cdot k_4'}{k_1' + k_3'} = K',$$

die also unabhängig ist von der Konz. des W. Ob die Umwandlung der α - u. β -Formen ineinander unter intermediärer B. der Aldoform stattfindet oder nicht, läßt sich aus diesen kinet. Studien nicht ableiten.

Auch auf Grund rein struktureller Betrachtungen läßt sich die Unhaltbarkeit der Theorien von LOWRY u. ARMSTRONG nachweisen. Die erstere erfordert das Vorhandensein einer OH-Gruppe an dem C, an dem die Umlagerung stattfindet. Danach dürften Glucoseoxim IV. u. Glucosimin V. keine Mutarotation zeigen. Die



Theorie von ARMSTRONG erfordert ein H an jenem C-Atom, wonach Fructose keine Mutarotation zeigen dürfte. — Die Umwandlung der α - u. β -Formen von Glucosiden oder pentasubstituierten Glucosederivv. ineinander durch Katalysatoren (KOH, ZnCl_2 , HCl) halten Vff. für eine einfache geometr. Umkehrung. — Die Messungen der Mutarotation wurden ausgeführt mit *Tetracetylglucose* in Essigester (trocken, mit 0,025, 0,05 u. 0,1% W.) u. *d-Glucose* in CH_2OH (trocken, mit 0,5, 1 u. 2% W.) bei 44,8° (Journ. Chem. Soc. London 125. 268–91. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) OHLE.

B. O. Herzog und W. Bergenthun, *Studien an konzentrierten Salzlösungen*. (Vgl. SCHWEIZER, Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 61; C. 1922. I. 324.) Es wurde der Einfluß von Zuckerzusatz auf den Kp. konz. Salzlösungen u. die Verteilung des *Cellbioseoctacetats* zwischen CHCl_3 u. konz. $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ -Lsg. untersucht. Bei den Verss. mit CaCl_2 -Lsg. (5,97- bis 9,50-n.) u. *Rohrzucker* (8–45 g auf 300 ccm) wurde die Zucker- CaCl_2 -Lsg. nur so lange im Sieden erhalten, als keine Veränderung des Zuckers (erkenntlich durch Gelbfärbung, Steigen des Kp. u. Red. Fehlingscher Lsg.), nachgewiesen werden konnte. Die Verss. ergaben, daß die nach der Raoult'schen Gleichung berechnete Erhöhung des Kp. in keinem Falle eintrat. Bei einer CaCl_2 -Konz. von 7-n. trat zwar Siedepunktserhöhung ein, aber geringer als berechnet.

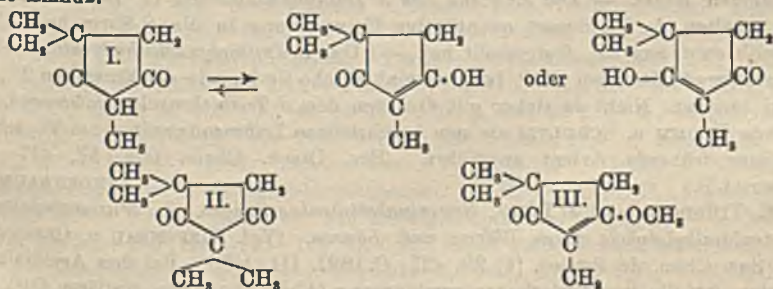
Bei höherer CaCl_2 -Konz. zeigte sich Erniedrigung des Kp. bis zu mehr als 0,1°. Auch bei Zusatz von *Milchzucker* oder *Mannit* zu 8,09-n., von *Traubenzucker* zu 8,90-n. CaCl_2 -Lsg. wurde Erniedrigung des Kp. festgestellt. Konz. Lsgg. von LiCl u. $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ gaben gleichfalls Erniedrigung bei Rohrzuckerzusatz. Bei Verwendung 5,3-n. NaCl -Lsg. trat auf Zuckerzusatz dagegen keine sehr erhebliche Abweichung von der berechneten Erhöhung auf. Aus der Größe des osmot. Druckes, wie er aus den beobachteten Veränderungen des Kp. berechnet werden kann, läßt sich jedoch kein Einblick in die Natur der in der Lsg. vorhandenen Komplexe gewinnen. — Die Unterss. über die *Verteilung von Cellobioseoctacetat* zwischen CHCl_3 u. konz. wss. $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ -Lsg. ergaben, daß der Verteilungskoeffizient für ein u. dieselbe $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ -Konz. konstant bleibt u. stark mit abnehmender Salzkonz. fällt. So fällt der Verteilungskoeffizient des Acetats zur $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ -Lsg. : CHCl_3 von etwa 3,5 über 0,56 auf 0,04 (bei 9,08-n., 8,68-n. u. 7,90-n. $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ -Lsg.). (LIEBIGS ANN. 433. 117—21. 1923. Kaiser WILHELM-Inst. für Faserstoffchemie.) NITSCHÉ.

H. Kerstein und R. Hoffmann, *Gewinnung von freiem Rhodan aus Alkalirhodaniden durch Elektrolyse*. Bei einem Vorvers. im Anschluß an LEVI u. VOGHERA (Gazz. chim. ital. 35. L 277; C. 1905. II. 212) wurde eine 15%ig. wasserfreie Lsg. von *Kaliumrhodanid* in Aceton elektrolysiert; nach Abkühlen des App. in NaCl -Kältemischung wurde der Strom (0,1—0,15 Amp.) eingeschaltet; die Anodenlsg. färbte sich sofort gelb u. trübte sich nach ca. 10 Min. Die Lsg. reagierte wie die von SÖDEBBÄCK (LIEBIGS ANN. 419. 270; C. 1919. I. 206), enthielt also freies SCN . — Die SCN -Abscheidung erfolgt am besten bei bewegtem Elektrolyten an möglichst großen Anoden, d. h. bei geringer Stromdichte; bei ruhendem Elektrolyten setzen sich an den Kanten der Anode gelbe Wucherungen von Polyrrhodan ab. Aceton wird von SCN stark angegriffen, in CH_3OH dagegen konnten rein gelbe, nur nach SCN riechende Anodenlsgg. hergestellt werden. — SCN -Lsgg. lassen sich mit methylalkoh. Jodidlsg. titrieren, da sie in Rhodanid verwandelt werden u. das dem SCN entsprechende J in Freiheit gesetzt wird. — Zur Herst. von konz. CSN -Lsgg. wurde ein App. konstruiert (vgl. Original). — Die SCN -Konz. beim Einsetzen der Trübung ist von der Konz. des verwendeten Elektrolyten abhängig, u. zwar ist zu dem Zeitpunkt, in welchem die Polymerisation einsetzt, auf 2 freie SCN -Gruppen gerade ein Mol. Rhodanid im Anodenraum vorhanden; es handelt sich also um eine Lsg. von *Trirhodanid*, $\text{Me}(\text{SCN})_3$, analog den Trijodiden, das sich bis auf die geringere Empfindlichkeit gegen W. chem. genau so verhält wie freies SCN . — Als Elektrolyt eignet sich besonders NH_4 - SCN wegen seiner großen Löslichkeit u. der geringen Leitfähigkeit des kathod. entstehenden NH_3 . — Durch die Anlagerung an Rhodanid wird freies SCN gegen W. geschützt; es zers. sich nicht bei der Elektrolyse einer gesätt. wss. Lsg. von NH_4 - SCN , bis nach dem Überschreiten des „Tripunktes“, wo ausschließlich Trirhodanid im Anodenraum vorhanden ist, das nunmehr abgeschiedene SCN mit dem W. reagiert. — Endelektrolyse in CH_3OH : Die Ursache der Trübung in alkoh. Lsg. liegt in der großen Wärmeempfindlichkeit der Trirhodanide. Bei sorgfältiger Kühlung gelingt es, unbeschadet einer geringfügigen Trübung im Tripunkte, das Trirhodanid zu spalten, wobei nach Maßgabe der Rhodanidabnahme die Lsg. ständig stabiler wird, so daß gegen Versuchsende bei -8° ohne Nachteil elektrolysiert werden kann. — Das elektrolyt. abgeschiedene SCN ist im Gegensatz zu molekularem imstande, sich mit einer Ag -Anode quantitativ in Rhodanid umzusetzen. — Lsgg. von SCN in CH_3OH lassen sich durch Eindampfen zur Krystallisation bringen; farblose rhomb. Tafeln u. Mk.; das SCN verflüchtigt sich zum Teil bei der Dest. mit den CH_3OH -Dämpfen. — *Ammoniumtrirhodanid* ist unl. in CS_2 , mit diesem läßt sich das SCN extrahieren; das SCN friert (Konz.: 2-n.) bei -70° in farblosen Krystallen aus. Beim Übergießen von SCN -Krystallen mit k. Ä. treten gelbe Flocken auf u. die Lsg. ist, selbst bei -70° ,

nicht beständig. Bei Zimmertemp. polymerisiert sie sich unter Fulmination zu einem ziegelrot gefärbten Prod. — Best. von Rhodanid neben Rhodan. Das SCN wird durch Titration bestimmt. Der gesamte Rhodanidgehalt wird nach dem Überführen des freien SCN in Rhodanid mittels KJ bestimmt. Aus der Differenz vom Gesamtrhodanid u. Rhodan-Rhodanid ergibt sich die Menge des vorhandenen Rhodanids. — Die Stromausbeute bis zum Tripunkte beträgt je nach der Konz. des Elektrolyten 75–90%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 491–96. Berlin, Univ.) BUSCH.

Claude Le Peletier de Rosambo, *Cyclisierung der γ -Ketonsäureester*. Der zuerst von VORLAENDER (LIEBIGS ANN. 294. 270) bei δ -Ketonsäuren nachgewiesene Ringschluß durch Einw. von C_2H_5ONa ist von BLAISE u. KOEHLER (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 710; C. 1910. II. 970) auch bei ε - u. ζ -Ketonsäuren nachgewiesen. Die Abspaltung von 1 Mol. Alkohol erfolgt dabei stets auf Kosten des OR in der Estergruppe u. eines H an einem dem CO benachbarten C. Danach wäre ein derartiger Ringschluß auch bei den γ -Ketonsäureestern nicht ausgeschlossen u. sollte hier zu Cyclopentadionen (vgl. nebenst.) führen. Mit Lävulinsäureester führt die Rk. nicht zu definierbaren Verbb. Vf. stellt die Hypothese auf, daß

sich hier Lactone der Angelica- u. Tiglinsäure bilden, die dann Kondensationen erleiden; diese Lactone entsprechen der Enolform von γ -Ketonsäuren. Es hat sich nun gezeigt, daß, wie nach dieser Hypothese zu erwarten war, Ringschluß nur eintritt bei nicht enolisierbaren γ -Ketonsäuren, wenn am β -C sich kein ersetzbares H mehr befindet, sondern 2 Alkyle. Ggw. von 2 Alkylen am α -C ist dagegen ohne Einfluß.



β -Methylävulinsäureäthylester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5$, durch Spaltung des aus Na-Methylacetessigsäureester u. Bromessigsäureester (neben Methylbernsteinsäureester) entstandenen *Methylacetylbernsteinsäureesters* (Kp.₁₆ 145–148°), Kp.₁₆ 103° — β, β, δ -Trimethylävulinsäure, $C_8H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$. Der Äthylester entsteht auf folgendem Wege: *Dimethylcyanbernsteinsäureester* (vgl. BLAISE, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 537; C. 99. II. 88) wird verseift zur α -*Dimethylbernsteinsäure*, deren Anhydrid nach BLAISE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 717; C. 99. II. 524) in das Esterchlorid $(CH_3)_2C(CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5) \cdot COCl$ übergeführt, dieses mit $(C_2H_5)_2Zn$ in den gewünschten Ester, farblose Fl. von schwachem Geruch, Kp.₁₁ 103°, *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}O_2N$, Nadelchen (aus verd. A.), F. 149°. Die daraus erhaltene freie Säure, $C_8H_{14}O_2$, hat Kp.₁₆ 153°, ihr *Semicarbazon*, $C_8H_{11}O_2N$, F. 212°. — α, α -*Dimethylbernsteinsäureesteranilid*, $C_{14}H_{18}O_2N$, glimmerartige Blättchen (aus verd. A.), F. 62°. — *Trimethylcyclopentandion*, $C_8H_{12}O_2$ (I), aus obigem Ester u. C_2H_5ONa in absol. Ä., farblose Nadeln (aus wenig verd. A.), F. 163°, Kp.₁₀ 180°, Mol.-Befr.₂₅ 40,78, gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. intensive Rotviolett-färbung. Wss. KOH ist ohne Einw. *Monophenylhydraron*, $C_{14}H_{18}ON$, feine Nadeln (aus verd. A.),

F. 229° (Zers.) (C_6H_5O)₂O erzeugt ein *Monoacetylderiv.*, $C_{10}H_{14}O_3$, Kp_{-1} 124°, CH_3J in Ggw. von alkoh. C_6H_5ONa zwei Methylierungsprodd., $C_6H_{14}O_3$, a) *Tetramethylcyclopentandion* (II.), Kp_{-15} 86—90°, b) *O-Methylderiv. des Enols* (III.), Kp_{-16} 110—113°. Verss. zur Darst. des Hydrazons, des Semicarbazons, des Oxims u. des Phenylurethans waren erfolglos. — α, α, δ *Trimethylävalinsäureester* wird analog dem vorigen aus dem fl. Dimethylbernsteinsäureesterchlorid, $(CH_3)_2C(CO_2C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COCl$, das neben dem festen Isomeren entsteht (das entsprechende *Anilid* hat F. 83°) bereitet, hat gleichen Kp_{-12} (103°) wie das Isomere, läßt sich aber nicht in eine cycl. Verb. überführen. *Semicarbazon*, F. 126°, all. in Bzl., unl. in Lg. — α, α, δ *Trimethylävalinsäure*, Blättchen (aus Lg.), F. 86°. *Semicarbazon*, F. 172°. (Ann. de Chimie [9] 19. 327—55. 1923.) SPIEGEL.

B. F. Hunter, *Die Beweglichkeit symmetrischer dreizähliger Systeme*. Teil I. *Systeme mit endständigen Phenylgruppen*. Auf Grund der bekannten Alkylierungs- u. Spaltprodd. der Verb. $C_6H_5NH \cdot N : N \cdot C_6H_5$, $C_6H_5NHCH : N \cdot C_6H_5$, $C_6H_5 \cdot CH_2N : CHC_6H_5$, $C_6H_5CH_2 \cdot CH : CHC_6H_5$, *Glutaconsäure* u. α, γ *Diphenylpropen* kommt Vf. zu dem Schluß, daß die B. tautomere Verb. dieser Substanzen zuerst auf die Möglichkeit leichter Abspaltbarkeit des α -H-Atoms zurückzuführen ist, u. daß ferner ein polar gebautes aktivierendes Agens dabei erforderlich ist. (Chem. News 128. 181—82. South Kensington, Royal Coll. of Sc.) HABERLAND.

O. Hinsberg, *Über die Oxyde der raumisomeren Trithiobenzaldehyde*. Vf. erwidert auf die Arbeit von FROMM u. SCHULTIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 937; C. 1923. I. 1567). Er beanstandet die Trennung der Oxydationsprodd. der *Trithiobenzaldehyde* mittels Alkali, da cycl. Sulfoxydsulfone dagegen wenig beständig sind. In diesen unstabilen Verb. sind auch die SO_2 -Gruppen durch HJ reduzierbar, entgegen der allgemeinen Regel. — Die Existenz des δ -*Trithiobenzaldehyds* (F. 180°) wird aufrecht erhalten, da Vf. dessen quantitative Umwandlung in die β -Form beim Umkrystallisieren aus Eg. festgestellt hat. — Das α -*Trithiobenzaldehydperoxyd* (Disulfonsulfoxid), Zers. bei 255°, ist eine einheitliche Verb., wie die Einw. von 2% ig. NaOH beweist. Nicht so sicher gilt dies von dem δ -*Trithiobenzaldehydtetroxyd*. — Das von FROMM u. SCHULTIS als neu beschriebene *Tribenzaltrisulfon* hat Vf. schon in seiner früheren Arbeit angeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 417—19. Freiburg i. B.) LINDENBAUM.

M. Tiffeneau und J. Lévy, *Semipinakolinumlagerungen*. I. *Wasserabspaltung der Aryldialkylglykole durch Wärme und Säuren*. (Vgl. TIFFENEAU u. ORECHOW, Bull. Soc. Chim. de France. [4] 29. 422; C. 1921. III. 1083.) Bei den Aryldialkylglykolen ist die Semihydrobenzoinumlagerung (Abspaltung des tertiären OH) die Regel sowohl bei Wasserabspaltung durch bloßes Erhitzen (Dest. unter gewöhnlichem Druck) als bei Erhitzen mit verd. Säuren. Lediglich bei Verwendung von konz. H_2SO_4 als Abspaltungsmittel tritt regelmäßig die Semipinakolinumlagerung unter Abspaltung des sekund. OH ein. Die Abspaltung von H_2O bei der Dest. erfolgt sowohl bei *Phenyl dimethyl-* wie bei *Phenyl diäthylglykol*, nicht aber *Phenyl dipropyl-*, *Phenyl dibutyl-* u. *Phenyl dibenzylglykol* (das letzte spaltet mit verd. Säure das sekund. OH ab); wird aber C_6H_5 durch $C_6H_4 \cdot OCH_3$ ersetzt, so scheint die aus obigem hervorgehende Festigung des tertiären OH wieder aufgehoben, denn *Anisyl diäthylglykol* wie *Anisyl dibenzylglykol* erleiden bei Dest. unter gewöhnlichem Druck wieder die Semihydrobenzoinumlagerung. Auch bei Einw. von verd. Säuren macht sich jene Festigung durch die höheren Alkyle geltend. Für die Umlagerung der Dimethyl- u. der Diäthylverb. genügt Säure 1:5, für die Dipropylverb. muß bereits Säure 1:3 u. für die Dibutylverb. 50% ig. Säure benutzt werden. — Bezgl. der hypnot. Wrkg. der Aryldialkylglykole vgl. TIFFENEAU u. DORLENCOURT (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1343; C. 1923. III. 1118).

Versuchsteil. *Phenyl diäthylglykol*, *1-Phenyl-2-äthylbutan-1, 2-diol*, C_8H_8 .

CH(OH)·C(OH)(C₂H₅)₂, aus Phenylglykolsäureäthylester u. C₂H₅MgBr, leichte Nadeln (aus PAe.), F. 89°, Kp.₂₀ 163—165°, sl. in sd. A., wl. in W. (0,29% bei 20°). Gibt

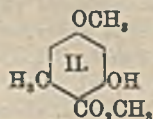
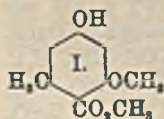
mit P₂O₅ u. konz. Oxalsäure nur *Diäthylstyrolenoxyd*, C₈H₈·CH—C(C₂H₅)₂, mit verd. Säuren außerdem *Phenyläthylacetaldehyd*, mit konz. H₂SO₄ *3-Phenylhexanon-4*. — *3-Phenylhexanon-3,4-diol*, C₁₁H₁₄O₂ = (C₂H₅)₂C(OH)·CH(OH)·C₂H₅, aus *Propioin*, C₂H₅·CO·CH(OH)·C₂H₅ u. C₂H₅MgBr, Nadeln (aus PAe.), F. 49—50°, Kp.₁₅ 160 bis 161°. — *3-Phenylhexanon-4*, (C₂H₅)₂C(C₂H₅)·CH·CO·C₂H₅, entsteht auch aus dem vorigen durch k. konz. H₂SO₄, gelbliches, ziemlich leichtfl. Öl, Kp.₂₀ 122—126°, Kp.₁₅ 115—117°, Kp.₁₂ 114—116°, D.⁰ 0,978, D.²⁰ 0,965. *Semicarbazon*, C₁₁H₁₃ON₂, F. 139—140°, sl. in sd. A. von 90° u. Bzl. *Oxim*, C₁₁H₁₇ON, F. 57—58°. — *Diäthylacetophenon*, *1-Phenyl-2-äthylbutanon-1* (vgl. HALLER u. BAUER, C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1472; C. 1910. II. 390). *Semicarbazon*, F. 172—173°, gibt mit demjenigen des vorst. Ketons starke Depression des F. — *Diäthylstyrolenoxyd*, Kp.₇₆₀ 232—236°, Kp.₁₅ 124—130°, Kp.₁₂ 120—128°. Gibt kein Semicarbazon. Wird durch konz. H₂SO₄ zu *3-Phenylhexanon-4* umgelagert. — *Phenyläthylacetaldehyd*, Kp.₇₆₀ 235—238°, Kp.₁₄ 119—121°, D.⁰ 0,996. *Semicarbazon*, C₈H₉N₂O, F. 181°. — *Phenyldipropylglykol*, *1-Phenyl-2-propylpentan-1,2-diol*, C₁₄H₂₂O₂, wollige Nadeln (aus PAe.), F. 100—101°, Kp. 290—300°, Kp.₂₀ 175—180°, sl. in A. u. sd. Bzl., swl. in W. — *4-Phenyl-octanon-5*, (C₂H₅)₂C(C₂H₇)CH·CO·C₂H₇, aus dem vorigen oder *4-Phenyl-octan-4,5-diol* (vgl. unten) durch konz. H₂SO₄, Kp.₂₀ 140—142°, D.⁰ 0,952. *Semicarbazon*, C₁₅H₂₃ON₂, F. 107—108°. — *4-Phenyl-octan-4,5-diol*, C₁₄H₂₂O₂, aus *Butyrolin* (Kp.₂₀ 86—89°) u. C₂H₅MgBr, Krystalle (aus PAe., schwierig erhältlich), F. 59—60°, Kp.₁₅ 178—179°, äußerst ll. in den üblichen Lösungsmm. — *Phenyldipropylacetaldehyd*, bei Kochen von Phenyldipropylglykol [neben einer mit Wasserdampf flüchtigen, kein Semicarbazon bildendes Verb. (wahrscheinlich *Dipropylacetophenon*), Kp.₇₆₅ 260—261°, D.⁰ 0,957]. *Semicarbazon*, feine Nadeln (aus A.), F. 160—161°. — *Phenyläthylbutylglykol*, *6-Phenyl-5-butylhexan-5,6-diol*, C₈H₅·CH(OH)·C(OH)(C₂H₅)₂, Krystalle (aus Bzl. + PAe.), F. 102—103°. Kp. 330—340°, Kp.₂₀ gegen 220—230°, sl. in A. von 90°, wl. in W. (0,015% bei 20°). — *6-Phenyldecanon-5*, (C₂H₅)₂C(C₂H₅)CH·CO·C₂H₅, aus dem vorigen durch konz. H₂SO₄, Kp.₇₇ 285—287°, Kp.₂₀ 165—170°, D.⁰ 0,934. *Semicarbazon*, F. 100—101°. *Oxim*, F. 55—56°. — *Dibutylacetophenon*, *1-Phenyl-2-butylhexanon-1*, C₈H₅·CO·CH(C₂H₅)₂, aus obigem Glykol durch 50%ig. H₂SO₄ u. aus *Dibutylacetylchlorid* (Kp.₂₀ 110°) u. Bzl. mit AlCl₃, Kp. 285—290°, Kp.₁₅ 170—176°, D.⁰ 0,935, liefert weder Semicarbazon noch Oxim. — *Anisyläthylglykol*, *1-Anisyl-2-äthylbutan-1,2-diol*, CH₃·O·C₆H₄·CH(OH)(C₂H₅)₂, Krystalle (aus Bzl. + PAe.), F. 78—79°, sl. in A., wl. in W. (0,26% bei 20°), dest. bei 260—270° unter Verlust von H₂O, bildet hierbei u. ebenso mit 50%ig. H₂SO₄ wahrscheinlich *Anisyläthylacetaldehyd*, Kp.₂₀ 165—167° (*Semicarbazon* vom F. 131 bis 133°). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 735—59. 1923.) SPIEGEL.

M. Tiffeneau und J. Lévy, *Semipinakolinumlagerungen*. II. *Eignung der Radikale zur Wanderung bei den Pinakolin- und Semipinakolinumlagerungen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1923. III. 1220. *Phenyläthylacetone*, *3-Phenylpentanon-2* wurde auch aus Phenylacetone mit C₂H₅Br in alkohol. C₂H₅ONa-Lsg. hergestellt, Kp. 220—225°. *Semicarbazon*, F. 188—189°. — *2-Phenylpentan-3-ol*, (C₂H₅)₂CH·CH·CH(OH)·C₂H₅, aus *Hydratropaaldehyd* mit C₂H₅MgBr, Kp.₂₀ 134—137°. — *2-Phenylpentanon-3*, aus dem vorigen durch H₂CrO₄ in Essigsäure, Kp. 225°. *Semicarbazon*, F. 136°. — *1-Phenyl-2-methylbutan-2-ol* wurde aus Phenylacetone u. C₂H₅MgBr hergestellt. Gibt bei Entwässerung mit (C₂H₅)₂O + H₂SO₄ *Methyläthylstyrolen*, *1-Phenyl-2-methylbutylen-1*, Kp.₇₆₀ 199—200°, Kp.₂₀ 98 bis 100°, D. 0,924; *Nitrosit*, F. 129—130°, wl. in A., leichter l. in Bzl. — *Phenylbenzylacetone*, *3,4-Diphenylbutanon-2* wurde auch durch Benzylierung von Phenyl-

aceton dargestellt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 759—79. 1923. Paris, Hôp. Boucicaut.) SPIEGEL.

C. Weygand, *Über isomere p'-Methylchalkone*. (Vorläufige Mitt.) Der F. des *p'-Methylchalkons*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$, ist von v. KOSTANECKI u. ROSSBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2246. [1896]) zu 77°, von SORGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1070; C. 1902. I. 929) zu 59—60°, von DILTNEY (Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 188; C. 1921. I. 676) wieder zu 77° angegeben worden. Vf. erhielt aus *p*-Methylacetophenon, Benzaldehyd u. C_6H_5ONa anfänglich stets die Verb. von F. 59°, nach Monaten jedoch plötzlich beim Umkrystallisieren die Verb. von F. 77°, worauf alle nicht luftdicht verschlossenen Präparate ebenfalls diesen F. annahmen. Bei erneuter Darst. entstand jetzt stets die höher schm. Form. Wird diese auf 135° erhitzt, so ist sie regelmäßig nach 90—95° Sek. noch unverändert, nach 95 bis 100 Sek. aber in die 59°-Form übergegangen. Beide Formen geben nach der Gefriermethode dasselbe Mol.-Gew. 77°-Form, Nadeln aus A., Prismen aus Bzl. 59°-Form, Büschel aus A. von 30° beim Abkühlen auf -20° (Keime der 77°-Form fernhalten!), in einem einzigen Fall achteckige Prismen. Die 77°-Form ist bedeutend härter als die andere. Die 59°-Form ist bei 21° ca. 3mal so ll. in Bzl. wie die 77°-Form. H_2SO_4 -Lsg. beider Formen orangegelb, mit W. fällt die 77°-Form aus. Über die Art dieser Isomerie wird noch nichts Bestimmtes gesagt. Die Additionsprodd. beider Formen sind ident. — *Dibromid*, $C_{16}H_{14}OBr_2$. Darst. in Chlf. Aus Bzl.-A., F. 175—176°. — *Verb. 2* $C_{16}H_{14}O, SnCl_4$. Darst. in Bzl. Hellgelbe Krystalle, F. ca. 85°. — *Verb. 1* $C_{16}H_{14}O, C_6H_5NH_2$. Mit Anilin in A. + einigen Tropfen 2-n. NaOH. Krystalle aus A., F. 141°. Die Verb. ist ident. mit dem [β -Phenyl- β -anilinoäthyl]-*p*-tolylketon, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$, von MAYER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 395; C. 1905. I. 1317), denn sie bildet sich auch nach dessen Angaben aus Benzalanilin u. *p*-Methylacetophenon. Den von MAYER angegebenen F. 173° hat Vf. nicht beobachtet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 413—17. Leipzig, Univ.) LINDENBAUM.

Alexander St. Pfau, *Über die Konstitution des Sparassols*. Durch Auskochen der getrockneten Flechte *Evernia prunastri* Ach. (Familie der Parmeliaceae) mit CH_3OH u. Dampfdest. des Extraktes hat Vf. eine Substanz erhalten, die ident. ist mit dem Sparassol von WEDEKIND u. FLEISCHER (S. 417). Die Verb. besitzt jedoch nicht die ihr von diesen Forschern zugeschriebene Formel I, sondern ist ident. mit



Everninsäuremethylester (II). $C_{10}H_{12}O_4$, Nadeln aus A., F. 67—68°, mit den in der Literatur angegebenen Eigenschaften. Die intensive Violettfärbung mit alkoh. $FeCl_3$ spricht schon für eine o-ständige OH-

Gruppe. Beim Verseifen entsteht *Everninsäure*, F. 170—171° (Bloc Maquenne), die durch Methylieren wieder die Ausgangssubstanz, durch Äthylieren den *Äthylester*, F. 73—74°, durch Acetylieren die *Acetylverb.*, F. 107—108°, durch CO_2 -Abspaltung *Orcinmonomethyläther*, F. 62°, liefert. Letzterer wurde weiter in den Dimethyläther u. dessen *Dibromid*, F. 161°, übergeführt. Schließlich hat Vf. auch die Ausgangssubstanz durch Acetylieren in das von WEDEKIND u. FLEISCHER beschriebene *Acetosparassol*, F. 62—63°, übergeführt. — Der Irrtum von WEDEKIND u. FLEISCHER basiert darauf, daß HERZIG u. WENZEL (Monatshefte f. Chemie 24. 900; C. 1904. I. 511) den F. der Everninsäure infolge langsamen Erhitzens um ca. 25° zu tief gefunden u. außerdem noch die alten Formeln für Orcincarbonensäure u. Orsellinsäure angewendet haben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 468—70. Vernier bei Genf.) LINDENBAUM.

Ernat Späth und Karl Jeschki, *Über das Sparassol*. Die Arbeit deckt sich im Resultat mit der von PFAU (vorst. Ref.). Vf. haben Orsellinsäure nach HOESCH

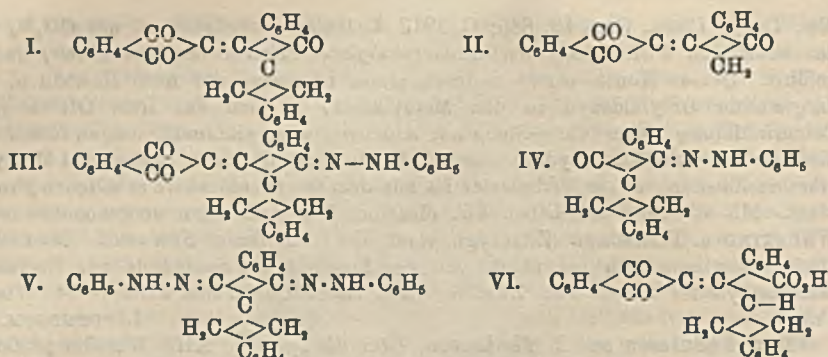
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 886; C. 1913. I. 1680) synthetisiert u. mit CH_3N_3 in den bekannten 4-Methylätherorsellinsäuremethylester (Everninsäuremethylester) übergeführt. Dessen Konst. wurde dadurch streng bewiesen, daß nach HOESCH (l. c.) dargestellter Orcylaldehyd in den Methyläther, in dem das freie OH wegen Cumarinbildung sicher die o-Stelle zur Aldehydgruppe einnimmt, umgewandelt u. dieser zu Everninsäure oxydiert wurde. Letztere ist demnach bestimmt 4-Methylätherorsellinsäure, u. ihr Methylester ist mit dem aus Orsellinsäure erhaltenen Prod. ident. Mit diesem Ester haben Vf. dieselben Umwandlungen vorgenommen wie WEDEKIND u. FLEISCHER (Zitat vgl. vorst. Ref.) mit ihrem Sparassol. Sämtliche Deriv. erwiesen sich als ident. An der Identität des Sparassols mit Everninsäuremethylester besteht kein Zweifel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 471—74. Wien, Univ.)

LINDENBAUM.

Dan Rădulescu und I. Tănăsescu, Über die Spirane. XIII. Mitteilung. Darstellung und Eigenschaften der aminierten Spirane von Benzalpentacerythrit und ihrer Derivate. Versuche zur Spaltung in optisch-aktive Antipoden. (XII. vgl. RĂDULESCU, Bulet. Societaŭ. de Ştiinŭe din Cluj I. 356; C. 1923. III. 1081.) Es gelang nicht, die bereits früher (Bulet. Societaŭ. de Ştiinŭe din Cluj I. 192; C. 1923. III. 138) beschriebenen Bisaminobenzalpentacerythritspirane mittels opt.-akt. Säuren in opt.-akt. Komponenten zu spalten. In wss. Lsg. wirkten Weinsäure u. Bromcamphorsulfonsäure teilweise hydrolysierend.

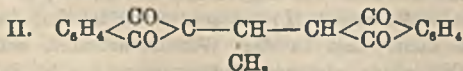
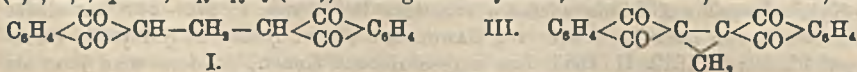
Pentacerythrit. Bei der Darst. nach WIEGAND u. TOLLENS (LIEBIGS Ann. 265. 319) entsteht ein Nebenprod. vom F. 220°, dessen F. jene durch Umkrystallisieren nicht mehr erhöhen konnten. Vf. gelang durch Krystallisation aus 95% ig. A. die vollkommene Überführung in Pentacerythrit vom richtigen F. (254°). Ersetzt man in der Darst. CH_2O durch Trioxymethylen, so wird die Ausbeute verbessert. — Bis-p-dimethylaminobenzalpentacerythritspiran. Chlorhydrat, $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$, aus der filtrierten Lsg. der Base in völlig trockenem Essigester durch gut getrocknetes HCl-Gas, F. 219°, färbt sich allmählich selbst im Exsiccator grünlichgelb; die wss. Lsg. spaltet langsam Dimethylaminobenzaldehyd ab. — Dibenzoylbis-o-aminobenzalpentacerythritspiran, $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{N}_2$, aus dem Spiran (l. c.) u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ in Pyridin, mikrokrySTALLIN. Pulver (aus A.), F. 206—207°. — Diacetyl-bis-o-aminobenzalpentacerythritspiran, $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{N}_2$, mit $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$ bereitet, F. 173°. — Bis-m-aminobenzalpentacerythritspiran. Chlorhydrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$, weniger l. in W. als das o-Verb., sll. in A. — Dibenzoylderiv. des vorigen, $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{N}_2$, F. 159—160°. — Diacetylderiv., $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{N}_2$, F. 140°. (Bulet. Societaŭ. de Ştiinŭe din Cluj I. 528—37. 1923.) Sp.

Dan Rădulescu und Mircea Ionescu, Über die Spirane. XIV. Mitteilung. Das Anhydro-1,3-indandionindan-2,2-spiran. (XIII. vgl. vorst. Ref.). Das von FECHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3890; C. 1907. II. 1493) bei der Einw. von o-Xylylenbromid auf Diketoxydrinden erhaltene Prod. vom F. 245—246° hat weder die von diesem noch die früher von RADULESCU (Bulet. Societ. de Ştiinŭe din Bucureşti 21. 32; C. 1912. II. 1363) ihm zugeschriebene Konst., sondern wird jetzt als Anhydroindandionindan-2,2-spiran (I.) betrachtet. Es ist fast das einzige Prod. der Rk., wenn man in konz. Lsg. in der Wärme arbeitet, während aus Indan-1,3-dion mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ unter gleichen Bedingungen das Na-Salz des Anhydrobis-1,3-indandions (II.) entsteht (vgl. WISLICENUS u. KÖTZLE, LIEBIGS Ann. 252. 76 [1889]). Es wurde ferner aus Xylylenbromid u. Anhydro-1,3-indandion als einziges Reaktionsprod. gewonnen. Der Irrtum RADULESCUS, der durch wiederholte Krystallisationen den F. 256—257° u. eine abweichende Zus. gefunden hatte, erklärt sich durch die Neigung der Verb., hartnäckig Lösungsm. festzuhalten. Durch Krystallisieren aus Lg. wurde sie jetzt vom F. 262° mit für $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_6$ stimmenden Analysenzahlen erhalten. Unter gewissen Umständen gibt sie mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ ein Monohydraxon (III.), unter anderen das Monophenylhydraxon (IV.) u. Diphenyl-



hydrazon (V.) des Fechtschen Spirans. Mit alkoh. KOH liefert sie das Salz einer Säure (VI.), die gefärbt ist u. sich wie die früher (vgl. RADULESCU u. TANASESCU, Bulet. Societaț. de Științe din Cluj 1. 185; C. 1923. III. 137) untersuchten Säuren verhält. — *Monophenylhydrazon des Anhydrobis-1,3-indandionindan-1,3-spirans*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$ (III.), bei Erhitzen des Spirans mit Überschuß von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ im CO_2 -Strom, dunkelgelbe Prismen (aus A.), F. 212°. — *Mono- u. Diphenylhydrazon des 1,3-Indandionindan-2,2-spirans* entstehen, wenn 1,5 g des Spirans mit 30 g $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, 4 Stdn. im Einschlußrohr auf 130° erhitzt, dann 4 Tage unter zeitweiligem Schütteln in der Kälte belassen werden. Der mit k. A. erschöpfend ausgewaschene Nd. ist das Monohydrazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$ (IV.), gelborange, F. 229°; aus dem alkoh. Filtrat fällt durch verd. Essigsäure das Dihydrazon (V.), gelbe Krystalle (aus A.), F. 176°. — *Säure* $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4$ (VI.), amorph, gelb, F. 195° (Zers.), einbas.; die wss. Lsg. des Na-Salzes gibt mit Ba-, Ca-, Pb-, Ag-, Ni-, Cu-, Co-Salzen Ndd., deren Zus. infolge teilweiser Hydrolyse wechselt. (Bulet. Societaț. de Științe din Cluj 1. 566—75. 1923) SPIEGEL.

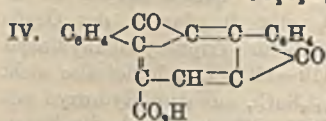
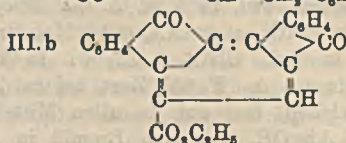
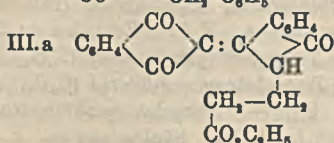
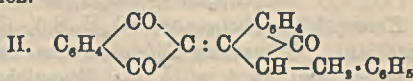
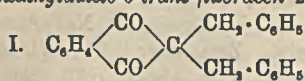
Dan Rădulescu, Über die Spirane. XV. Mitteilung. Allgemeine Methode zur Synthese der heterocyclischen Dispirane und der β, β -Methylenbisindandione. (Vorläufige Mitteilung.) (XIV. vgl. vorst. Bef.) Kondensiert man *Formaldehyd* mit *Indandion* in alkal. Lsg. (Pyridin oder KOH), so erhält man fast quantitativ ziegelrote krystallin. Salze des β, β -Methylenbisindandions, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4$ (I.), das, daraus durch Säuren freigestellt, aus Essigsäure als schwach rötliches krystallin. Pulver, F. 204 bis 205° (Zers.), gewonnen wird. Entsprechend entsteht mit *Acetaldehyd* das β, β -Äthylidenbisindandion (II.), F. 216—218°, u. die Rk. scheint allgemeiner Natur zu sein. Das Dinatriumsalz von I. liefert mit J das *Bis-1,3-indandioncyclopropan* (2,1; 2,2)-spiran, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4$ (III.), ockergelbe Krystalle, F. 235—240°, unl. in A., Ä.



u. Essigester, l. in w. Ameisensäure u. Pyridin. (Bulet. Societaț. de Științe din Cluj 1. 628—30. 1923.) SPIEGEL.

Dan Rădulescu und Mirocea Ionescu, Über einige neue monosubstituierte Derivate des Biindons und über einen neuen Typus von polynuclearem Kohlenwasserstoff, das „Fluoracen“. Die bei der Einw. von Xylylenbromid auf ein Indandion aufgefundene Nebenrk., bei der zunächst eine Autokondensation des Indandions zum Biindon stattfindet (S. 2249) geht in größerem oder kleinerem Maße auch bei Einw. anderer Halogenderivate vor sich. So entsteht mit Benzylchlorid außer

dem *Dibenzylindandion* (vgl. RADULESCU u. TANAESCU, Bulet. Societ. de Ştiinţe din Cluj 1. 185; C. 1923. III. 137) auch *2-Benzylbiindon* (II.), das auch aus reinem Biindon erhalten werden kann, mit β -Jodpropionsäureester aus dem Indandion wie aus Biindon lediglich das durch Kondensation der II. entsprechenden Verb. (III.a) hervorgegangene Prod. (III.b), das ein Monophenylhydraton liefert u. durch Alkalien lediglich zur entsprechenden Säure (IV.) verseift wird. Für das in den letzten Verbb. auftretende komplexe Ringsystem, für das 5 isomere Formen möglich sind, wird die Bezeichnung *Fluoracen* vorgeschlagen. Die Verb. III.b ist dann als *Carboxäthylidketo-o-trans-fluoracen* zu bezeichnen.



2-Benzylbiindon, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (II.). Nachdem aus dem Reaktionsprod. von Dinatriumsalz des Indandions u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ die Verb. I. durch sd. A. ausgezogen ist, wird der Rückstand mit sd. Aceton behandelt u. das Filtrat eingeengt.

Gelbe Prismen (aus Lg.), F. 178°, zll. in Aceton u. Bzl., wl. in A., unl. in W., in alkoh. Alkalien mit purpurroter Farbe l. (weniger intensiv u. rötlicher als Biindon), in der Wärme auch in wss. Alkalien l. — *Carboxäthylidketo-o-trans-fluoracen*, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (III.b), citronengelbe Nadeln (aus Eg., dann mit 95% ig. A. ausgezogen), F. (nach Krystallisation aus Lg.) 206–207°, fast unl. in k. A., l. in sd. Lg. u. Nitrobenzol, in konz. H_2SO_4 orangegeb l., entfärbt in Kälte weder Br (in Chlf.) noch KMnO_4 (in Aceton). *Phenylhydraton*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, ziegelrotes krystallin. Pulver (aus sd. Bzl.), F. 234°. — *Diketo-ortho-trans-fluoracencarbonsäure*, $\text{O}_{21}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (IV.), amorphes Pulver, F. 320°. *K-Salz*, gelbe Nadeln (aus sd. A.). (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Cluj 1. 621–27. 1923. Cluj, Univ.) SPIEGEL.

Erich Krause und Rudolf Pohland, *Dicyclohexylzinn*, *Hexacyclohexyl-distannan* und andere *Cyclohexylzinnverbindungen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 173; 54. 2060; C. 1920. I. 705; 1921. III. 1158.) Aus wasserfreiem SnCl_4 u. Cyclohexyl-MgBr (I) entsteht das leuchtend gelbe Dicyclohexylzinn. Dies läßt sich nicht, wie die Phenylverb., in Sn u. *Hexacyclohexyl-distannan* (II) umwandeln, was auf ster. Wrkg. der Hydrierung zurückgeführt wird. II erhält man aber leicht durch Red. von *Tricyclohexylzinnbromid* (III) mit Na in Xylol; es gleicht der Pb-Verb. in Krystallform, ist aber farblos u. im festen Zustand bimolekular, in verd. Lsg. dagegen monomolekular. Aus SnCl_4 u. I entsteht II neben *Tetracyclohexylzinn* (IV) durch reduzierende Wrkg. des RMgBr . Cyclohexyl haftet an sich fester am Metall als Phenyl, denn IV läßt sich durch Br direkt zum Triarylmonobromid bromieren, was bei der Phenylverb. nur nach der Pyridinmethode (deren Priorität, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 912; 56. 1801; C. 1918. II. 442; 1923. III. 852, erneut beansprucht wird) gelingt. — Die aus fl. Tricyclohexylzinnalkylen gefundene Atomrefraktion für Sn steht den aus Phenylverb. u. a. gefundenen Werten nahe, die Cyclohexyl-Sn-Bindung bewirkt also keine Exaltation.

Cyclohexylbromid. Darst. nach FREUNDLER u. DAMOND (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 593; C. 1905. II. 1429), jedoch zuletzt 15–20 Min. bei 100° (Ausbeute 95%), oder aus Cyclohexanol u. HBr, zuletzt im Rohr bei 100°. $K_{\text{P-10.5}} 52,5^\circ$. $D_{40}^{16.5}$ (Vak.) 1,3348. $M_{\text{RH}_2} = 35,59$ (ber. 35,30). — *Cyclohexylchlorid*. $K_{\text{P-10.5}} 141^\circ$.

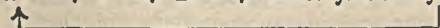
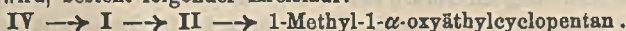
D.²⁰/₄ (Vak.) 1,000; $MR_{H_a} = 32,47$ (ber. 32,43). — *Tetracyclohexylzinn*, $C_24H_{48}Sn$ (IV). (Vgl. GRÜTTNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3265; C. 1915. I. 200.) Aus Cyclohexyl-MgX u. $SnCl_2$ in Bzl. über III + $C_6H_{11}MgBr$. Plättchen aus Bzl. F. 263 bis 264°; bei 307° Zers. unter B. von Sn. — *Dicyclohexylzinn*, $C_{12}H_{24}Sn$. Aus I in Ä. + Bzl. u. $SnCl_2$ (2 Stdn. kochen). Gelbes Pulver (aus Bzl., Füllen mit A. u. Ä.), F. 176—178°, Fl. rot, bei ca. 285° B. von Sn. Sll. in Bzl., wl. in Ä., swl. in A. Verd. Lsgg. grünlich-gelb, starke Lsgg. dunkelorange, an der Luft weißer Nd. von Dicyclohexylzinnoxyd. Mit Cyclohexylbromid bei 140° Rk. nach:



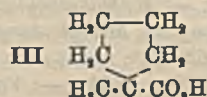
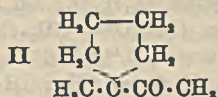
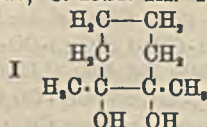
— *Hexacyclohexylzinn*, $(C_6H_{11})_6Sn$ (II). Aus III in Xylol mit Na; Ausbeute 90%. Glänzende Täfelchen aus Bzl. oder Xylol. Zers. über 300°. Wl. in k. Benzol, swl. in A. u. Ä. — *Tricyclohexylzinnbromid*, $(C_6H_{11})_3SnBr$ (III). Aus IV in $CHCl_3$ oder CCl_4 mit 1 Mol. Br_2 ; Prismen aus A. F. 77°. Zers. bei ca. 280°. Sll. in Bzl., $CHCl_3$ u. Ä., wl. in k. A. — *Tricyclohexylzinnjodid*, $(C_6H_{11})_3SnJ$, Tafeln aus A. F. 65°, Zers. bei ca. 290°. — *Tricyclohexylzinnfluorid* $(C_6H_{11})_3SnF$. Nadelchen, fast unl. in allen Mitteln außer Eg. — *Tricyclohexylzinnhydroxyd*, $(C_6H_{11})_3SnOH$, aus dem Bromid in Ä. mit 15%_{ig} KOH. Säulen aus A., F. unscharf 220—222°. Erhitzen im Vakuum über P_2O_5 gibt die der B. des Oxyds entsprechende Gewichtsabnahme. Das Gleiche gilt für Triphenylzinnhydroxyd (vgl. ARONHEIM, LIEBIGS Ann. 194. 4 [1879]), F. 119—120°; dies bildet also nicht mehrere Hydrate. — *Tricyclohexylzinnchlorid*, $(C_6H_{11})_3SnCl$, aus dem Hydroxyd mit verd. HCl. Stäbchen, F. 129—130°, Zers. bei ca. 286°. Weniger l. als die Br- u. J-Verbb. — *Dicyclohexylzinnä Dibromid*, $(C_6H_{11})_2SnBr_2$. Durch Kochen von IV in $CHCl_3$ oder CCl_4 mit 2 Br_2 . Asbestähnliche Nadeln, F. 58° (unscharf). — *Dicyclohexylzinnä Dihydroxyd* (bez. Oxyd), aus dem Vorigen in Ä. mit W. oder 5%_{ig} KOH. Weißes Pulver, Sintern bei 287°, F. 280° unter Zers. Unl. in organ. Mitteln. — *Dicyclohexylzinnä Dichlorid*, $(C_6H_{11})_2SnCl_2$, aus dem Vorigen mit konz. HCl. Asbestähnliche Nadeln, F. 88—89°. Zers. bei ca. 220°. Mit viel W. Hydrolyse, an Luft beständig. — *Dicyclohexylzinnä Difluorid*, $(C_6H_{11})_2SnF_2$, weißes Pulver, F. 278°, l. nur in Eg. — *Dicyclohexylzinnä Jodid*, $(C_6H_{11})_2SnJ_2$. Weißes Krystallpulver aus absol. A. F. 42°. — *Tricyclohexylmethylzinn*, $(C_6H_{11})_3SnCH_3$, aus III mit CH_3MgJ . Weißes Öl, bei tiefer Temp. glasartig; Kp_{15} 221°. Mischbar mit Bzl. u. Ä., swl. in A. u. W. D.²¹/₄ (Vak.) 1,1945. $MR_{H_a} = 99,632$, $MR_D = 100,180$, $M\Delta_{\gamma-a} = 3,098$, $M\Delta_{\beta-a} = 1,936$. Daraus für Sn: $AR_{H_a} = 14,461$, $AR_D = 14,642$, $A\Delta_{\gamma-a} = 1,018$, $A\Delta_{\beta-a} = 0,643$. (Aus Triphenylmethylzinn für Sn gefunden: $AR_{H_a} = 14,53$, $A\Delta_{\gamma-a} = 1,440$, $A\Delta_{\beta-a} = 0,870$.) — *Tricyclohexyläthylzinn*, $(C_6H_{11})_3SnC_2H_5$, Kp_{15} 227—228° (Zers.). D.¹⁵/₄ (Vak.) 1,1875. $MR_{H_a} = 104,246$; $MR_D = 104,820$, $M\Delta_{\gamma-a} = 3,208$, $M\Delta_{\beta-a} = 2,014$. Danach für Sn: $AR_{H_a} = 14,477$, $AR_D = 14,664$, $A\Delta_{\gamma-a} = 1,014$, $A\Delta_{\beta-a} = 0,652$. — *Tricyclohexylphenylzinn*, $(C_6H_{11})_3SnC_6H_5$. Aus dem Bromid u. überschüssigem C_6H_5MgBr . Weiße Krystalle aus Bzl. durch Zusatz von A. F. 191—192°. L. in Bzl. u. $CHCl_3$, wl. in h. A. — *Tricyclohexyl-p-tolylzinn*, $(C_6H_{11})_3SnC_7H_7(p)$. Weiße Stäbchen aus A. F. 111°. — *Triphenylcyclohexylzinn*, $(C_6H_5)_3SnC_6H_{11}$, Nadeln aus A. F. 131—132°. Mit J_2 wird Phenyl abgespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 532—44. Berlin, Techn. Hochsch.) ARNDT.

S. Nametkin und N. Delektorsky, Über die Pinakolinumlagerung bei der Dehydratation des 1,2-Dimethylcyclohexandiol-1,2. Die Dehydratation alicycl. α -Glykole aus der Gruppe der Pinakone mit beiden OH in demselben Ring wurde am 1,2-Dimethylcyclohexandiol-1,2 (I) von PRILESCHAJEFF (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1411; C. 1911. I. 1279) untersucht. Dabei bildet sich 1-Methyl-1-acetylcyclopentan (II), das von MEERWEIN (LIEBIGS Ann. 417. 264; C. 1919. I. 632) auf anderem Wege erhalten wurde. Die Identität folgt aus der Oxydation zur be-

kannten Säure III. Während hier der 6-Ring in den 5-Ring übergeht, entsteht bei der Dehydratation des II entsprechenden Pinakolinalkohols unter Rückbildung des 6-Rings *1,2-Dimethylcyclohexen-1* (IV) (MEERWEIN). Da I aus diesem KW-stoff dargestellt wird, besteht folgender Kreislauf:

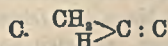
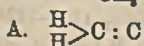
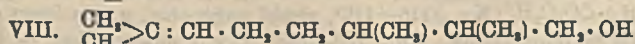
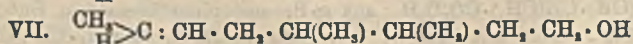
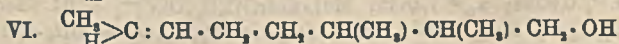
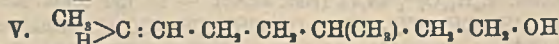
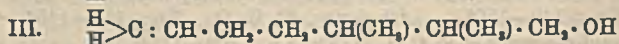
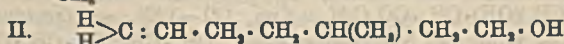
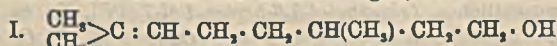


Versuche. IV, C_8H_{14} . Aus *1,2-Dimethylcyclohexanol-1* mit 50%ig. H_2SO_4 (Wasserbad, 4 Stdn.). Kp._{753} 134–136°, D.^{20}_4 0,8215, n_{20} = 1,4590, M = 36,64 (ber. 36,48). *Dibromid*, $F. 142\text{--}143^\circ$. — *1,2-Dimethylcyclohexen-1-oxyd*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (V). Aus IV mit Benzoylperoxyd in Ä. (Zimmertemp., 5 Tage). Kp._{740} 150,5–151°, D.^{20}_4 0,9178, D.^{16}_4 0,9213, n_{20} = 1,4449, M = 36,53 (ber. 36,39). — (I). Aus V mit (mit H_2SO_4 angesäuertem) W. unter Kühlung. Nadeln. $F. 92\text{--}92,5^\circ$. Verschieden von der durch Oxydation desselben KW-stoffs mit KMnO_4 von WALLACH (LIEBIGS Ann. 396. 279; C. 1913. I. 1600) erhaltenen Verb. Wahrscheinlich ist diese die *trans*-, I die *cis*-Form (vgl. NAMETKIN u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1803 ff.; C. 1923. III. 1217. 1218). — II, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$. Aus I mit (mit H_2SO_4 an-



gesäuertem) W. (150–160°, 3 Stdn.). Reinigung über das *Semicarbazon* (aus verd. A., $F. 140,5\text{--}141^\circ$). Von pfefferminzähnlichem Geruch. Kp._{70} 60,5°, D.^{20}_4 0,9119, n_{20} = 1,4451, M = 36,81 (ber. 36,95). — III, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$. Aus II mit NaOBr -Lsg. bei Zimmertemp. (neben CHBr_3). Geruch naphthensäureartig. Kp._{17} 117,5–118°, D.^{20}_4 1,0270, n_{20} = 1,4531, M = 33,72 (ber. 33,86). *Amid*, Tafeln aus Bzl., $F. 123,5$ bis 124° . — Das beschriebene Verf. ist für die Darst. von II wegen durchweg guter Ausbeuten dem von MEERWEIN überlegen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 583–87. Moskau, Univ.) LINDENBAUM.

Julius v. Braun und Rudolf Gossel, *Über kohlenstoffärmere und kohlenstoffreichere Analoga des Citronellols* (I). Zur Unters. der Frage des Zusammenhanges zwischen chem. Struktur u. Geruch haben Vff. die Verbb. I–VIII miteinander verglichen, um festzustellen, ob Lage der Doppelbindung, Anzahl u. Lage der CH_3 -Gruppen maßgebend für den Geruch des Citronellols (I) ist (vgl. auch v. BRAUN u. KAISER, S. 638). Die Unters. des Geruchs ergab, daß VIII. dem I. sehr ähnelt,

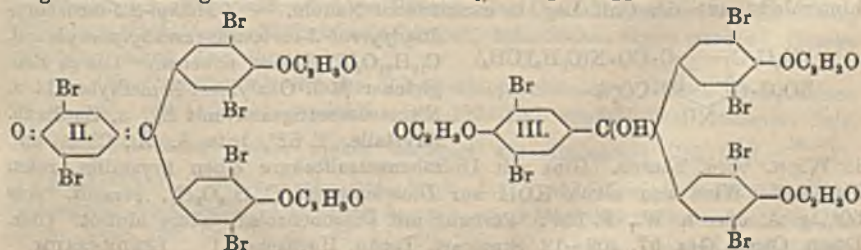


II, III. u. IV. mit I. gar keine Verwandtschaft zeigen, V., VI. u. VII. einen gewissen Anklang, der bei V. am wenigsten, bei VII. am meisten ausgesprochen ist. Daraus ist zu ersehen, daß der Komplex A, wenn er an Stelle von B tritt, eine tiefgreifende Änderung im Geruch bewirkt, u. daß das bei C schon weniger der Fall ist, daß das Hineinflechten weiterer CH_2 -Gruppen in die Grundkette neben dem in 6 befindlichen CH_2 von I. keine ausschlaggebende Bedeutung besitzt u. daß vermutlich auch das CH_2 in 6 keine entscheidende Rolle spielt. Das Wesentliche scheint demnach der Komplex B oder, weniger ausgesprochen, der Komplex C in einer bestimmten Entfernung vom primären alkoh. OH zu sein.

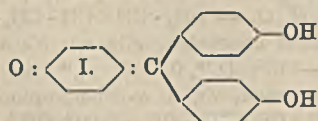
Versuche. *Butenylacetessigester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, aus β -Butenylbromid mit Na in A. u. Acetessigester; Kp.₁₁ 112 bis 114°; daneben entsteht *Dibutenylacetessigester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2 = (\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; Kp.₁₈ 135—137°, riecht etwas unangenehm. — *Butenylacetessigester* gibt mit 5%ig. wss. KOH β -*Butenylacetone*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$; Kp. 152—155°; Kp.₉ 42—43°; riecht nach Amylacetat; D.²⁰ 0,8446; n_D^{20} 1,4292; Mol.-Refr. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O} \text{ } \overline{\text{F}}_1$ 34,14 (Ber. 34,11). — *Semicarbazone*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ON}_2$, Blättchen, aus verd. $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, F. 97°. — *Methylbutenylacetessigester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$; Kp.₂₂ 120—122°. Gibt bei der Spaltung *asymm. Methylbutenylacetone*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Kp.₂₉ 62—64°; riecht nach Amylacetat; D.¹⁹ 0,8463; n_D^{19} 1,4345; Mol.-Refr. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O} \text{ } \overline{\text{F}}_1$ 38,82 (Ber. 38,71). — *Verb. C₁₀H₁₈O₂* = $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus dem aus Allylacetone, Zn u. Bromessigester entstehenden Oxyster $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit KHSO_4 bei 150°; Kp.₃₂ 103—105°. Gibt mit Na u. A. *Methyl-5-hepten-1-ol-7*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ (II); D.¹⁹ 0,8562; n_D^{19} 1,4470; Mol.-Refr. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O} \text{ } \overline{\text{F}}_1$ 40,01 (Ber. 40,20); Kp.₃₃ 97—99°. — *Allylacetone* gibt in Bzl. mit Zn u. α -Brompropionsäureester *Verb. C₁₁H₂₀O₂* = $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2)(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Kp.₁₈ 124—126°. — *Oxysäure C₉H₁₆O₃*, Kp.₁₈ 175—176°, riecht unangenehm. Gibt mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat bei Siedetemp. u. Erhitzen mit wss.-alkoh. Alkali *Verb. C₉H₁₆O₂* = $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2) : \text{C}(\text{CH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$; Kp.₁₈ 145 bis 146°; riecht unangenehm. — *Äthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Kp.₁₈ 103—105°. Gibt mit Na u. A. *Dimethyl-5,6-hepten-1-ol-7*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ (III), Kp.₃₀ 101—102°; D.²¹ 0,8741; n_D^{21} 1,4570; Mol.-Refr. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O} \text{ } \overline{\text{F}}_1$ 44,4 (Ber. 44,8). — Zn u. α -Brompropionsäureester geben den Oxyster $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2 = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \cdot \text{C}(\text{CH}_2)(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; Kp.₁₇ 123—125°. — Durch wiederholte kombinierte Einw. von KHSO_4 u. von Essigsäureanhydrid konnte ein Prod. gefaßt werden, das im wesentlichen aus dem Ester $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \cdot \text{C}(\text{CH}_2) : \text{C}(\text{CH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ bestand, Kp.₁₈ 110°, u. mit Na-A. im wesentlichen *Trimethyl-4,5,6-hepten-1-ol-7* (IV.), Kp. ca. 105°, gab. — *Butenylacetone*, Zn u. Bromessigester geben den Oxyster $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Kp.₁₀ 121—122°. — *Oxysäure C₉H₁₆O₃*, Kp.₁₈ 177—180°. — Gibt die *Norgeraniumsäure*, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Kp.₁₈ 149—150°. — *Äthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Kp.₁₈ 114—115°. — Gibt mit Na u. A. *Methyl-6-octen-2-ol-8*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ (V); Kp.₃₀ 109—111°; läßt neben vorwiegend terpenartigem Geruch ganz schwach die Citronellolnünance hervortreten; D.²⁰ 0,8674; n_D^{20} 1,4560; Mol.-Refr. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O} \text{ } \overline{\text{F}}_1$ 44,44 (Ber. 44,82). — In der alkal. Red.-Fl. ist die *Säure C₉H₁₆O₂* = $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ enthalten; Kp.₁₈ 145 bis 146°; D.¹⁵ 0,9558; n_D^{15} 1,4635; Mol.-Refr. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O} \text{ } \overline{\text{O}} \text{ } \overline{\text{F}}_1$ 45,04 (Ber. 44,83). — *Äthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Kp.₃₁ 109—111°. — *Oxyester C₁₁H₂₀O₂* = $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2)(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus α -Brompropionsäureester u. *Butenylacetone*; Kp.₃₀ 139—142°. Gibt mit KHSO_4 den Ester $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2) : \text{C}(\text{CH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Kp.₁₉ 115—116°, riecht angenehm, u. die *Säure C₁₀H₁₆O₂*, isomer mit der Geraniumsäure, Kp.₃₀ 152—155°, riecht unangenehm. — Der Ester gibt mit Na u. A. *Dimethyl-6,7-octen-2-ol-8*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ (VI.); Kp.₃₁ 111—112°, riecht terpenartig, zugleich an Citronellol erinnernd; D.²¹ 0,8775; n_D^{21} 1,4670; Mol.-Refr.

$C_{10}H_{10}OF_1$ 49,39 (Ber. 49,43). — Methylbutenylaceton, Zn u. Bromessigester geben den *Oxyester* $C_{11}H_{20}O_2 = CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, Kp_{30} 137—139°. Gibt mit $KHSO_4$ den *Ester* $C_{11}H_{20}O_2 = CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2C_2H_5$, Kp_{30} 123—124°, riecht angenehm, gibt mit Na.A. *Dimethyl-5,6-octen-2-ol-8*, $C_{11}H_{20}O$ (VII.); Kp_{17} 114—115°; $D_{19} 0,8775$; $n_D^{19} 1,465$; Mol.-Refr. $C_9H_{10}OF_1$ 49,29 (Ber. 49,43). — Methylheptenon, Zn u. α -Brompropionsäureester geben den *Oxyester* $C_{18}H_{34}O_2 = (CH_2)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$; Kp_{16} 145°. Gibt mit $KHSO_4$ *Verb.* $C_{11}H_{20}O_2 = (CH_2)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, Kp_{30} 126—128°. Gibt mit A.-Na *Trimethyl-2,6,7-octen-2-ol-8*, $C_{11}H_{20}O$ (VIII.); Kp_{30} 125—127°; $D_{17} 0,8860$; $n_D^{17} 1,4725$; Mol.-Refr. $C_{11}H_{20}OF_1$ 53,85 (Ber. 54,05). Die Geruchn ance dieses *Homocitronellols* verfeinert sich beim Aufbewahren. Vielleicht stellt sich auch hier ein Gleichgewicht der 2 Formen mit den Endgruppierungen $(CH_2)_2C : C$ u. $CH_2 \cdot C : (CH_2) \cdot C$ her. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 373—82. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

Claude Hyman Spiers, *Substitutionsderivate des Aurins*. Reines Aurin (I.) u. einige Derivv. wurden hergestellt, um ihre Eigenschaft als photograph. Sensibilisatoren u. als Indicatoren zu pr ufen. Die Darst. von Aurin aus „Corallin“ erfolgt in Anlehnung an das Verf. von KOLBE u. SCHMITT (LIEBIGS ANN. 119. 169) durch Behandlung der alkoh. Lsg. mit SO_2 u. Verjagen von SO_2 u. H_2O aus der erhaltenen Verb., dann Krystallisation aus 80% ig. A. Aus einem techn. Aurin sowie aus dem Farbstoff, der aus Gemisch von $C_6H_5 \cdot OH$ u. Dioxidiphenylmethan mit $NaNO_2$ u. H_2SO_4 erhalten war, ließ sich die Verb. auf obigem Wege nicht erhalten. Es wird bezweifelt, daß reine *Rosolsäure* (3-Methylaurin) durch Diazotierung von Rosanilin gewonnen werden kann. Ein deutsches Präparat erwies sich als ziemlich reines Aurin. Dagegen wurde aus dem *Triaminotritotylmethan* des Handels („New Roseine 0“) durch Diazotieren ein *Trimethylaurin* gewonnen, zweifellos die 3,3',3''-Verb. (vgl. BAINES u. DRIVER, Journ. Chem. Soc. London 123. 1215; C. 1923. III. 1270). Aurin gab mit überschüssigem SO_2Cl_2 in essigsaurer Lsg. bei Ggw. von $FeCl_3$ *Hexachloraurin*; mit Trimethylaurin gab der gleiche Vorgang bei wenig SO_2Cl_2 ein Prod. mit zu wenig Cl, bei mehr SO_2Cl_2 , Zers. Ein Vers., *Trichloraurin* durch Anwendung von o-Chlorphenol in der Aurinsynthese von KOLBE u. SCHMITT zu erhalten, gab nur sehr wenig roten Farbstoff. Bromierung führte im Gegensatz zu vorliegenden Angaben bei Überschuß von Br zu *Hexabromaurin*, mit weniger Br zu einem Gemisch, aus dem die Tetrabromverb. nicht isoliert werden konnte, wohl aber anscheinend noch unreines *Dibromaurin*. Aus Trimethylaurin entstand auch bei Überschuß von Br lediglich *Tribromtrimethylaurin*. Mit $(C_2H_5O)_2O$ entsteht aus Hexabromaurin eine farbige *Diacetylverb.* (II.), bei Ggw. von Pyridin dagegen eine farblose *Triacetylverb.*, die offenbar keine chinoide Struktur mehr hat (III.). Bei Einw. von J auf Aurin nach CLASSEN (D. R. P. 85929) entstehen Prodd. von wechselndem J-Gehalt, je nach der benutzten Menge J. Ein Hexajodaurin konnte nicht isoliert werden. Bei Behandlung mit NaOH gaben die Prodd. $KMnO_4$ -farbige Lsgg.; bei einigen Verss.



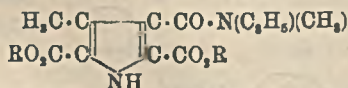
konnten daraus große Mengen *Tetrajodioxybenzophenon* u. kleine Mengen *Trijodphenol* isoliert werden.



Hexachloraurin, $C_{19}H_9O_6Cl_6$, rote Krystalle mit goldigem Reflex (aus Anisol), fast unl. in den üblichen Lösungsm. — *Hexabromaurin*, $C_{19}H_9O_6Br_6$, resultiert zunächst als Bromhydrat in grünen Krystallen, die bei Kochen mit W. HBr verlieren. Der bei Trocknen rote Rückstand gibt bei Krystallisation aus o-Chlorphenol rote Krystalle von $C_{19}H_9O_6Br_6 \cdot C_6H_4Cl(OH)$, die bei 120° das $C_6H_4Cl(OH)$ verlieren. — *Hexabromdiacetylaurin*, $C_{19}H_9O_6Br_6(C_2H_3O)_2$ (II.), gelbe Krystalle, bei Erhitzen allmählich dunkel, F. $280-290^\circ$ (Zers.), wl. in Eg., unl. in A. — *Hexabromtriacetylaurin*, $C_{19}H_7O_4Br_6(C_2H_3O)_3$ (III.), farblose Krystalle (aus A.), F. ca. 160 bis 190° . — *Dibromaurin*, $C_{19}H_{13}O_6Br_2$, tiefrote Krystalle (aus 60% ig. A.), bei Trocknen im Vakuum zu kleinen, carmoisinroten Krystallen zerfallend (Verlust von Krystallw. [?]). — *Trimethylaurin*, $C_{22}H_{20}O_6$, rote Krystalle mit blauem Reflex (aus $CH_2Cl \cdot CH_2OH$), wl. in A. u. Eg. — *Tribromtrimethylaurin*, $C_{22}H_{17}O_6Br_3$, rotbraune Nadeln mit goldigem Schimmer (aus $CH_2Cl \cdot CH_2OH$), im Vakuum 1 Mol. $CH_2Cl \cdot CH_2OH$ verlierend, l. auch in Anisol. (Journ. Chem. Soc. London 125. 450—59. Cambridge, Chem. Labb.)

SPIEGEL.

William Küster und Paul Sohlaack, *Über die Bildung von Pyrrolderivaten aus Amidin von β -Diketonensäureestern*. (Nach Verss. von E. Erfle u. Walter Heess.) Da sich die β -Diketone aus Oxalester zur Gewinnung von Pyrrolderiv. nach dem Verf. von KNORR als zu sauer erwiesen, haben Vff. Aminreste eingeführt. *Acetonyloxalsäureanilid* (vgl. MUMM u. BERGELL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3040; C. 1912. II. 1905) ist nicht geeignet, denn es gibt weder selbst mit Nitrosoacetessigester noch seine NO-Verb. mit Acetessigester ein Pyrrolderiv. Dagegen führt das *Oxalylacet-N-methylanilid* (die analoge N-Äthylverb. vgl. WISLICENUS u. SÄTTLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1245 [1891]) zum Ziel. Demnach wird die Rk.-Fähigkeit der CH_2 -Gruppe durch einen Basenrest in α günstig, in β ungünstig beeinflusst. — *Oxalester* wird vorteilhaft mit der Apparatur von HULTMAN, DAVIS u. CLARKE (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 366; C. 1921. I. 991) dargestellt. — *Oxalylaceton* (Kp.₇₄₀ $213-215^\circ$) gibt mit frisch gefälltem $Fe(OH)_3$ das *Fe-Salz* $C_{21}H_{27}O_{13}Fe$, das aus der Chlf.-Lsg. in granatroten Blättchen zurückbleibt, außer in W. u. PaE. II. ist, von Säuren kaum, von Basen sofort zers. wird u. weder mit H_2S noch K_4FeCy_6 reagiert. — *Acetonoxalsäure*. Aus dem Ester mit k. 4-n. NaOH. F. 98° . — *Anilid*, hellgelbe Nadeln, F. $140-141^\circ$. Rotfärbung mit alkoh. $FeCl_3$. — Die *Nitrosoverb.* des letzteren, $C_{11}H_{10}O_4N_2$, wird mit Amylnitrit u. C_2H_5ONa -Lsg. bei 0° gewonnen. Dunkelgelbe Prismen, F. 138° , l. in A., Ä., Alkali. Dunkelrotfärbung mit alkoh. $FeCl_3$. — *Oxalylacet-N-methylanilid*, $C_{19}H_{16}O_6N$. Aus Oxalester, N-Methylacetanilid u. C_2H_5ONa über das *Cu-Salz*, $C_{20}H_{18}O_6N_2Cu$ (F. $112-115^\circ$, l. in Ä., Chlf., h. A., unl. in W. u. verd. Essigsäure). Nadeln aus W., F. 75° , Kp.₇₄₀ 112° , l. in A., Ä., Chlf., unl. in k. W. Das komplexe *Fe-Salz* (Darst. wie oben), $C_{20}H_{18}O_{12}N_2Fe$, hinterbleibt aus der Chlf.-Lsg. in carminroten Nadeln. — *4-Methyl-2,5-dicarboxy-*



äthylpyrrol-3-carbonsäuremethylphenylamid, $C_{19}H_{23}O_6N_2$ (Konst. nebenst.). Durch Red. gleicher Mol. Oxalylacet-N-methylanilid u. Nitrosoacetessigester mit Eg. u. Zn-Staub. Krystalle, F. 82° , l. in A., Ä., Chlf., unl.

in W. u. verd. Säuren. Gibt mit Diazobenzolsulfosäure einen kristallinen roten Farbstoff. Wird von alkoh. KOH zur *Dicarbonsäure*, $C_{18}H_{14}O_6N_2$, verseift. Aus 50% ig. A. oder h. W., F. 126° . Färbung mit Diazobenzolsulfosäure blauf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 409—13. Stuttgart, Techn. Hochschule.) LINDENBAUM.

P. Pfeiffer und O. Angern, *Das Aussalzen der Aminosäuren*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 97. 128; C. 1916. II. 1120.) Die Aussalzbarekeit der Eiweißspaltprodd. durch Neutralsalze steht nicht in direktem Zusammenhang mit der Mol.-Größe der Eiweißbausteine. Es läßt sich auch die Löslichkeit der Monoaminosäuren durch die Zugabe der Neutralsalze verringern. *l*-Tyrosin, *l*-Asparagin, *d*-Glutaminsäure u. Glycylglycin werden durch NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. CH_3COONa nicht ausgesalzen. Dagegen lassen sich Glykokoll u. Sarkosin durch CH_3COOK , *l*-Cystin durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. *d,l*-Alanin durch CH_3COOK u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mehr oder weniger weitgehend ausfällen. *l*-Leucin, *d,l*-Phenylalanin u. *l*-Tryptophan werden sowohl durch NaCl wie auch durch CH_3COOK , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ausgesalzen. Von Cystin wird durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ca. 67% ausgefällt, von Tryptophan, Leucin u. Phenylalanin ca. 54–60%. Das verschiedene Verb. der Aminosäuren gegen die Neutralsalze läßt sich zu ihrer Trennung benützen (vgl. P. PFEIFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1041; C. 1915. II. 335). Aus einer Lsg. von *l*-Leucin u. *l*-Cystin scheidet $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ hauptsächlich ersteres ab. Die Mol.-Gew.-Bestat. der untersuchten Aminosäuren ergaben Werte, die mit den theoret. berechneten nahezu übereinstimmten. Nur bei *l*-Leucin wurde wiederholt 99 statt 131 gefunden. Nach den bei 20–21° ausgeführten Löslichkeitsbestat. enthalten 100 ccm einer gesätt. Lsg. von Glykokoll 19,640, Sarkosin 42,824, *d,l*-Alanin 13,870, *l*-Leucin 2,224, Cystin 0,0168, *d,l*-Phenylalanin 1,488, *l*-Tyrosin 0,452, *l*-Asparagin 1,12, *d*-Glutaminsäure 0,658, Glycylglycin 19,8102 g. Zur Best. der Aussalzbarekeit wurden zu je 5 ccm der gesätt. Lsgg. 0,02 Mol. der Neutralsalze gefügt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 180–92. Bonn, Univ.) GUGGENHEIM.

R. F. Hunter, *Studien über die Reaktionen der Aminogruppe in 4'-Amino-1-phenyl-5-methylbenzothiazol*. Teil I–IV. — I. *Kondensation von Dehydrothioparatoluidin mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform und alkoholischer Pottasche, Benzaldehyd und Formaldehyd in Gegenwart von Äthylalkohol*. — *Isocyanid des 4'-Amino-1-phenyl-5-methylbenzothiazols* aus der 4'-Aminoverb. mit sd. alkoh. K_2CO_3 + Chlf., graugelbe Krystalle, schwach nach $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$ riechend. — *Thioharnstoffderiv. (I)* aus I. S : C : $\left[\text{NHC}_6\text{H}_4\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \right]$, II. $\frac{\text{CH}_3}{\text{H}} > \left[\text{C} : \left(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \right) \right]$ der 4'Aminoverb. in A. + KOH + CS_2 , mkr. gelbe Krystalle, l. in verd. HCl unter Zers. in Isothiocyanat u. Dehydrothiitoluidin. — *Kondensationsprod. mit CH_3CHO (II.)*, braungelbe Krystalle. Ein analoges Kondensationsprod. wurde mit HCHO erhalten, hierbei traten jedoch reichlich harzige Prodd. auf.

II. *Methylierung, Äthylierung und Benzoylierung von 4'-Amino-1-phenyl-5-methylbenzothiazol*. — *4'-Dimethylamino-1-phenyl-5-methylbenzothiazol*, aus Dehydrothiitoluidin + CH_3J entsteht neben der Dimethylaminoverb. auch die Trimethylammoniumjodidverb., die beim Erhitzen jedoch in die Dimethylverb. übergeht; hellorange. — *Diäthylaminoverb.*, orangegelb. — *4'-Benzoylamino-1-phenyl-5-methylbenzothiazol*, aus h. A. hellgelbe Krystalle; aus alkoh. Lsg. + Br entsteht ein *Dibromid* als gelbbrauner Nd. (Vgl. S. 1030.)

III. *Isolierung des Chinolins von Dehydrothioparatoluidin*. Die Verb. entsteht aus Dehydrothio-p-toluidin nach der Skraupschen Chinolinsynthese mittels H_2SO_4 , Glycerin u. H_2AsO_4 bei 184°; scharlachfarben, beim Stehen braun werdend, Geruch tabakartig, alkoh. Lsg. fluoresciert.

IV. *Die Arsensäureschmelze des Dehydrothioparatoluidins*. Durch Verschmelzen von H_2AsO_4 mit Dehydrothiitoluidin bei 190–200 entsteht das arsensaure Salz, das sich bei dieser Temp. gleich umlagert zur *Arsinsäure* $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{H}_2\text{AsO}_4)\text{NH}_2$; weiße Verb., unl. in h. A., l. als Chlorhydrat in HCl, Lsg. orangegelb; diazotierbar; Diazoverb. kuppelt mit β -Naphthol zu rotem Azofarbstoff. (Chem. News 128. 34–36. 65–67. 87–88. 103–4.)

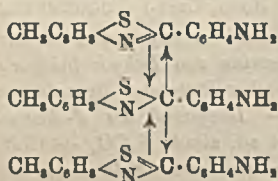
HABERLAND.

R. F. Hunter, Darstellung von Derivaten des Dehydrothioparatoluidins. Teil I. *Nitrodehydrothioparatoluidin.* Beim Behandeln von Dehydrothiitoluidin mit konz. HNO₃ entsteht das Nitrat des Nitrodehydrothiitoluidins, das durch Eingießen in W. als hellorangefarbener Nd. ausfällt. Eine Suspension dieser Verb. in h. W. + konz. NH₄OH gibt, nachdem alles gel. ist, auf Zusatz von verd. CH₃COOH die freie Nitroverb. (Chem. News 128. 88—89.) HABERLAND.

R. F. Hunter, Berichtigung über eine Arsenverbindung. Neuere Unterss. des Vfs. über die Arsensäureschmelze von Dehydrothiitoluidin haben ergeben, daß die vorher erwähnte Arsensäure nur mit As verunreinigtes Dehydrothiitoluidin war. Bei langem Kochen mit A. geht die Substanz in Lsg. (Chem. News 128. 156.) HA.

R. F. Hunter, Die Bromierung thiazolringhaltiger Substanzen. Teil I. *Bromierung von Derivaten des 4'-Amino-1-phenyl-5-methylbenzothiazols.* (Vgl. S. 1030.) Wie an die freie Aminoverb. werden 2 Br auch an die doppelte Bindung des Thiazolrings bei acylierten Deriv. des Dihydrothiitoluidins addiert. — *Dibromid des 4'-Acetylamino-1-phenyl-5-methylbenzothiazols*, aus A. gelbe Krystalle, die in der Hitze oder mit sd. W. Br abspalten, bei mehrtägigem Aufbewahren zerfließen die Krystalle zu farbloser Fl. — *Benzaldehydthiitoluidin*, aus A. + W. gelbe Krystalle; gibt in alkoh. Lsg. + Br, ebenfalls ein *Dibromid*, braune M. (Chem. News 128. 147—49.) HABERLAND.

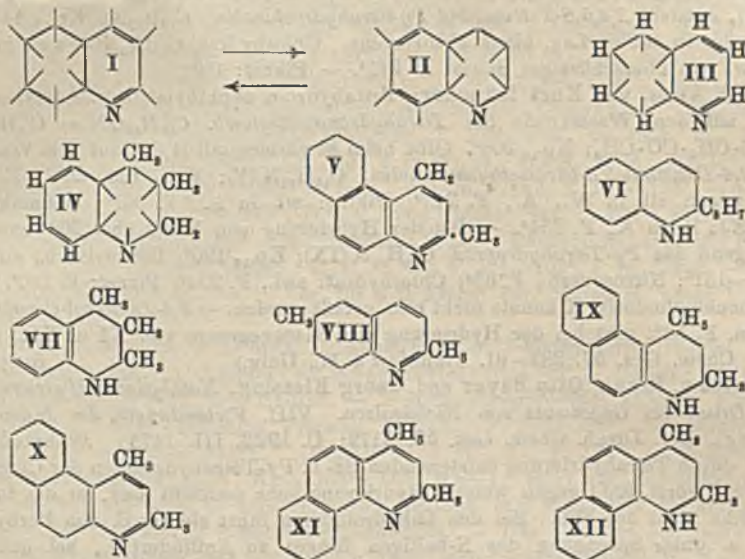
R. F. Hunter, Bildung und Stabilität von Brombenzothiazolen. Teil I. *4'-Amino-1-phenyl-1,9-dibrom-5-methylbenzothiazol.* Die Tatsache, daß Benzoylamino-phenylmethylbenzothiazol in alkoh. Lsg. nur schwer mit 2 Br reagiert im Gegensatz zur entsprechenden Acetylverb. (vgl. vorst. Ref.), führte Vf. auf die Vermutung, daß *Dehydrothiitoluidin* in alkoh. Lsg. vielleicht tautomer nach nebenstehenden Formeln reagieren könnte. Daß bei der Bromierung tatsächlich 2 Formen entstehen, bestätigte die Bromierung von Dehydrothiitoluidin in A. Wird das Dibromid längere Zeit mit sd. A.



behandelt, so färbt die Lsg. sich braun, der unl. Rückstand wird schwarz. Aus der Lsg. scheiden sich braune Krystalle ab, die der Analyse nach das l. Dibromid sind. Das schwarze unl. Dibromid geht nach längerem Kochen mit A. in die l. Form über. (Chem. News 128. 163—66. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) HABERLAND.

Julius v. Braun, Walter Gmelin und Adolf Petzold, Über Bz-Tetrahydrochinoline und ihre Derivate. IV. (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1347; C. 1923. III. 308.) Der Ersatz der CH₃-Gruppe im Chinaldin durch den C₆H₅-Rest steigert die H-Aufnahme bei der Hydrierung in Ggw. von Ni im Benzolkern von 4% auf 35%, die Einführung des C₆H₅-Restes an Stelle des 4-CH₃ in 2,4-Dimethylchinolin von 80% auf 84%, die Einführung eines dritten CH₃ in 2,3- oder 2,4-Dimethylchinolin so, daß das 2,3,4-Trimethylchinolin fast restlos eine Bz-Hydrierung erleidet. — Verss. am 6-Methylchinaldin, 2,4,5,8-Tetramethylchinolin u. Verb. V zeigten, daß die Belastung der Benzolhälfte durch Alkylreste der Belastung der Pyridinhälfte entgegenwirkt. — Anscheinend kann in dem bicycl. Chinolinmol. der ungesätt. Zustand der einen oder anderen Hälfte durch Substitutionen Änderungen erfahren, die das Valenzabsättigungsverhältnis der beiden Hälften zueinander verschieben; der einfachste Ausdruck dafür würde durch die Symbole I u. II gegeben sein, so daß das Chinolin, resp. die Bz-alkylierten Chinoline u. das 2,3,4-Trimethylchinolin in den Formeln III u. IV einen Ausdruck für ihr Verhalten bei der Hydrierung finden würden, während in den weniger extremen Fällen ein Gleichgewicht der Formen I u. II anzunehmen wäre. — Das 5,6-Tetramethylen-2,1-

conin (VI) ruft intensiv Kopfschmerzen u. Betäubung hervor u. wirkt nach POHL auf das Herz wie Coniin, ist aber bei subcutaner Einspritzung viel weniger giftig u. beeinflusst im Gegensatz zum Coniin die Erregbarkeit der quergestreiften Muskeln nicht wesentlich.

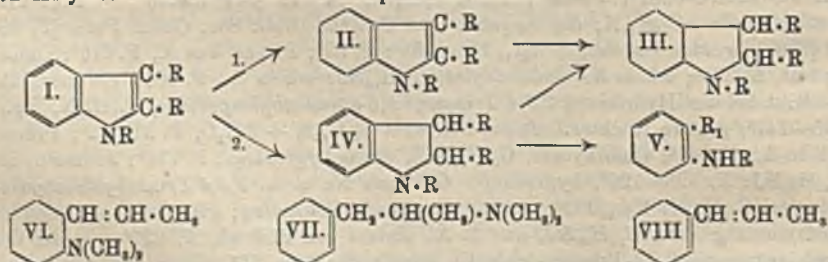


Verss. *2-Propylchinolin* gibt bei der Hydrierung in Dekalinlg. bei 170° *2-Propyl-Py-tetrahydrochinolin*, fluoresciert schwach violett, Kp.₁₀ 140—141°; *Benzoylverb.*, C₁₉H₁₁ON, aus A., F. 101°; Chlorhydrat, C₁₉H₁₃NCl, aus verd. wss. HCl, F. 221°. Daneben entsteht *2-Propyl-Bz-tetrahydrochinolin*, C₁₈H₁₇N, Kp.₁₁ 130—132°. Pt-Salz, zers. sich bei 62°; Pikrat, gelbe Nadeln, aus A., F. 119°. Gibt bei der Na-A.-Red. *2-Propyldekahydrochinolin*, C₁₃H₁₃N (VI); Kp.₂, 123—125°, riecht nach Schierling; Pikrat, F. 134—135°. — *2-Methyl-4-phenylchinolin* gibt bei der Hydrierung in Dekalin bei 170—180° *4-Phenyl-Py-tetrahydrochinaldin*, F. 66—67°; *Benzoylverb.*, C₁₉H₂₁ON, aus A., n. *4-Phenyl-Bz-tetrahydrochinaldin*, C₁₈H₁₇N; Kp.₁₁ 181—183°; Pikrat, F. 186—187°; Pt-Salz, C₂₈H₂₈N₂Cl₆Pt, F. 145—147° (Zers.). — *2,3,4-Trimethylchinolin*, C₁₂H₁₃N; die Angaben von COMBES (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 49. 91 [1888]) werden berichtigt; Kp.₁₃ 156—158°; F. 92°; Pikrat, aus A., F. 216°; Chlorhydrat, F. 274°; wl. in A.; Jodmethylat, C₁₃H₁₆NJ: wl. in A., F. 260°, citronengelb. — Gibt bei der Hydrierung *2,3,4-Trimethyl-5,6-tetramethylenpyridin*, C₁₂H₁₇N, Kp.₁₃ 145—147°; gibt an feuchter Luft das Dihydrat C₁₂H₁₇N + 2H₂O, F. 31—32°; Pikrat, wl. in A., F. 147°; Chlorhydrat, C₁₂H₁₉NCl, etwas hygroskop., F. 174°; Jodmethylat, C₁₂H₂₀NJ: F. 125—126°, hygroskop. Gibt mit Na u. A. *2,3,4-Trimethyldekahydrochinolin*, C₁₃H₂₃N; Kp.₁₃ 115°, riecht scharf nach Schierling; gibt bei erschöpfender Methylierung *Verb.* C₁₄H₂₈NJ, aus A.-Ä., sintert von 218° ab, F. 227°. — Bei der Hydrierung von *2,3,4-Trimethylchinolin* konnte die Base VII nur in geringer Menge nach erschöpfender Methylierung als Pt-Salz, C₁₈H₄₄N₂Cl₆Pt, orangefarbige Nadeln, F. 176°, isoliert werden. — *2,6-Dimethylchinolin* gibt bei der Hydrierung zu 98,5%, *2,6-Dimethyl-Py-tetrahydrochinolin*, Kp.₁₃ 133°, F. 32°, u. in sehr geringer Menge die tertiäre Base VIII, deren Pikrat bei 127° schm.; Pt-Salz, C₁₉H₂₃N₂Cl₆Pt, aus A., F. 185° (Zers.). — *Xylilid des Acetylacetons*, C₁₉H₁₇ON, Kp.₁₂ ca. 170°, F. 41°, gibt beim Erwärmen mit konz. H₂SO₄ *2,4,5,8-Tetramethylchinolin*, C₁₈H₁₅N; Kp.₁₃ 168—172°; F. 48°; die sauren Lsgg. der Base zeigen blaviolette Fluorescenz;

Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}NCl$: sintert bei 243° , F. 254° ; Pikrat: Nadelchen, aus A., F. 161° . — Gibt bei der Hydrierung zu ca. 4% *2,4,5,8-Tetramethyl-Bz-tetrahydrochinolin*, $C_{15}H_{15}N$; Kp.₁₅ $135-137^\circ$; die saure Lsg. zeigt schwache Fluorescenz; Pt-Salz, $C_{15}H_{15}N_2Cl_2Pt$: schwärzt sich von 196° ab; Pikrat, $C_{15}H_{15}N_2O_7$: F. 131° . Zu 96% entsteht *2,4,5,8-Tetramethyl-Py-tetrahydrochinolin*, $C_{15}H_{15}N$; Kp.₁₅ 143 bis 145° ; zeigt in saurer Lsg. blaue Fluorescenz. Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}NCl$, swl. in W. in Ggw. von überschüssiger Säure; F. 211° . — Pikrat: 160° .

Nach Verss. von Kurt Müncker: Tetrahydro- α -naphthylamin u. Acetylaceton geben auf dem Wasserbade die *Tetrahydro-naphthylverb.* $C_{15}H_{15}ON = C_{15}H_{11}N$: $C(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2$; Kp.₁₅ 208° . Gibt beim Erwärmen mit H_2SO_4 auf dem Wasserbade *2,4-Dimethyl-5,6-tetramethylenchinolin*, $C_{15}H_{17}N$ (V); Kp.₁₅ $196-200^\circ$, F. 49° . Chlorhydrat: zll. in W., A., F. 243° ; Pikrat: wl. in A., F. 201° ; Jodmethylat, $C_{15}H_{17}NJ$: ll. in A., F. 254° . — Bei der Hydrierung von V bei über 200° entsteht vorwiegend das *Py-Tetrahydroprod.* $C_{15}H_{21}N$ (IX); Kp.₁₅ 190° ; Benzoylverb., aus A., F. $130-131^\circ$; Nitroverb., F. 62° ; Chlorhydrat: swl., F. 204° ; Pikrat: F. 130° . Das Naphthochinolinderiv. X konnte nicht rein gefaßt werden. — *2,4-Dimethyl- α -naphthochinolin*, F. 52° ; gibt bei der Hydrierung ein Basengemenge von XI u. XII. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 382-91. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

Julius v. Braun, Otto Bayer und Georg Blessing, *Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen. VIII. Verbindungen der Indolreihe.* (VII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2172; C. 1923. III. 1473.) Während die primär durch Tetrahydrierung entstehenden Bz- u. Py-Tetrahydrobasen der Chinolinreihe (vgl. vorst. Ref.) gegen weitere Hydrierung sehr resistent sind, ist das in der Indolreihe nicht der Fall. Bei den Dihydroindolen führt sie zur B. von Perhydrobasen u. unter Sprengung des N-haltigen Ringes zu Anilinderiv., bei den Bz-hydrierten Indolen zu Perhydroindolen. — Eine Entscheidung, ob der Primärangriff des H_2 bei den Indolbasen vorwiegend den Benzolkern nach Richtung 1 oder den Pyrrolkern nach Richtung 2 im untenstehenden Schema trifft, läßt sich durch das Auftreten von Tetramethylenpyrrolen II. u. Perhydroindolen III. einerseits, von Dihydroindolen IV. u. Anilinen V. andererseits treffen. — Unters. an verschiedenen stark alkylierten Gliedern in der Indolreihe zeigten, daß das nicht alkylierte Glied primär ausschließlich in der Pyrrolhälfte H aufnimmt, u. daß diese Aufnahme zugunsten der Aufnahme durch den Benzolkern vermindert. — Der Einfluß von Seitenketten in der Py-Hälfte kann wie im Chinolingegebiet (vorst. Ref.) durch Einfügen von Alkylresten in die Bz-Hälfte kompensiert werden.



Versuche. Hydriert wurde in Dekalin als Lösungsm. bei $220-250^\circ$; meist kam bei den Indolen die Rk. vor der Absorption der nötigen Menge H zu Ende, wohl infolge Vergiftung des Katalysators durch Nebenprod. — *Dihydroindol* gibt 79% *o*-Äthylanilin u. 21% *Perhydroindol*. — *Dihydro-methylketol* gibt 50% *o*-Propylanilin, Kp.₁₅ 90° , *Benzolsulfoverb.*, $C_{15}H_{17}O_2NS$, F. $95-96^\circ$, u. 50% *2-Methylperhydroindol*. — *Dihydro-skatol* gibt 43% *3-Methylperhydroindol* u. 53% *o*-Isopropylanilin, $C_9H_{11}N$; Kp.₁₅ 95° ; D.₁₅ 0,9760 (D.₁₅ von *o*-Propylanilin 0,9943); Chlorhydrat: wl.

in k., all. in w. W., F. 182°; Pikrat: F. 160°; Acetylverb.: F. 70°; Phenylsulfoharnstoff: F. 129—130°; Benzolsulfoderiv., $C_{18}H_{17}O_2NS$: F. 108—109°. — *1,2-Dimethyläthylindol*, Kp_{18} 96—97°, gibt 45% *1,2-Dimethylperhydroindol* u. 55% *o-Propyl-N-methylanilin*. — *Indol* gibt bei ergiebiger Hydrierung, die ausschließlich über das Dihydroindol verläuft (vgl. Schema 2) 76% *o-Äthylanilin* u. 24% *Perhydroindol*, $C_8H_{13}N$; riecht nach Schierling, zieht schnell CO_2 an; Kp_{760} 170—171°; D_{17}^4 0,8845 (das Prod. von WILLSTÄTTER u. JACQUET, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 767; C. 1918. II. 364, enthält anscheinend Äthylanilin); Chlorhydrat, $C_8H_{13}NCl$: ll. in W., A., F. 236°; Pt-Salz: gelbe Blättchen, F. 238—239°, wl. in k. W.; Pikrat: F. 189—190°; quartäres Jodid, $C_{10}H_9NJ$: ll. in W., A., aus A. + \bar{A} ., F. 234° (Zers.); Benzolsulfonylderiv., $C_{14}H_{13}O_2NS$: ll. in A., unl. in Alkali, F. 121—122°. — *o-Äthylanilin*, C_8H_9N , Kp_{760} 209—210°; D_{21}^4 0,9796; Chlorhydrat: F. 191°; Pikrat: F. 194 bis 195°; Acetylderiv.: F. 113°; Benzoylverb.: F. 146°; Phenylsulfoharnstoff: Nadeln, aus A., F. 124°; Benzolsulfoverb., $C_{14}H_{13}O_2NS$: F. 101—102°, l. in Alkali. — *Indol* gibt bei der Zuführung von $\frac{1}{4}$ der für 2 H-Atome ber. Menge H unter 160° *Dihydroindol*.

Mitbearbeitet von G. Lemke: *Methylketol* gibt 2-Methylperhydroindol (38%), *o-Propylanilin* (24%) u. 2-Methyl-4,5-tetramethylenpyrrol (35%). Bei der Hydrierung erfolgt also 50% Py- u. 50% Bz-Red. — *2-Methylperhydroindol*, $C_9H_{17}N$, Kp_{18} 62°; D_{14}^8 0,9142; Pikrat: hellgelbe Prismen, aus A., F. 192—193°; Benzolsulfoverb.: F. 110—112°; quartäres Jodid, $C_{11}H_{21}NJ$: ll. in W., A., F. 196°. — *2-Methyl-4,5-tetramethylenpyrrol*, $C_9H_{15}N$, Kp_{18} 105°; D_{10}^4 0,9871; zeigt alle charakterist. Rkk. der Pyrrolkörper; wird in verschlossenen Gefäßen erst allmählich dunkel gefärbt. Gibt bei der Hydrierung 2-Methylperhydroindol. — Das quartäre Jodmethylat des 2-Methylperhydroindols gibt mit Ag_2O u. Dest. eine tertiäre Base $C_{11}H_{21}N$ (VI. oder VII.); Kp_{18} 80—81°; D_{15}^4 0,8603; Pikrat: F. 129—130°; Jodmethylat, $C_{11}H_{21}NJ$: F. 187—188°, ll. in A. — Das Jodmethylat gibt mit Ag_2O u. Dest. zu 50% Rückbildung der tertiären Base u. zu 50% *Verb. C₉H₁₄* (VIII); Kp 161°; D_{17}^4 0,8285; $n_D^{17,5} = 1,4837$; Mol.-Refr. $C_9H_{14} = 42,16$ (ber. 40,64). — *Skatol* gibt 3-Methylperhydroindol (36%), 3-Methyl-4,5-tetramethylenpyrrol (55%) u. 5% Anilinprod. Bei der Hydrierung erfolgt also 10% Py- u. 90% Bz-Red. — *Oktahydroskatol*, $C_9H_{17}N$, Kp_{18} 70°; D_{14}^8 0,8908; Chlorhydrat, $C_9H_{15}NCl$: ll. in A., F. 260° (Zers.); Pikrat: F. 195—196°; quartäres Jodid, $C_{11}H_{21}NJ$: F. 190°; Benzolsulfoverb., $C_{16}H_{21}O_2NS$: aus A., F. 129—130°. — *3-Methyl-4,5-tetramethylenpyrrol*, $C_9H_{15}N$, Kp_{18} 105°; D_{14}^4 0,9698, färbt sich beim Aufbewahren schneller als die 2-Methylverb.; die weitere Hydrierung führt zum Perhydroskatol. — *1,2-Dimethylindol* gibt bei der Hydrierung (ausschließlich Bz-Red., Schema 1) 25% Dimethyltetramethylenpyrrol u. 75% *1,2-Dimethylperhydroindol*, $C_{10}H_{19}N$, riecht nach Schierling, Kp_{18} 71°; D_{22}^4 0,8822; Jodmethylat: F. 197°; Chlorhydrat: sehr hygroskop.; Pt-Salz: all. in W., F. 220° (Zers.); Pikrat: F. 149—150°. Wird bei längerem Kochen in geringem Maße dehydriert, teils im Bz-, teils im Py-Kern; dabei wird ihr Kp . auf 71—76° erhöht. — *1,2-Dimethyl-4,5-tetramethylenpyrrol*, $C_{10}H_{15}N$; Kp_{18} 108°; D_{30}^4 0,9815; ist unbeständiger als die aus Skatol u. Methylketol erhaltenen sekundären Pyrrrole. — *2,5-Dimethylindol* gibt bei der Hydrierung zu mehr als 95% *o-Propyl-p-methylanilin*, $C_{10}H_{15}N$; Kp_{18} 98—99°; D_{22}^4 0,9666; Pikrat: ll. in A., F. 201°; Chlorhydrat: ll. in A., W., F. 195°; Benzoylverb.: F. 174—175°; Phenylsulfoharnstoff: F. 146°; Benzolsulfoverb., $C_{14}H_{13}O_2NS$: l. in Alkali, F. 104°. Gibt beim Diazotieren u. Verkothen das *Phenol* $C_{10}H_{14}O = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.OH$; Kp_{18} 97°; D_{22}^4 1,018. — Zu 5% entsteht bei der Hydrierung der Perhydroindolkörper, deren *Benzolsulfoverb.*, $C_{14}H_{13}O_2NS$, in Alkali unl. ist u. bei 114° schm. — *2,4,7-Trimethylindol*, $C_{11}H_{15}N$, aus p-Xylylhydrazin + 2 Mol. Aceton u. Behandlung bei 160° mit Chlorzink; Kp_{18} 158—159°; riecht angenehm nach gekochtem Fleisch. Gibt bei der Hydrierung *Dimethyl-*

propylanilin, $C_{11}H_{17}N$; Kp.₁₅ 107–110°; D.²¹₄ 0,9680; Pikrat: F. 184°; Pt-Salz, $C_{23}H_{28}N_2Cl_6Pt$: F. 178° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 392–403. Frankfurt a. M., Univ.)

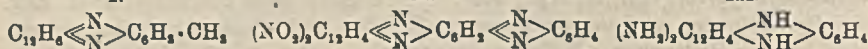
BUSCH.

Anukul Chandra Sircar und Sisir Kumar Guha, *Von Acenaphthenchinon abgeleitete Farbstoffe.* (Vgl. A. CH. u. G. CH. SIRCAR, Journ. Chem. Soc. London 123. 1559; C. 1923. III. 768.) Es wurden entsprechende Azin- u. Azoniumfarbstoffe wie aus Phenanthrenchinon hergestellt, die hinter diesen in tinktoriellen Eigenschaften nicht zurückstehen. — *Acenaphtholazin*, $C_{18}H_{12}N_2$ (I), aus Acenaphthenchinon u. 1,3,4-Toluylendiamin in sd. Eg., hellbraune Nadeln (aus A.), F. 232°, ll. in A. u. Pyridin. — *Acenaphthanaphthazin*, $C_{23}H_{12}N_2$, analog mit 1,2-Naphthylendiamin, braungelbe Nadeln (aus Pyridin), F. 290° (Sintern 285°), l. in starker H_2SO_4 mit violetter Farbe, färbt Wolle gelbbraun. — *3,4-Dinitroacenaphtholazin*, $C_{18}H_{10}N_4O_4$, orangegelbe Nadeln (aus sd. Eg.), F. nicht bis 290°, wl. in A., l. in Pyridin, in konz. H_2SO_4 hellgelb l., auf Wolle braungelb. — *3,4-Dinitroacenaphthanaphthazin*, $C_{23}H_{10}O_4N_4$, scharlachrote Nadeln, F. nicht bis 290°, wl. in A. u. Eg., sl. in Pyridin, in konz. H_2SO_4 tiefviolett l., auf Wolle blutrot. — *3,4-Dinitroacenaphthaphenazin*, $C_{18}H_8O_4N_4$, mit o-Phenylendiamin, orangegelbe Tafeln, F. nicht bis 290°, auf Wolle gelb. — *3,4-Dinitroacenaphthaphenazin*, $C_{24}H_{10}O_4N_6$ (II), mit 2,3-Diaminophenazin, rote, prismat. Nadeln, in starker H_2SO_4 stumpfrot l., auf Wolle rotbraun. — *Acenaphthanaphthazin-5'-sulfosäure*, $C_{23}H_{12}O_3N_2S$, mit 1,2-Naphthylendiamin-5-sulfosäure, braungelbe Nadelchen, F. nicht bis 300°, l. in W. u. A., in konz. H_2SO_4 rot-

I.

II.

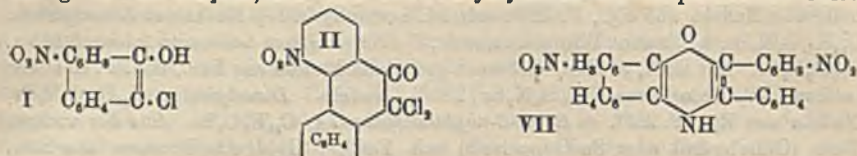
III.



braun l., auf Wolle gelb. — *3,4-Dinitroacenaphthanaphthazin-5-sulfosäure*, $C_{23}H_{10}O_7N_2S$, braun, der vorigen in den Eigenschaften ähnlich. — *Phenylacenaphthanaphthazoniumchlorid*, $C_{18}H_{17}N_2Cl$, aus Acenaphthenchinon, Phenyl-1-amino- β -naphthylamin u. konz. HCl in sd. Eg., grünschwarzes Pulver, F. nicht bis 290°, in konz. H_2SO_4 sepiafarben l., auf Wolle grünlichschwarz. — *Phenyl-3,4-dinitroacenaphthanaphthazoniumchlorid*, $C_{28}H_{15}O_4N_4Cl$, F. 270°, in starker H_2SO_4 grün l. — *Naphthylacenaphthaphenazoniumchlorid*, $C_{28}H_{17}N_2Cl$, mit Naphthyl-o-aminophenylamin, stumpfschwarzes Pulver, F. nicht bis 290°, mäßig l. in Essigsäure, A. u. Nitrobenzol, wl. in Aceton, sl. in Pyridin, in konz. H_2SO_4 braunviolett l., auf Wolle grünschwarz. — *3,4-Diamino-7,12-dihydroacenaphthaphenazin*, $C_{18}H_{14}N_4$ (III), aus 3,4-Dinitroacenaphthaphenazin mit Sn + HCl, orangefarbene Prismen (aus Pyridin), F. 290° unter Sublimation, in H_2SO_4 gelb l., auf Wolle orangerot. *Chlorhydrat* orangefarbig, sl. — *3,4-Diamino-7,12-dihydroacenaphthanaphthazin*, $C_{23}H_{12}N_4$, scharlachrote rechtwinklige Tafeln (aus h. Pyridin nach Zusatz von h. W.), in starker H_2SO_4 rosarot l., auf Wolle braunrot. — *3,4-Dioxy-7,12-dihydroacenaphthaphenazin*, $C_{18}H_{12}O_2N_2$, aus der Diaminverb. durch Diazotieren, ziegelrotes Pulver, Sublimation (ohne F.) oberhalb 290°, fast unl. in W., l. in NaOH oder starker H_2SO_4 tiefrot, auf Wolle gelbbraun. (Journ. Chem. Soc. London 125. 335–40. Dacca [Bengalen], Univ.) SPIEGEL.

Julius Schmidt und Emil Ackerle, *Umsetzung von Chlorphenanthronen.* (Studien in der Phenanthrenreihe. XXXV.) (XXXIV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1331; C. 1923. III. 305.) 2-Nitrophenanthrenchinon gibt mit PCl_5 in Bzl. bei Siedetemp. 2-Nitro-9,9-dichlorphenanthron (α -Verb.), aus Eg., F. 186°, u. 2-Nitro-10,10-dichlorphenanthron (β -Verb.). — 2-Nitro-9-chlor-10-oxyphenanthren, $C_{14}H_8O_2NCl$ (I), aus 2-Nitro-9,9-dichlorphenanthron in h. A. mit NH_2OH , HCl oder mit Phenylhydrazin; gelbe Nadeln, aus A. oder Eg., F. 223°. — Dieselbe Rk. läßt sich auch mit der β -Verb. durchführen. Beim 20-std. Kochen der α -Verb. in Bzl. mit molekularem Ag findet keine Herausnahme von Cl statt, das also in den 2-Nitrochlorphenanthronen recht fest am Kern haftet. — 2-Nitro-9-chlor-10-acetyloxyphenanthren,

$C_{18}H_{10}O_4NCl$, zwl. in A., gelblichweiße Nadeln, aus A., F. 228°. — *Benzoylderiv.* $C_{21}H_{12}O_4NCl$, F. 220°. — *2-Nitro-10-chlor-9-oxypheanthren*, $C_{14}H_9O_3NCl$, gelbe Krystalle, aus A., F. 193°. — 4-Nitrophenanthrenchinon gibt wie die 2-Nitroverb. *4-Nitro-9,9-dichlor-10-phenanthron*, $C_{14}H_7O_3NCl_2$ (α -Verb. II), hellgelbe Krystalle, aus Eg., F. 203°, ll. in Bzl., Lg., CCl_4 , l. in k. Eg., A. u. *4-Nitro-10,10-dichlor-9-phenanthron*, $C_{14}H_7O_3NCl_2$ (β -Verb., III), aus CCl_4 , F. 137°; alle Glieder der β -Reihe sind in sämtlichen Lösungsm. leichter l. als die der α -Reihe. — II u. III geben mit NH_4OH , HCl oder mit Phenylhydrazin die entsprechenden Chlor-



oxyphenanthrene. — *4-Nitro-9-chlor-10-oxypheanthren*, $C_{14}H_9O_3NCl$, F. 203°. — *4-Nitro-9-chlor-10-acetyloxyphenanthren*, $C_{18}H_{10}O_4NCl$, aus Eg., F. 223°. — *Benzoylderiv.*, $C_{21}H_{12}O_4NCl$, aus Eg., F. 196°. — *4-Nitro-10-chlor-9-oxypheanthren*, F. 153 bis 154°. — *Benzoylderiv.*, $C_{21}H_{12}O_4NCl$, aus Eg., F. 188—189°. — *4-Nitro-9,9,10-tetrachlordihydrophenanthren*, $C_{14}H_7O_3NCl_4$ (IV), aus 4-Nitrophenanthrenchinon + PCl_5 im Rohr bei 120—125°; braungelbe Nadeln, aus Eg., F. 164—165°; gut l. in sämtlichen Lösungsm. — *4-Nitro-9,10-dichlorphenanthren*, $C_{14}H_7O_3NCl_2$ (V), aus IV in sd. A. mit Phenylhydrazin oder in Bzl. mit molekularem Ag; aus A. F. 136—137°, — *Di-2-nitro-9-chlorphenanthryl-10-oxyd* (*2-Nitro-9-chlor-10-phenanthryläther*), $C_{18}H_{14}O_4N_2Cl_2$ (VI), aus I mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; braun, schm. noch nicht bei 370°, unl. in den meisten Lösungsm. — *2-Nitrophenanthrozazin*, $C_{18}H_{14}O_5N_2$ (VII), aus I mit alkoh. NH_3 im Rohr bei 160°; schm. noch nicht bei 370°; unl. in den gewöhnlichen Lösungsm.; l. in konz. H_2SO_4 mit tief rotvioletter Farbe; die Lsg. wird bei Zusatz von Nitraten oder Chloraten gelb. — Vom 4-Nitro-9-chlor-10-oxypheanthren ausgehend wurde ebenso das *4-Nitrophenanthrozazin* erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 363—69. Stuttgart.) BUSCH.

K. Fries und E. Köhler, *Chinone anellierter Ringsysteme mit austauschfähigem Halogen im nichtchinoiden Kern*. Das von FRIES u. KERKOW (LIEBIGS ANN. 427. 281; C. 1922. III. 918) synthetisierte *lin.-[Benzonaphtho-p-thiazin]-chinon-5,10* ist ein sehr schwacher Küpenfarbstoff, diese Eigenschaft wird jedoch durch Einführung auxochromer Substituenten gehoben. In obiger Arbeit wurde schon der Weg zu im Benzolkern substituierten Derivv. gewiesen, u. Vff. zeigen an einem Beispiel (I.), daß der Benzolkern auch durch andere Ringsysteme ersetzt werden kann. — Zur Gewinnung von im Naphthochinonring substituierten Derivv. schien es ratsam, in das obige p-Thiazinchinon in 6 oder 9 Halogen einzuführen, von dem man, da in peri-Stellung zum Chinon-O, eine genügende Beweglichkeit erwarten durfte. Diese Annahme erwies sich als richtig, denn in dem neu synthetisierten *Brom-9-[lin.-benzonaphtho-p-thiazin]-chinon-5,10* (II.) ist das Br leicht gegen Aminreste austauschbar. Ebenso beweglich ist das in peri stehende Cl des *Trichlor-2,3,5-naphthochinons-1,4*, in dem 2 Cl gegen Anilinreste ersetzt werden; das eine muß das in peri befindliche sein, denn im Dichlor-2,3-naphthochinon-1,4 wird nur 1 Cl ersetzt. Diesen als Austausch erscheinenden Rkk. gehen vermutlich Additionen an das konjugierte System voraus, dessen Enden von dem das Halogen tragenden peri-C u. dem Chinon-O gebildet werden (vgl. FRIES u. OCHWAT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1294; C. 1923. III. 444). — Vergleiche mit o-Halogenbenzophenon zeigten, daß das Halogen darin viel weniger reaktionsfähig ist. Der anellierte Chinonkern erzeugt ungesättigtere Systeme.

Versuche. *Brom-5-amino-1-naphthalin*. Aus der NO_2 -Verb. mit Zinkstaub u.

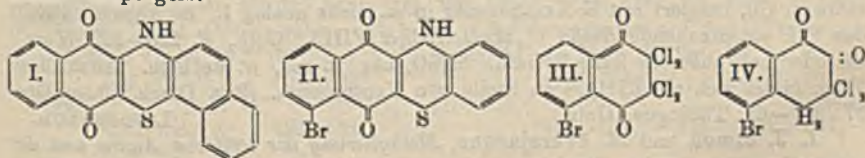
NH_4Cl in verd. A. Isolierung als Chlorhydrat. — *Brom-5-acetamino-1-naphthalin*. Aus Eg., F. 215°. — Nitrierung dieser Verb. durch Eintragen in Eg. + HNO_3 (D. 1,48) bei - 2°. Reinigung mit k. Aceton. Das erhaltene Gemisch von 2- u. 4-Nitroverb. kann durch Krystallisation nicht genügend getrennt werden. — *Brom-5-nitro-4-amino-1-naphthalin*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Das Nitrierungsprod. wird in A. mit 40%_{ig}. NaOH gekocht, wobei nur die 4-Nitroverb. verseift wird, die 2-Nitroverb. in der Mutterlauge gel. bleibt (vgl. unten). Rotbraune Nadeln oder Prismen aus A., F. 192°, ll. in Nitrobenzol, Aceton, Eg., sonst wl. *Monoacetylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$, hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 225°; mit sd. Acetanhydrid + Na-Acetat *Diacetylverb.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$, hellbraune Blättchen aus A., F. 170°. — *Brom-5-diamino-1,4-naphthalin*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Br}$. Mit SnCl_2 u. HCl. Schwach grünliche Nadeln aus Bzn., F. 132°, ll. außer in Bzn., W. Chlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Br} \cdot 2\text{HCl}$, Nadeln. *Diacetylverb.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$, Nadeln aus Eg., F. 257°. — *Brom-5-naphthochinon-1,4*, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$. Aus der vorigen Verb. (Chlorhydrat oder Sn-Doppelsalz) mit FeCl_3 . Goldgelbe Prismen aus Bzn., F. 160°, ll. in Bzl., Chlf., zl. in Eg., A., wl. in Bzn. — *Brom-5-anilino-2(3?)-naphthochinon-1,4*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}$. Mit Anilin. Rote, bronzeglänzende Blättchen aus A., F. 219°. — *Tetrachlor-2,2,3,3-brom-5-dioxy-1,4-tetralin*, $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Br}$ (III.). Durch erschöpfende Chlorierung obigen Chlorhydrats oder Sn-Doppelsalzes in Eg. + konz. HCl. Nadelchen aus Bzn., Krystalle aus Eg., F. 120°, all. in Bzl., zl. in A., Eg., wl. in Bzn. — *Dichlor-2,3-brom-5-dioxy-1,4-naphthalin*, $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Br}$. Aus III. mit SnCl_2 + HCl in Eg. Nadeln aus Eg. oder Bzn., F. 196°, all. in Aceton, zl. in A., Eg., Bzl., wl. in Bzn. *Acetylverb.*, Nadeln aus Eg., F. 154°. — *Dichlor-2,3-brom-5-naphthochinon-1,4*, $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Br}$. Hellgelbe Prismen aus Eg. oder Bzn., F. 180°, ll. in Bzl., Aceton, zl. in Eg., wl. in A., Bzn. — *Anilino-2(3?)-chlor-3(2?)-brom-5-naphthochinon-1,4*, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{NClBr}$. Dunkelrote Nadeln, F. 239°, zl. in Bzl., Eg., wl. in A., Bzn. Gibt bei längerem Kochen mit Xylol, Anilin u. Cu-Pulver *Anilino-2-naphthochinon-1,4*.

(Mit G. Schürmann.) Die Darst. der folgenden Verbb. entspricht der der vorangehenden. — *Chlor-8-nitro-4-acetamino-1-naphthalin* entsteht als Hauptprod. bei der Nitrierung von *Chlor-8-acetamino-1-naphthalin*. — *Chlor-8-nitro-4-amino-1-naphthalin*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Braunrote Täfelchen aus A., F. 203°, wl. in A., Bzn., zl. in Bzl. *Acetylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, Nadeln aus Bzl., F. 167°. — *Chlor-5-diamino-1,4-naphthalin*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}$. F. ca. 116° (Zers.). *Diacetylverb.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, Nadelchen aus Eg., F. 269°. — *Chlor-5-naphthochinon-1,4*, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$. Gelbe Nadeln aus A., dann Bzn., F. 163°, zl. in Eg., Bzn., A., wl. in W. Sublimiert. — *Chlor-5-anilino-2(3?)-naphthochinon-1,4*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$. Rote, bronzeglänzende Nadelchen aus Eg., F. 219°, zl. in Bzl., Eg., wl. in A., Bzn. H_2SO_4 -Lsg. violettrot. Bei längerem Kochen mit Anilin bildet sich eine Cl-freie Verb., dunkelviolette Kryställchen aus A., F. 140°. — *Pentachlor-2,2,3,3,5-dioxy-1,4-tetralin*, $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_5\text{Cl}_5$. Blättchen aus Eg. oder Bzn., F. ca. 82°. — *Trichlor-2,3,5-dioxy-1,4-naphthalin*, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}_3$. Nadeln aus Eg., F. 204°. *Acetylverb.*, Nadeln, F. 162°. — *Trichlor-2,3,5-naphthochinon-1,4*, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}_3$. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 156°, zl. in Eg., wl. in A., Bzl., swl. in Bzn. Sublimiert. — *Anilino-2(3?)-dichlor-3(2?),5-naphthochinon-1,4*, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}_2$. Dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 225°, zl. in Bzl., Eg., wl. in A., Bzn. — *Dianilino-2(3?),5-chlor-3(2?)-naphthochinon-1,4*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Aus der vorigen Verb. mit gleichen Teilen sd. Xylol u. Anilin (6 Min.). Bronzeglänzende Nadeln aus Eg., F. 221°, zl. in Eg., Bzl., wl. in A. H_2SO_4 -Lsg. violettblau.

Brom-5-nitro-2-acetamino-1-naphthalin, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Aus der alkoh.-alkal. Mutterlauge von der Verseifung des Nitriergemisches (vgl. I. Abschnitt) mit starker HCl; Ausziehen des Prod. mit verd. Soda. Gelbe Nadeln aus A., F. 240°. Wird — im Gegensatz zur 4-Nitroverb. — von Alkali schwer verseift, dagegen leicht, wenn man die Lsg. in konz. H_2SO_4 ohne Kühlung mit W. versetzt. — *Brom-*

5-nitro-2-amino-1-naphthalin, $C_{10}H_7O_2N_2Br$. Orangerote Nadeln aus A., F. 223°, ll. in Eg., zl. in Bzl., A., wl. in alkoh. NaOH. *Diacetylverb.*, $C_{14}H_{11}O_4N_2Br$, hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 133°. — *Brom-5-nitro-2-oxy-1-naphthalin*, $C_{10}H_6O_3NBr$. Aus der 1-Acetaminoverb. mit sd. 2-n. NaOH. Goldgelbe Blättchen aus Eg., F. 142°. — *Brom-5-diamino-1,2-naphthalin*, $C_{10}H_8N_2Br$. Aus der Nitroaminoverb. mit Sn u. HCl. Tafeln oder Nadeln aus Bzn. oder Bzl., F. 122°, wl. in Bzn. *Diacetylverb.*, $C_{14}H_{10}O_2N_2Br$, Prismen aus Eg., F. 287°. — *Methyl-2-brom-6- α,β -naphthimidazol*, $C_{12}H_8N_2Br$. Aus voriger Diacetylverb. mit sd. alkoh. NaOH oder direkt durch Red. der Nitroaminoverb. mit SnCl₂ in Eg. Nadeln aus Bzl., F. 242°, ll. in Eg., zl. in A., Chlf., wl. in Bzl., Bzn. — *Diphenyl-2,3-brom-7- α,β -naphthochinoxalin*, $C_{24}H_{15}N_2Br$. Aus dem Diamin mit Benzil. Hellgelbe Nadelchen aus Eg., F. 214°. — *Brom-5-dichlor-3,3-dioxy-1,2-tetralin*, $C_{10}H_6O_2Cl_2Br$ (IV.). Durch Chlorierung des Diamins. Krystalle aus Eg., F. 93°, zl. in Eg., Bzl., weniger in Bzn. — *Brom-5-chlor-3-dioxy-1,2-naphthalin*, $C_{10}H_6O_3ClBr$. Aus IV. mit SnCl₂ in Eg. Nadeln aus Eg., F. 176°, ll. in A., zl. in Eg., Bzl., wl. in Bzn. *Diacetylverb.*, F. 147°. — *Brom-5-chlor-3-naphthochinon-1,2*, $C_{10}H_4O_2ClBr$. Aus der vorigen Verb. mit HNO₃ (D. 1,4) in Eg. oder auch aus IV. mit Na-Acetat in sd. Eg. Rote Täfelchen aus Bzn., F. 177°, zl. in Eg., wl. in Bzl., Bzn., A. Addiert kein Cl, jedoch leicht HCl unter Übergang in IV., woraus folgt, daß die beiden Cl in IV. nicht auf 3 u. 4 verteilt sind.

Brom-9-[lin.-benzonaphtho-p-thiazin]-chinon-5,10, $C_{16}H_8O_2NBrS$ (II.). Aus obigem Anilino-2(3)-chlor-3(2)-brom-5-naphthochinon-1,4 nach der Vorschrift von FRIES u. KEBKOW (l. c) für die Stammverb. Bläulichgrüne Kryställchen aus Nitrobenzol, F. 325°, swl. H₂SO₄-Lsg. olivgrün. — *Sulfoxyd*, $C_{16}H_8O_3NBrS$. Bräunlichrote Kryställchen, F. 270°, l. in h. Soda. H₂SO₄-Lsg. tiefrot. Wird von Eg.-HBr reduziert. — *Sulfon*, $C_{16}H_8O_4NBrS$. Orangerote Blättchen, F. über 360°, ll. in Soda. Wird von Eg.-HBr nicht verändert. — *Triacetylverb. des Brom-9-dioxy-5,10-[lin.-benzonaphtho-p-thiazins]*, $C_{22}H_{16}O_5NBrS$. Aus II. mit Zn-Staub in sd. Acetanhydrid. Blättchen aus Eg., F. 299°. — *Anilino-9-[lin.-benzonaphtho-p-thiazin]-chinon-5,10*, $C_{22}H_{14}O_2N_2S$. Dunkelviolette Nadeln aus Nitrobenzol, F. 265°, swl. H₂SO₄-Lsg. gelblichbraun. Gelbe Kúpe mit Hydrosulfid; zieht besser auf die tier. Faser auf wie die Stammverb. — *p-Anisidino-9-[lin.-benzonaphtho-p-thiazin]-chinon-5,10*, $C_{22}H_{16}O_2N_2S$. Dunkelviolette Krystalle aus Nitrobenzol, F. 230°. H₂SO₄-Lsg. gelbbraun. Kúpe gelb.

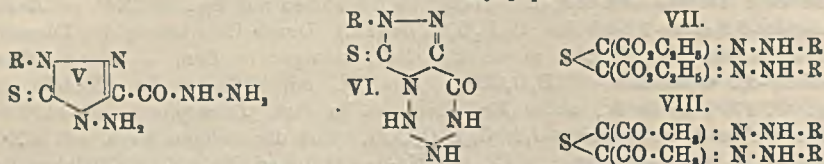
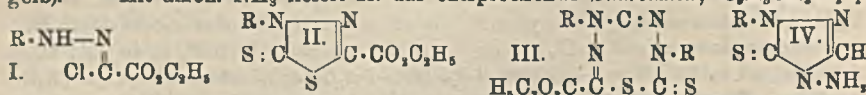


β -Naphthylamino-2-chlor-3-naphthochinon-1,4, $C_{20}H_{12}O_2NCl$. Aus Dichlor- α -naphthochinon u. β -Naphthylamin in sd. A. Aus Eg. oder A., F. 194°, wl. in Bzl., Bzn. Lsgg. in H₂SO₄ u. alkoh. KOH tiefblau. — *Benzo-1,2-[lin.-benzonaphtho-p-thiazin]-chinon-5,10*, $C_{20}H_{11}O_2NS$ (I.). Grünblaue, metallglänzende Kryställchen aus Nitrobenzol, F. 300°, swl. — *Sulfon*, $C_{20}H_{11}O_4NS$. Orangerote Blättchen aus Nitrobenzol oder Anilin, F. über 400°, meist unl. H₂SO₄-Lsg. blauviolett. Gibt rote Na- u. Ba-Salze. — *Triacetylverb. des Benzo-1,2-dioxy-5,10-[lin.-benzonaphtho-p-thiazins]*, $C_{26}H_{19}O_5NS$. Aus Eg., F. 217°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 496—510. Braunschweig, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

C. Bülow und F. Seidel, *Eine neue Synthese von Thiobiazolonderivaten*. Wird α -Chlor- α -[2,4-dichlorphenylhydrason]-glyoxylsäureester (I., R = C₂H₄Cl₂, auch in den folgenden Formeln) (vgl. BÜLOW u. NEBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3732;

C. 1913. I. 399) mit K-Xanthogenat in alkoh. Lsg. auf 60° erwärmt, dann aufgekocht, so bildet sich 4-[2',4'-Dichlorphenyl]-1-thio-[3,4-biazolon]-5-sulfid-2-carbonsäureester, $C_{11}H_8O_2N_2Cl_2S_2$ (II). Nadelchen aus A., F. 122°, l. außer in Lg. H_2SO_4 -Lsg. gelb. — Als Nebenprod. entsteht in geringer Menge Verb. $C_{21}H_{16}O_4N_4Cl_4S_2$ (III.?). Aus A., F. 158—160°. Aus Eg., F. 173°. — II. läßt sich nicht verseifen, sondern gibt dabei in sehr geringer Menge zwei Substanzen, F. 248° u. F. 116—117° (goldgelb). — Mit alkoh. NH_3 liefert II. das entsprechende Säureamid, $C_9H_8ON_2Cl_2S_2$.



Nadelchen aus A., F. 235°, ll. in Eg., A., unl. in Bzl., Ä., Lg. H_2SO_4 -Lsg. citronengelb. Nicht verseifbar. — Mit überschüssigem Hydrazinhydrat in sd. A. (20 Stdn.) geht II. in das *Aminotriazolideriv* $C_9H_8N_4Cl_2S$ (IV.) über. Nadelchen aus W., F. 153°, ll. außer in Ä., Lg., verd. NaOH u. HCl. Reduziert nicht ammoniakal. Ag-Lsg., reagiert nicht mit Benzaldehyd, gibt aber mit alkoh. HCl u. H_2PtCl_6 ein rotgelbes kristallin. Salz. — Unter veränderten Bedingungen erhält man aus II. mit Hydrazinhydrat in A. 4-[2',4'-Dichlorphenyl]-1,3,4-triazolon-5-sulfid-1,2-[6''-keto-tetrazin], $C_9H_8ON_4Cl_2S$ (VI), wahrscheinlich über V., das mit einem weiteren Mol. N_2H_4 unter Entw. von NH_3 reagiert. Letzteres ließ sich nachweisen. Nadeln aus W., F. 196—197° (Zers.), ll. in A., Eg., wl. in Aceton, unl. in Ä., Bzl., Lg., l. in Alkali, unl. in HCl. — Wird die Kondensation von I. mit K-Xanthogenat in sd. Aceton ($\frac{1}{2}$ Stde.) vorgenommen, so verläuft sie völlig anders unter Entw. von COS u. B. von Bis-(α -[2,4]-dichlorphenylhydrazon)-glyoxylsäureester- α -sulfid, $C_{20}H_{16}O_4N_4Cl_2S$ (VII). Die Formel wird dadurch bewiesen, daß sich die Verb. auch aus I. u. sd. alkoh. $(NH_4)_2S$ bildet. Gelbliche Nadeln aus A., F. 175—176°, meist ll. Wird auch von w. konz. H_2SO_4 nicht angegriffen. — *Brenztrauben*-[2,4-dichlorphenylhydranzsäure]-chlorid, $CH_2\cdot CO\cdot C(Cl) : N\cdot NH\cdot C_6H_4Cl_2$ (aus Anilinazoacetessigsäure u. Cl), reagiert mit K-Xanthogenat in A. nicht analog I. In Aceton entsteht das VII. entsprechende Sulfid $C_{18}H_{14}O_4N_4Cl_2S$ (VIII). Gelb. F. 220—222° (Zers.), wl. oder unl. außer in Bzl., Pyridin. H_2SO_4 -Lsg. k. rot, w. tiefblau. Auch diese Verb. bildet sich mit $(NH_4)_2S$ an Stelle von Xanthogenat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 357—62. Tübingen, Univ.)

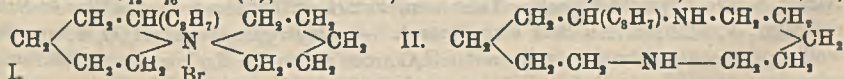
LINDENBAUM.

L. J. Simon und M. Frérejacque, *Methylierung der tertiären Amine und der Alkaloide mittels der von Phenolen abgeleiteten Sulfomethylester*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 533; C. 1923. III. 1406.) Die Methylester von Phenolsulfosäuren können in manchen Fällen mit Vorteil benutzt werden, um tertiäre Basen in Salze quaternärer überzuführen. So wurden aus *Hexamethylentetramin* in Chlf. sehr leicht u. vollständig Phenolsulfosäuresalze der Methylammoniumverb. erhalten. Dazu dienen außer *p*-Anisolsulfosäuremethylester (Zers. 195°) die folgenden Ester: $C_8H_4(OH)(SO_2CH_3)_4$ (Zers. 225°), $C_8H_2(OH)_2(CH_3)_2(SO_2CH_3)_2$ (Zers. 134°), $C_6H_2(OH)_4(CH_3)_2(SO_2CH_3)_2$ (Zers. 175°), $C_6H_2(OCH_3)_2(CH_3)_2(SO_2CH_3)_2$ (Zers. 190°), $C_6H_4(OCH_3)_4(CH_3)_2(SO_2CH_3)_2$ (Zers. 215°), $C_6H_2(OH)_2(CO_2CH_3)_2(SO_2CH_3)_2$ (Zers. 230°). Die erhaltenen Salze sind all. in W. u. A., unl. in Bzl., Ä. u. Chlf., am besten kristallisierbar aus $C_6H_5\cdot OH$. Sie bilden in wss. Lsg. Pikrate u. geben bei Erwärmen mit konz. H_2SO_4 im Wasserbade kirschrote Färbungen, bei längerem Erhitzen braun,

bei Zusatz von W. verschwindend. — Entsprechende Verb. wurden erhalten mit *Antipyrin*, *Pyramidon*, *Dimethylanilin*, *Pyridin* in Bzl. Die Salze aus *Antipyrin* u. den Methylestern von *Salicylsäuremethylestersulfosäure* bzw. *Anisolsulfosäure* haben F. 135 bzw. 96°, die entsprechenden aus *Pyramidon* F. 97 bzw. 162°. — Ferner bilden sich entsprechende Salze aus dem Methylester der *Anisolsulfosäure* u. *Bruicin*, *Strychnin*, *Chinin* u. *Chinidin*. Bei *Chinin* u. *Strychnin* ist Bzl., bei *Bruicin* CH_3OH , bei *Chinidin* Ä. als Lösungsm. in der Rk. zu verwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 945—47.) SPIEGEL.

F. Reindel und **L. Schubert**, *Versuche zur Synthese metaständiger Ringsysteme*. II. (L. vgl. REINDEL u. SIEGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1550; C. 1923. III. 614.) Mit *Brenzcatechin*, *Resorcin* u. *Hydrochinon* gibt *m*-Xylylenbromid unerquickliche Prodd. Mit *Brenzcatechin*- u. *Hydrochinonmonomethyläther* entstehen die normalen Verb., doch lassen sich die CH_3 -Gruppen nicht ohne tiefere Zers. abspalten. *Resorcinmonomethyläther* liefert ein Br-haltiges Öl (Kp.₁₀ 121°). Weitere Verss. mit *Resorcinmonoacetat* bzw. -benzoat, *Brenzcatechinmonokohlensäureester* u. den Prodd. aus *Chlormethyläther* u. *Resorcin* bzw. *Brenzcatechin* führten auch nicht zum Ziel. Ein positives Ergebnis wurde nur mit *Dithiorescin* erreicht, doch kommt der neuen Verb. wahrscheinlich Formel I zu. — *1,3-Xylylenglykoldi-o-anisyläther*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_2)_{1,3}$. Nadeln aus *Essigsäure*, dann Bzl.-Lg., F. 115°, ll. außer in k. Ä., Lg. — *1,3-Xylylenglykoldi-p-anisyläther*. Blättchen, F. 128°. — *m*-Ringthioäther $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{S}_4$ (I). Aus mol. Mengen *Dithiorescin* (in absol. Ä.), *m*-Xylylenbromid (in reinem Bzl.) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. Nadeln aus *Tetralin* oder *Cymol*, F. 235°, meist unl. Das Mol.-Gew. wurde in *Campher* zu 507 gefunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 369—71. München, Techn. Hochsch.) LI.

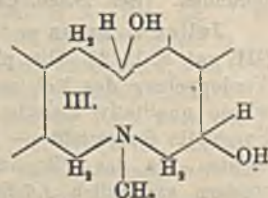
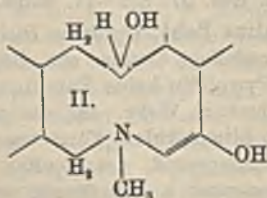
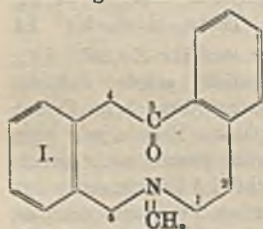
Julius v. Braun und **Julius Pohl**, *Cyclische Bisimine und ihr Zerfall*. (IV.) (III. vgl. S. 1542.) Die *pharmakolog.* Unters. von *Bispyrrolidin* zeigte, daß die Verdoppelung des Mol. von *Pyrrrolidin* keine Entgiftung herbeiführt; beim *Frosch* wurde qualitativ dieselbe lähmende Wrkg. auf die peripheren Nerven wie beim *Pyrrrolidin* festgestellt. — Die bismolekulare Form des *Coniins* konnte nicht gefaßt werden, da das PBr_5 -Aufspaltungsprod. des *Coniins* nicht *1,5-Dibromoctan* ist, sondern vermutlich *1,6-Dibromoctan* u. ringförmig weder an *Piperidin* noch an *Coniin* angeschlossen werden kann (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4365; C. 1907. I. 351). — 2 Mol. *Coniin* geben mit 1 Mol. *1,5-Dibrompentan* auf dem Wasserbade das *Bromid* $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{BrN}$ (I); aus A.-Ä., erweicht um 225°, F. 228°; sl. in W., Ä.,



schwach hygroskop. Wird durch NH_3 bei 170° unverändert, bei 200° (24 Stdn.) werden 55% *Bromid* zurückgewonnen, 45% gehen in das *Bisimin*, teils in dessen Zerfallsprodd., *Piperidin* u. *Coniin* über. — *Bisimin* $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (II); Kp.₁₁ 145 bis 146°; farblos, fast geruchlos; wl. in W. mit alkal. Rk.; D.₄¹⁸ 0,890. — $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{C}_6\text{Pt}$: F. 248°. — Die beim *Piperidin* u. *Coniin* quantitativ verschiedenen, qualitativ gleichen Wrkgg. übertreffen hier die stärkere der beiden Komponenten, das *Coniin* noch weit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 480—84. Frankfurt a. M.; Breslau.) BUSCH.

Max und **Michel Polonowski**, *Eserin und seine Derivate*. III. (II. vgl. Bull. Sciences Pharmacol. 25. 129; C. 1918. II. 453.) Zusammenfassende Darst. der früher schon referierten Unterss. der Vf. über die Konst. des *Eserins* (vgl. S. 49 sowie Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 970; C. 1923. III. 1228.) (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 65—77. 138—46.) HABERLAND.

J. Gadamer und Heinrich Kollmar, *Über die Einwirkung von Mercuriacetat auf die Alkaloide der Protopingruppe*. (Vgl. LEGERLOTZ, Arch. der Pharm. 256. 123; C. 1918. II. 628.) In allen Fällen wurde Ausscheidung von $\text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ beobachtet, die Aboxydation von 2H oder Aufnahme von 1O entsprach oder nur wenig darüber hinausging. Die Aufarbeitung der Oxydationsprodd. zeigte aber, daß stets ca. $\frac{1}{2}$ des Ausgangsmaterials unverändert war, daß also bei den überhaupt veränderten Moll. 4H oder unter Eintritt von 1O 2H aboxydiert sein müssen. Nach Änderung der Versuchsbedingungen — Eintropfen von konz. $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ -Lsg. in die auf 70–75° erwärmte essigsäure Alkaloidlsg. innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. unter ständigem Rühren — wurden fast genau 4 Äquivalente $\text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ abgeschieden. In den Oxydationsprodd. scheint eine $>\text{CH}_2$ -Gruppe in die $>\text{CO}$ -Gruppe übergegangen zu sein, die aber durch die üblichen Rkk. nicht nachgewiesen werden konnte. Die Oxybasen sind in W. verhältnismäßig ll., dabei von nur schwach alkal. Rk. Durch Red. nehmen sie 4H auf, was die Annahme einer Säureamidkonst. ausschließt. Es kommen dann für den Eintritt des O in die Formel I. nur noch die Stellen 2 u. 4 in Betracht, von denen 4 noch ausscheidet, weil Kondensation der Verb., die dann α -Diketone wären, mit o-Phenylendiamin (zu Chinoxalinen) nicht gelang. — Bei Red. der Oxybasen entstehen außer den Tetrahydro- auch Dihydroprodd., bei Anwendung von Al-Amalgam nur diese. Es wird für die Dihydroverbb. Konst. II., für die Tetrahydroverbb. Konst. III. angenommen. — Konz. H_2SO_4 färbt die Basen der Protopingruppe violett, die Oxybasen gelb bis gelbbraun, ihre Reduktionsprodd. wieder (die Tetrahydroprodd. tiefer) violett. — Um eine Überführung von Protopin in *Corycavin* zu bewirken, wurde versucht, in jenem 1H der dem CO benachbarten CH_2 -Gruppe durch Na zu ersetzen, was aber mißlang. — *Oxyberberin* konnte mit Al-Amalgam nicht reduziert werden.



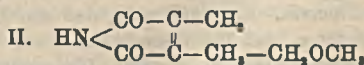
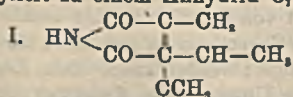
Oxyprotopin, $\text{C}_{30}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$, weiße, nach Trocknen an Luft schwach gelbe Krystallbüschel, F. 225°. *Bromhydrat*, schwach gelbe Krystallwarzen, in W. nicht ll. *Nitrat*, weiße Krystallbüschel u. Täfelchen, F. 274–275° (Zers.), wl. in W. *Pt-Salz*, rotbraun, F. 222°, u. *Au-Salz* sind amorph. — *Oxykryptopin*, $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$, aus W. weiße prismenähnliche Krystalle mit $6\text{H}_2\text{O}$, die schon an Luft unter Gelbfärbung teilweise entweichen, F. 98–99°, wasserfrei 186–187°. *Nitrat*, farblos. — *Oxyallokryptopin*, $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$, aus W. kleine weiße Knollen, wahrscheinlich mit $4\text{H}_2\text{O}$, F. 124–125°, wasserfrei 205–206°. *Bromhydrat* u. *Nitrat* krystallisieren wie die vorigen wasserfrei. — *Dihydrooxyprotopin*, Nadelbüschel (aus verd. A.), F. 202 bis 203°. — *Tetrahydrooxyprotopin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$, Säulen (aus A.), F. 255–256°, wl. in Ä. *Pt-Salz*, $(\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, amorph. — *Dihydrooxykryptopin*, $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$, Krystallwarzen (aus Ä. oder verd. A.), F. 184°. *Au-Salz*, fleischfarben, amorph, F. 191–192° (Zers.). — *Tetrahydrooxyprotopin*, $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$, weiße Schuppen (aus A.), F. 223°. *Goldsalz*, amorph, F. 160° (Zers.). Bei Behandlung der Verb. mit $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ u. $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{O}$ entstand ein Deriv., weiße Tafeln (aus A.), über P_2O_5 zerfallend u. gelb werdend, F. 108–110°. — *Reduktionsprod. aus Oxyallokryptopin* (noch nicht näher untersucht), F. 205–206°. (Arch. der Pharm. 261. 153–69. 1923. Marburg, Univ.)

SPIEGEL.

A. Hamsik, *Über das Hydroxyhäminkalium*. Teilweise wiedergegeben nach Publications de la Fac. de Méd., Brno; C. 1923. III. 1167. Nachzutragen ist: *Hydroxyhäminkalium*, $C_{24}H_{21}O_8K_2N_4Fe$. B. aus 1 g Hydroxyhäminanhydrid, 100 cem A. + 2–3 cem 50% KOH. Das K-Salz bleibt ungelöst. Braunviolettes Pulver; kleine grüne bis dunkelrotbraune Krystalle, l. in W., Eg., CH_3OH , wl. in A., unl. in Ä. Beim Kochen mit NaCl bezw. BrK, JK, CNSK u. Eg entweht α -Hämin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 173–79. Brünn, Univ.) GUGGENHEIM.

A. Papendieck, *Über das Porphyrin der menschlichen Faeces*. II. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 109; C. 1923. III. 935.) Polem. Bemerkungen, die sich hauptsächlich gegen die Mißdeutung einer früheren Arbeit des Vf. (l. c.) durch H. FISCHER (Münch. med. Wchschr. 1923. 1143; C. 1923. III. 1286) wenden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 97–99. Hamburg-Eppendorf, Allg. Krankenhaus.) GÜ.

W. Küster und H. Maurer, *Über das Hämatoporphyrin*. VI. (V. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 109. 125; C. 1920. III. 92.) Die Abspaltung des Fe u. die Anlagerung von HBr bei der Überführung von Hämin in Hämatoporphyrin durch Eg + HBr sind entgegen WILLSTÄTTER (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 423; C. 1913. II. 1979) zwei unabhängig nebeneinander verlaufende Rkk. Hierfür spricht die bei dieser Rk. sich vollziehende B. einer geringen Menge von *Hämatohämin* durch Anlagerung von 2 Mol. HBr u. nachherigen Ersatz des Br durch OH, sowie die B. des *Dimethyläthers des Hämatohämins*, der zu etwa 5% neben Hämatoporphyrin entsteht, wenn das Einw.-Prod. von HBr + Eg. auf Hämin mit CH_3OH zerlegt wird. Dieses tetramethylierte Hämatohämin verliert bei weiterer Einw. von HBr seine CH_3 -Gruppen u. das Fe. Bei der Einw. von 5%ig. KOH werden die Ester-methyle verseift, u. es entsteht der Dimethyläther des Hämatohydroxyhämins. Zu ähnlichen Stoffen gelangt man durch Anlagerung von Fe-Acetat an den Dimethyläther des Hämatoporphyrins oder sein HCl-Salz. Bei der Oxydation des Dimethyläthers des Hämatohydroxyhämins entstehen wie bei der Oxydation des Hämatoporphyrindimethyläthers Hämatinsäure u. ein methyliertes *Methyläthylmaleinimid*. Da die Anlagerung des Fe-Salzes an das Mesoporphyrin nahezu quantitativ verläuft u. da das Fe dabei gleichzeitig in den 3-wertigen Zustand übergeht, wird angenommen, daß das Mesoporphyrin zunächst eine ungesätt. Stelle im Mol. enthält, entsprechend der Formel $C_{24}H_{21}O_8N_4$ (statt $C_{24}H_{23}O_8N_4$). Die Anlagerung des Fe bestände demnach in dem Herantritt an die ungesätt. Stelle, wobei es 3-wertig wird, eine Vorstellung, die mit dem von KÜSTER (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 157; C. 1923. III. 1230) entworfenen Bilde des Porphyrins (vgl. Original) u. der B. des Meso- u. des Hämatoporphyrins bei der Einw. von Eg. + HJ bezw. Eg. + HBr im Einklang steht. Bei der Oxydation von Hämatoporphyrindimethyläther wurden neben dem Maleinsäureimid, $C_8H_{11}O_2N$ vom F. 59° 2 Mol. Hämatinsäure isoliert, womit auf oxydativem Wege das Vorhandensein von 3 Pyrrolkernen im Häminmol. erwiesen ist. Das Fehlen des 2. Mol. des Maleinsäureimids erklärt sich durch den Umstand, daß derjenige der vinylhaltigen Pyrrolkerne des Hämins, welcher das HBr u. damit auch das CH_3O in 2-Stellung der Seitenkette anlagert, vollständig weg-oxidiert wird, denn das isolierte Imid $C_8H_{11}O_2N$ ist nach seinem Verh. ein Methyl-1-methoxyäthylmaleinimid (I.) u. nicht ein Methyl-2-methoxyäthylmaleinimid (II.). I. läßt sich zu einem Anhydrid verseifen. Durch stärkere Lauge wird es entmethylert zu einem Anhydrid $C_7H_5O_4$.



Hämatoporphyrindimethyläther, $C_{24}H_{41}O_8N_4$ (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 172; C. 1915. II. 1188) Ausbeute 83%, rotviolette Krystalle aus Ä., braunrote Rhomboeder

aus CH_3OH . In wss. Lsg. bildet 1 Mol. des Dimethyläthers 2 Mol. NH_3 . Die Verb. scheidet sich ab, wenn man in die äther. Lsg. trockene NH_3 einleitet. L. in W. u. CH_3OH , leicht dissoziierbar. Ag-Salz $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_8\text{N}_4\text{Ag}_2$, rotbraun. — *Hämatohydroxyhämmin*, $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{O}_7\text{N}_4\text{Fe}$. B. beim Zusammenbringen von Hämatorporphyrindimethyläther u. $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in 70%ig. Essigsäure. Metall. glänzendes braunschwarzes Pulver, unl. in Ä., A., Chlf. u. wss. HCl, l. in Alkali, konz. Essigsäure u. A. + H_2SO_4 . Spektrum der alkal. Lsg. gleich dem des Hämins. — *Hämatochlorhämmin*, $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{O}_8\text{N}_4\text{FeCl}$, aus Hämatorporphyrindimethyläther u. $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in 70%ig. Essigsäure u. Behandlung des Nd. mit salzsaurem CH_3OH , kleine Würfel. Unl. in Ä., A., Bzl., l. in Aceton u. Soda; unl. in verd. Säuren. *Dimethylester*, $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{N}_4\text{FeCl}$, braunrotes Pulver, ll. in CH_3OH , Aceton u. Methyläthylketon, wl. in Bzl.; swl. in Ä., unl. in Alkalien. — *Hämatorporphyrinmonomethyläther*, $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{O}_8\text{N}_4$, aus dem Dimethyläther mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Nadelchen aus Ä. Durch konz. KOH werden beide Methylgruppen des Dimethyläthers verseift. — *Dimethylester des Hämato(brom)hämindimethyläthers*, $\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{N}_4\text{FeBr}$, entsteht neben Hämatorporphyrin bei der Behandlung von Hämmin mit Br + Eg. Blauschwarz amorph, l. in Ä., A., PAe., Chlf., unl. in schwachen Säuren u. Alkalien, Spektrum wie beim β -Bromhämmin. Mit methylalkoh. KOH erfolgt Verseifung zu *Hämato(hydroxy)hämindimethyläther*, $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{N}_4\text{FeOH}$, schwarzbraunes Pulver, ll. in Eg., CH_3OH , Aceton, Chlf. u. Soda, wl. in Ä., unl. in PAe. u. verd. Säuren. Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. entsteht Methylmethoxyäthylmaleinimid vom F. 58–59° neben Hämaminsäure. — *Dimethylester des Hämochlorhämindimethyläthers*, $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{N}_4\text{FeCl}$, unl. in Alkalien, ll. in CH_3OH , Aceton u. Chlf., swl. in Ä. u. Bzl. — Bei der Oxydation von 15 g Hämatorporphyrindimethyläther mit CrO_3 in verd. H_2SO_4 entstehen 7,9 g Hämaminsäure u. 3,8 g *Methylmethoxyäthylmaleinimid*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (I). Letzteres kristallisiert aus PAe. in Nadelchen vom F. 59°. Bei der Verseifung mit konz. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ entsteht das Ba-Salz, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{Ba}$ + $2\text{H}_2\text{O}$, ellipt. Blättchen. Ag-Salz, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{Ag}_2$. — *Anhydrid der Oxymethylmaleinsäure*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4$, aus dem Ba-Salz mit HCl. Blättchen aus Ä., l. in A., Aceton, Essigester. Aus h. W. Blättchen, F. 175°, wl. in PAe., unl. in Bzl. Na-Salz amorphe Krusten. Cu-Salz, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{Cu}$, blaugrüne Blättchen. Mit NH_3 entsteht ein *Additionsprod.* $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$, Nadelchen aus CH_3OH + Ä., F. 160°. Mit Diazomethan entsteht ein öliges *Additionsprod.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2$. — *Methylmethoxyäthylmaleinsäureanhydrid*, das Ba-Salz, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Ba}$ + $2\text{H}_2\text{O}$, entsteht bei der Einw. verd. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ auf Methylmethoxyäthylmaleinimid; Blättchen. L. in 45 Teilen W. bei 20°. Ag-Salz, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Ag}_2$. Das freie *Anhydrid* $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ ist ein nicht kristallisierendes Öl, l. in Ä., Kp. 210–211° (Zers.) Kp.₂₅ 127°. Rk. sauer. Mit NH_3 entsteht ein *Anlagerungsprod.* $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, farblose Nadelchen, F. 139°, ll. in W. Beim Erhitzen mit alkal. NH_3 bei 125° erfolgt Rückverwandlung in das Imid. Mit Diazomethan entsteht ein gelbes Öl $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2$. (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 126–49. Stuttgart, Techn. Hochsch.)

GUGGENHEIM.

David I. Hitchcock, *Die Verbindung desamidierter Gelatine mit Salzsäure*. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 2. — C. 1924. I. 1044.) GERNGROBZ.

Ernest Walter John Mardles, *Peptisation von Gelatine durch gemischte Flüssigkeiten*. Als Mischungen wurden benutzt: *Essigsäure* + W. oder CH_3OH oder *Phenol* u. *Methylalkohol*; *HCHO* rein oder mit *Phenol* u. *o-Kresol*; W. mit *Pyridin* oder *Dimethylamin* oder *Diäthylamin*, mit CH_3OH oder A. oder *Aceton* oder *Glycerin*. Es ergab sich, daß die Löslichkeit von Gelatine in den gemischten Fl. steigt u. daß die lösende Kraft von W. durch Zusatz von an sich nicht lösenden Substanzen, wie z. B. Pyridin, Glycerin, A., gesteigert werden kann. Dem Löslichen geht Schwellung der Gelatine voraus; die Unterss. von KNOVENAGEL u. Mitarbeitern sind hier zur Erklärung heranzuziehen. Die reziproke Attraktion zwischen den Moll. der dispersen Phase u. denen der kolloiden muß von ihrem

entsprechenden spezif. Charakter abhängen; wenn die Attraktion groß ist, so muß die Kohäsionskraft zwischen den kolloiden Teilchen entsprechend stark sinken, da sie ja während des Schwellungsprozesses auseinander getrieben werden. Der Zusatz eines Nicht-Lösungsm., wie z. B. A., verd. nicht einfach das System oder wirkt als ein mehr dehydratisierendes Agens, sondern die Alkohollösl. treten in den kolloidalen Komplex ein, dessen Größe u. spezif. Charakter im allgemeinen verändernd. Viele der benutzten Fll., wie z. B. W. oder Essigsäure, sind nicht vollständig in der unimolekularen Form bei gewöhnlicher Temp. vorhanden, sondern enthalten molekulare Komplexe oder Polymere. Bei der Mischung wird dann wohl der Grad der Assoziation ähnlicher Moll. unter gleichzeitiger B. von Molekularassoziationen unähnlicher Moll. vermindert, nicht notwendigerweise mehr oder weniger attraktiv zum Kolloid, als es die ursprünglichen Teilchen sind. Da diese Dissoziation u. die B. von solvatierten kolloiden Teilchen Molekularvorgänge sind, ist es nicht überraschend, daß das optimale Gemisch von Lösungsmm. dem eines einfachen molekularen Verhältnisses nahe kommt, ein häufig beobachtetes Zusammentreffen. (Biochemical Journ. 18. 215—30. Birkbeck Coll.) WOLFF.

E. Biochemie.

E₁. Pflanzenchemie.

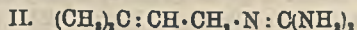
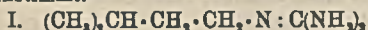
Albert Charles Chibnall, *Tägliche Schwankungen im Gesamtstickstoffgehalt von Laubblättern*. Sammelreferat mit Bemerkungen über die zweckmäßigste Best. des N in Blättern. Aus den referierten Arbeiten läßt sich Zunahme des N während der Nacht folgern. (Ann. of botany 37. 511—18. 1923. London, Imp. Coll. of science and technol.; Ber. ges. Physiol. 23. 76. 1924. Ref. BRIEGER.) SPIEGEL.

Walter James Powell und Henry Whittaker, *Die Chemie des Lignins*. Teil I. *Flachslignin und einige Derivate*. Das Lignin des Flachses kann mit NaOH-Lsg. aus der Pflanze ausgezogen u. durch Säure cellulosefrei aus der dunklen Lsg. ausgefällt werden. Es wird so als amorphes, hellbraunes Pulver gewonnen, unl. in W., Aceton u. Essigsäure, l. in Gemischen der beiden letzteren mit W., in Alkalien u. NH₃-Lsg. Nach mehrmaligem Lösen in wss. Aceton u. Fällen durch Eingießen dieser Lsg. in h. verd. HCl erhält man konstante Analysenwerte, auch in den verschiedenen Fraktionen, die bei allmählichem Zusatz von HCl zur Lsg. des so gereinigten Prod. in NaOH entstehen. Die Zus. ist C₁₆H₈O₁₈, die Säurenatur nur durch phenol. OH-Gruppen bedingt, da die Löslichkeit in Alkali bei erschöpfender Acetylierung verschwindet. Diese weist 5 OH-Gruppen nach, von denen aber nur 3 der Methylierung fähig, also phenol. sind, die beiden anderen nach Methylierung jener nicht acetylierbar sind u. bei Einw. von Halogen verschwinden; vielleicht liegt das Hydrat eines Aldehyds vor. Lignin enthält ferner 4 OCH₃-Gruppen. Nach den in der Literatur vorliegenden Ergebnissen muß das Lignin des Flachses verschieden von denen der Jute u. der Fichte sein, aber nahe verwandt mit dem des Winterrogens. HJ (D. 1,7) erzeugt bei 130° ein schwarzes Pulver, in der Zus. entmethyltem Lignin entsprechend, aber nicht acetylierbar, HNO₃ in Ggw. von H₂SO₄ ein 3NO₂ enthaltendes Deriv. unter gleichzeitiger Oxydation, bei der wesentlich CO₂ gebildet wird. Cl₂ u. Br₂ wirken bei gewöhnlicher Temp. ohne Sonnenlicht ein unter B. von Prodd. mit 12 At. Halogen, das mindestens teilweise substituiert (beträchtliche Entw. von HCl bezw. HBr), die Br-Verb. enthält nur noch 1 OCH₃, die Cl-Verb. deren 2; beide sind l. in kaust. Alkalien, Aceton u. Essigsäure, werden durch HNO₃ bei 80° weder nitriert noch oxydiert, tauschen bei Kochen mit NaOH einen Teil der Halogenatome gegen OH aus. Die Chlorverb. nimmt 5, die Br-Verb. 6 Acetylgruppen auf, die entstehenden Deriv. sind ebenso wie Acetyllignin sehr leicht vereisbar. Lignin reduziert

Fehlingsche Lsg. in der Wärme u. zwar soviel (nach Menge des gebildeten Cu_2O), wie einer Aldehydgruppe entspricht; entsprechend viel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ ist zur B. eines Phenylhydrazons erforderlich. Die Formel des Flachsalignins läßt sich daher auflösen zu $\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{O}_8(\text{OCH}_2)_4(\text{OH})_5\cdot\text{CHO}$. — *Acetylignin*, $\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{O}_8(\text{OCH}_2)_4(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_5\cdot\text{CHO}$, durch $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$ bei 80° , dunkelbraun, amorph, l. in Aceton u. Essigsäure, Mol.-Gew. gef. 890—1080 (4 Bestst.), im Mittel 980. — *Methylignin*, $\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{O}_8(\text{OCH}_3)_7\cdot\text{CHO}$, mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, unl. in Alkalien selbst bei 100° . — *Chlorignin*, $\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{O}_8\text{Cl}_{12}\cdot(\text{OCH}_2)_4(\text{OH})_5\cdot\text{CHO}$, ziegelrot, l. in k. Alkali unter Verlust von 6 Cl. — *Bromignin*, $\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{O}_8\text{Br}_{12}(\text{OCH}_2)_4(\text{OH})_5\cdot\text{CHO}$, dunkelrot. — *Nitroignin*, $\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{O}_{21}\text{N}_8$, rotes Pulver, l. in A. u. Aceton, leicht acetylierbar, das *Acetylderiv.*, ll. in Aceton, wl. in k. Eg., enthält $< 1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{O}$ auf vorst. Formel. (Journ. Chem. Soc. London 125. 357—64. Woolwich, Roy. Arsenal.)

SPIEGEL.

Ernst Späth und Sigurd Prokopp, *Über das Galegin*. Das von TANRET (C. 1914. II. 52. 146. 646. 721) aus dem Geisklee (*Galega officinalis*) isolierte *Galegin*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$, wurde von seinem Entdecker als ein Deriv. des 3-Methylpyrrolidins aufgefaßt, da er diese Base neben Harnstoff bei der hydrolyt. Spaltung erhalten zu haben glaubte. Die Base ist aber weder 3- noch α -Methylpyrrolidin noch Piperidin. *Galegin* ist ungesätt. u. nimmt 2H auf. Das so gebildete *Dihydrogalegin* zerfällt bei der Hydrolyse mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in Harnstoff u. *i-Amylamin*, besitzt also Formel I. (ohne Berücksichtigung etwaiger Tautomerie), die auch durch Synthese bewiesen werden konnte. Die Lage der Doppelbindung im *Galegin* wurde durch Oxydation mit 1%ig. KMnO_4 -Lsg. ermittelt, wobei *Aceton* abgespalten wurde. Dem *Galegin* kommt demnach Formel II. zu, was auch mit seiner opt. Inaktivität bestens übereinstimmt.



Versuche. Verbesserte Isolierung des *Galegins*: Die gemahlene Samen werden mit A. im Soxhlet extrahiert, der aus der Lsg. gewonnene Rückstand in W. gel. u. mit soviel NaOH versetzt, daß noch keine Fällung entsteht. Nun wird mit Amylalkohol ausgeschüttelt u. aus der amyalkoh. Lsg. die Base mit verd. H_2SO_4 ausgezogen. Das gereinigte Sulfat hat den richtigen F. 227° . — Zur Spaltung wird das Sulfat mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. am absteigenden Kühler gekocht, aus dem Destillat die Base $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ als blättrige M. isoliert. ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$), H_2PtCl_6 , orangefarbige Krystalle. Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_4$, gelb, krystallin., F. 140° . Ein Au-Salz ist nicht darstellbar. — Das zum Vergleich benötigte 3-Methylpyrrolidin wird durch elektrolyt. Red. von Methylsuccinimid an Pb-Kathoden gewonnen. Pikrat, F. 105 bis 106° . Au-Doppelsalz, F. 176° . — *Dihydrogalegin*. Durch Hydrierung von *Galegin*-sulfat in W. (+ Pd-Tierkohle). Sulfat, krystallin., leichter l. als *Galegin*-sulfat. Pikrat, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_6$, gelbe Krystalle, F. 173 — 174° , wl. — Zur Synthese des *Dihydrogalegins* werden *i-Amylamin*-chlorhydrat u. Di-Na-cyanamid in A. nach 12-std. Stehen mit rauch. HCl 4 Stdn. gekocht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 474 bis 480. Wien, Univ.)

LINDENBAUM.

T. de A. Camargo, *Die Gegenwart von Vernin (Guanosin) in den grünen Blättern und Beeren des Kaffeebaumes (Coffea arabica L.) und seine Beziehung zum Entstehen von Kaffein in dieser Pflanze*. In den noch grünen Beeren fand Vf. außer Kaffein *Adenin*, *Hypoxanthin*, *Xanthin* u. *Vernin*, das letzte verhältnismäßig reichlich. Die gleichen Bestandteile fanden sich in den grünen Blättern, während erfrorene mehr Kaffein u. Alloxurbasen, diese aber fast ausschließlich als *Guanin* enthielten, das in den frischen Pflanzenteilen fehlt. Vf. folgert daraus, daß unter Wrkg. von Enzymen, die bei vermehrter Permeabilität der Zellmembranen die Zellen verlassen, *Guanosin* (*Vernin*) in *Guanin* verwandelt wird, dieses in *Xanthin* und schließlich in Kaffein. (Journ. Biol. Chem. 58. 831—34. São Paulo [Brasilien], State Agric. Coll.)

SPIEGEL.

Charles E. Sando und John Uri Lloyd, *Die Isolierung und Identifizierung von Rutin aus den Hollunderblüten (Sambucus canadensis L.)*. LLOYD hat 1920 aus den weißen Blüten der genannten Pflanzen einen gelben Farbstoff isoliert und zunächst *Eldrin* genannt. Es wird nun gezeigt, daß er im Aussehen u. in der Zus., $C_{27}H_{30}O_{16}$ entsprechend, mit Rutin übereinstimmt, bei der Spaltung wie dieses Quercetin, Glucose u. Rhamnose liefert (ein geringes Minus in der Ausbeute an Quercetin ist durch Ggw. eines verunreinigenden Stoffes bedingt) u. dasselbe Absorptionsspektrum besitzt wie Rutin aus Eschscholtzia. (Journ. Biol. Chem. 58. 737—45. Washington, U. S. Dep. of Agric. Cincinnati [Ohio], Lab. of JOHN URI LLOYD.) SPIEGEL.

Maro Bridel, *Biochemische Untersuchung über die Zusammensetzung von Monotropa Hypopitys L. 2. Mitteilung. Ermittlung eines neuen Glucosids des Salicylsäuremethylesters, des Monotropidins*. (1. vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1742; C. 1923. III. 314.) In den Auszügen aus *Monotropa Hypopitys L.* wird das in Essigester l. *Monotropidin* (I), von dem in Essigester unl. *Monotropein* getrennt. Nach weiterer Aufarbeitung kristallisiert I aus wasserfreiem Aceton, geruchlose Nadeln, bitterer Geschmack, nach Trocknen bei 50° Gewichtsverlust von 5,67%, F. 91,5—92° (korr.) nach schwachem Zusammenziehen bei 88° u. starkem bei 90,5°, α_D — 57,05°. Wird mit 3%ig. H_2SO_4 gespalten in *Salicylsäuremethylester* u. ein äquimolekulares Gemisch von *Glucose* u. *Xylose*. Ob I mit dem GAULTHERIN von SCHNEEGANS u. GEROCK (Arch. der Pharm. 232. 437. [1894]) identisch ist, muß noch entschieden werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 642—44. 1923. Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 217—25.) BEHRLE.

Th. Sabalitschka, *Über Drosera rotundifolia L.* Durch die Mitteilungen von DIETEBLE (Arch. der Pharm. 260. 45; C. 1923. I. 607) u. VAN KETEL (Pharm. Weekblad 60. 761; C. 1923. IV. 374) wird Vf. veranlaßt, die Ergebnisse seiner Unterss. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 61. 183; C. 1921. III. 178) in Kürze nochmals zu veröffentlichen. (Arch. der Pharm. 261. 217—18. 1923. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

E₃. Tierchemie.

P. A. Levene, Ida P. Rolf und H. S. Simms, *Lysolecithine und Lysokephaline*. II. *Isolierung und Eigenschaften von Lysolecithinen und Lysokephalinen*. (I. vgl. LEVENE u. ROLF, Journ. Biol. Chem. 55. 743; C. 1923. III. 164.) Bei Herst. der Lysoverb. ist ein gewisser Zusatz von Antisepticum vorteilhaft, aber nicht so groß, daß alles Bakterienwachstum unterdrückt wird. Da die besten Ausbeuten bei einer Digestion von nur 6 Stdn. erhalten wurden, dürfte der Vorgang trotzdem im wesentlichen von enzymat. Natur sein. Die gemischten Lysoverb. werden mit $CdCl_2$ gefällt. Ihre Trennung erfolgt durch organ. Lösungsm., in denen *Lysokephalin* weniger l. ist als *Lysolecithin*. Es bildet Nadeln (aus Chlf.), Erweichen 140°, F. 198° (Zers.), nach Krystallisation aus Pyridin 212—213°, $[\alpha]_D^{25} = +2^\circ$ (in Eg.), wl. in Eg. u. h. Pyridin, swl. in Chlf., unl. in Ä. u. Aceton, l. in h. CH_2-OH . Gibt bei Verseifung lediglich Stearinsäure. — *Lysolecithin* kann aus verschiedenen Lösungsm. in Aggregaten von Nadeln erhalten werden, Erweichen ca. 100°, Zers. 263°, $[\alpha]_D = -2,6$ in Chlf., $+1,2$ in Pyridin, $+0,8^\circ$ in Eg., ll. in Chlf., Eg., Pyridin, A. u. CH_2-OH , unl. in Ä., Gasolin, u. Aceton, gibt bei Verseifung Palmitin- u. Stearinsäure. — Beide Verb. haben je 2 Dissoziationskonstanten, das *Lysolecithin* $K_1 = 0,18$, $K_2 = 1,3 \times 10^{-12}$, *Lysokephalin* 3×10^{-4} u. $3,4 \times 10^{-10}$. Die isoelekt. Reihe liegt für jenes zwischen $pH = 2,75$ u. 9,90, für dieses zwischen 5,5 u. 7,5. Beide Verb. wirken nach Unters. von Hideyo Nogouchi hämolytisch. (Journ. Biol. Chem. 58. 859—71. Rockefeller Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Archibald Neil Currie, *Notiz über die Trennung eines Fettpigmentes vom begleitenden Fett*. Bauchfett vom Rind wird mit Kalk im Autoklaven hydrolysiert,

die unten befindliche, strohgelbe Fl. abcoliert; die Fettsäuren werden bis zur Farblosigkeit der Extraktionsfl. weiter mit h. W. ausgezogen. Das wss. Extrakt wird mit W. versetzt, eingeengt u. reichlich W. zugegeben, um fettsaure Ca-Salze, die in dem glycerinhaltenen wss. Extrakt in geringer Menge vorhanden sind, möglichst zu entfernen. Die konz., deutlich lackmusalkal. Fl. wird ausgeäthert, die die Fettsäuren enthaltende Ätherschicht wird vernachlässigt; das gelbe Pigment befindet sich in der wss. Schicht, die außerdem noch Glycerin enthält; sie wird mit 20% ig. HCl angesäuert, dann ausgeäthert; die wss. Schicht enthält CaCl₂ u. Glycerin, die äth. den Farbstoff, *Adipochrom*. Dieser verhält sich wie eine Säure u. zwar wie eine stärkere, d. h. mehr dissoziierte als Stearin- oder Palmitinsäure. Er scheint eine beständige Verb. mit Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, allgemein mit den Alkalihydroxyden u. einigen anderen Metalloxyden zu bilden. (Biochemical Journ. 18. 231—34. Glasgow, Roy. Cancer Hosp.)

WOLFF.

Archibald Neil Currie, *Das Lipochrom des Fettgewebes bei bösartiger Erkrankung*. Das Adipochrom enthält C u. H, bisweilen Spuren Fe als Verunreinigung, keinen N, keinen P, kein Ca oder Halogen, keinen S; ist also kein Lecithinderiv.; keine Liebermannsche Cholesterinrk. Es ist eine braune Paste von süßlichem Geruch, schwer krystallisierbar, eventuell mit A.; F. eines Adipochroms aus Krebsgewebe 35,5°. Wss. CaCl₂-Lsg. des Farbstoffes wird durch Bromwasser entfärbt; wss.-alkoh. Lsg. färbt blaues Lackmuspapier nach einiger Zeit rot. Die Ca-Verb. ist unl. in Ä., PAe., Bzl., Chlf., Chlf. + 1% A., Toluol, CCl₄, Nitrobenzol, Chinolin, A., Amylalkohol; l. in Glycerin, Äthylbenzoat, Essigsäureanhydrid, Pyridin. Mit Selensäure, Ameisensäure, Citronensäure, Weinsäure entsteht ein leichtes Urochrom-Blaßrot. Adipochrom ist l. in Anilin, CS₂, A., Amylalkohol, PAe., Toluol, Bzl., Ä., Nitrobenzol, CCl₄, relativ ll. in konz. NaOH zu einer braunen Lsg., die durch Essigsäure nicht verändert wird im Gegensatz zu den Anthocyaninen. Es ist auch l. in konz. NH₃, konz. HNO₃, konz. H₂SO₄. Zusatz von K₄Fe(CN)₆ zur ammoniakal. Lsg. bewirkt unmittelbaren Farbumschlag nach gelb, Zusatz von FeCl₃ u. konz. HCl hierzu führt zu tiefem Preußischblau. Die schwefelsaure Lsg. wird durch Zusatz von K₄Fe(CN)₆ olivgrün. Adipochrom wird aus alkal. Lsg. leicht durch Gerbsäure gefällt. Von den weiteren Farbrkk. ist die mit H₂SO₄, Menthol u. A. charakterist.: zu gleichen Teilen Säure u. A. einen Krystall Menthol u. etwas Adipochrom; unmittelbar entsteht eine tieforange Färbung, fast rot; ohne Adipochromzusatz entsteht ein Tiefrosa, aber erst nach relativ langer Zeit. — Es handelt sich um einen ungesätt. aliph. KW-stoff, wahrscheinlich C₂₈H₄₄, nicht verwandt mit Carotin, Xanthophyll, Fucoxanthin, den Anthocyaninen oder Melaninen. Die Absorptionsspektren sind ausführlich beschrieben. Adipochrom ist nicht direkt zellproliferierend, unterstützt aber wohl indirekt die Zellproliferation durch seine strukturelle Verwandtschaft zu Fettsäuren. Das Adipochrom patholog. Herkunft (Carcinom, Sarkom) unterscheidet sich nicht von dem des n. Fettes. Beim Krebs findet sich eine lokale Adipochromanhäufung. (Biochemical Journ. 18. 235—44. Glasgow.) WF.

M. Konopacki, *Mikrochemische Analyse der Perivitellinsubstanz in den Eiern des Frosches*. Die Verteilung von Glykogen, Neutralfett u. Lecithin wird in befruchteten Froscheiern vor u. nach Entstehung der Perivitellinsubstanz verfolgt. Das erste verschwindet dabei fast ganz. Die Erscheinungen gleichen denjenigen bei Cytolyse, verlaufen aber vielleicht schneller u. gehen mehr in die Tiefe, um dann plötzlich zum Stillstand zu kommen. (C. r. soc. de biologie 90. 593—96. Warschau, Univ.)

SPIEGEL.

E₄. Tierphysiologie.

Richard Willstätter und Friedrich Memmen, *Über die Wirkung der Pankreaslipase auf verschiedene Substrate*. VI. Abhandlung über Pankreasenzyme.

(V. vgl. WALDSCHMIDT-LEITZ, S. 1683.) Die Unterschiede im Wirkungsvermögen der Lipasen sind von der Verteilung des Enzyms sowie von der Menge u. Natur der Begleitstoffe abhängig u. können durch ausgleichende Aktivierung (vgl. WILLSTÄTTER u. MEMMEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 125. 93. 129. 1; C. 1923. I. 1133. III. 1171) überwunden werden. Die auf gleicher Grundlage neu ausgearbeiteten Best.-Methoden für die lipat. Spaltung des Methylbutyrates u. des Triacetins geben die Möglichkeit, zusammen mit den früheren Methoden durch Vergleich der Geschwindigkeit der Spaltung verschiedener Substrate die Frage der Spezifität der Lipase genauer wie bisher zu prüfen. Nach ABDERHALDEN u. WEIL (Fermentforschung 4. 76; C. 1920. III. 644) kann man eine besondere Esterase neben der die Triglyceride spaltenden Lipase nicht unterscheiden. Vf. ermitteln mit ihren Methoden das Verhältnis zwischen den Rk.-Geschwindigkeiten bei der Spaltung verschiedener Substrate u. zwischen den daraus abgeleiteten enzymat. Konz., vor allem bei Reinigung der Pankreaslipase mit Adsorptionsmethoden u. bei der Abnahme der Wrkg. unbeständiger was. Enzymlagg. Die Quotienten der lipat. Hydrolyse verschiedener Substrate sind in einigen Beispielen so übereinstimmend, daß dadurch die Annahme, Lipase sei ein Gemisch mehrerer Enzyme sehr unwahrscheinlich geworden ist. Pankreaslipase ist nicht absolut spezifisch; dagegen zeigt sie ausgeprägt quantitative Spezifität; z. B. wirkt sie auf Verbb. mit verzweigter C-Kette (Isobuttersäureester) sehr träge.

1. Spaltung von Buttersäuremethylester. Aus der gesätt. Lsg. des Methylesters der Buttersäure, wird 1,4mal soviel Buttersäure in Freiheit gesetzt als mit der doppelten Enzymmenge aus dem Äthylester. Der angewandte Puffer ($p_H = 8,9$) spaltet die Ester wenig. Unter den Versuchsverhältnissen „ausgleichender Aktivierung“ besteht Proportionalität des Umsatzes mit der Substratkonz., wobei nur der gel. Teil des Esters reagiert u. das Ungelöste ohne Einfluß ist. — Triisobutytrat wird auch in Ggw. von Aktivatoren nur träge gespalten. — Vf. finden bei „ausgleichender Aktivierung“, daß die Leber ärmer ist an Lipase als die Pankreasdrüse; die gegenteiligen Verss. von KASTLE u. LOEVENHART (Amer. Chem. Journ. 24. 491; C. 1901. I. 263) erklären die Vf. dadurch, daß bei diesen Verss. die Buttersäurespaltung durch Pankreaslipase nicht aktiviert war, während die Leberlipase durch Galle beeinflußt war. — Durch die ausgleichende Aktivierung wird die enzymat. Leistung der Pankreaslipase auf das zehnfache gesteigert. — Die Verseifung des Methylbutyrats wird aktiviert durch Na-Oleat u. Na-Glykocolat; Kombination der beiden wirkt additiv. Na-Oleat + CaCl₂ gibt eine dieser Wrkg. gegenüber potenzierte Aktivierung; die bedeutendste Wrkg. erreicht man mit Albumin + Oleat + CaCl₂. Der Einfluß von Albumin ist bei den einwertigen Estern also ein anderer als bei den Glyceriden. — Zusatz von 33% Glycerin zu der mit CaCl₂ + Oleat + Albumin versetzten Bestimmungsprobe verursacht eine weitere Aktivierung, die durch Erhöhung des Glyceringehaltes noch gesteigert wird. — Die Bestimmungsmethode muß im Original eingesehen werden. Das Prod. von Enzymmenge u. Zeitdauer ist für einen bestimmten Verseifungsgrad nicht genau konstant. Entsprechend den früheren Festsetzungen (vgl. I. u. IV. Abh., l. c.) wird als L.-E. diejenige Lipasemenge verstanden, die in 20 ccm (in denen etwa ebensoviel Lipase sein muß wie bei der Best. mit Olivenöl) des Versuchsansatzes enthalten ist u. unter den angegebenen Bedingungen etwa 25% des Methylbutyrates in 60 Min. spaltet. 1 L.-E. entspricht 1,2 L.-E.

2. Hydrolyse von Triacetin. Die verschiedenen Zusätze üben einzeln u. kombiniert denselben Einfluß aus wie bei der Tributyrinverseifung (IV. Abh.). Die Aktivierung durch Ca-Oleat läßt sich mit Albumin nicht steigern. Zur Bestimmungsmethode vgl. das Original. — Der Puffer spaltet das Triacetin erheblich, nämlich in 20 Min. 1,6%, in 110 Min. 9,0%. — Als Einheit (L.-E.) wird diejenige Enzym-

menge des Versuchsansatzes in 40 ccm bestimmt, die in 30 Min. 10% der CH_3COOH freimacht; 1 L.-E. entspricht 0,92 L.-E. Die Zahl der L.-E. in 40 ccm ergibt sich gemäß einer Figur gleich $\frac{1}{10}$ vom Prozentbetrage des gespaltenen Triacetins. — Die Geschwindigkeit der zunächst rasch einsetzenden Hydrolyse vermindert sich bald; nach 80 Min. ist fast nur noch die Spaltung durch den Puffer allein nachweisbar. — Man findet annähernd die aus der Schützschenschen Regel ($\alpha = k \cdot \sqrt{t}$) berechneten Werte k konstant. Die hierdurch ausgedrückte gesetzmäßig fortschreitende Abnahme der Enzymwrkg. beruht nicht auf Hemmung, sondern auf Zerstörung des Enzyms, da Zusatz von Glycerin oder Buttersäure die Monobutyrynspaltung nicht hemmen. Läßt man den Versuchsansatz ohne Aktivatoren stehen, so tritt in 1 bis 2 Stdn. 80—90% Enzymzerstörung ein. — Auch capillaraktive Stoffe wie Amylalkohol schädigen so schon in kleinen Mengen das Enzym.

Bei Bestst. der mittels der Substrate Olivenöl, Triacetin u. Butyrat gefundenen Lipasekonz. finden Vff. die Quotienten L.-E. : L.-E. bzw. L.-E. : L.-E. bei Reinigung der Pankreaslipase durch Extraktion mit Glycerin sowie durch mehrmalige Adsorptions- u. Elutionsvorhaben wenig geändert. Die Quotienten blieben auch konstant im Laufe einer Abnahme der Enzymwrkg. bis zu 80%, die beim Verd. einer Glycerinlg. von Lipase mit viel W. in zwei Tagen eintrat. Ähnlich verhielt sich Pankreaslipase des Pferdes, während bei Hammelpankreas eine größere Abweichung gefunden wurde; der Quotient aus Butyrat- u. Ölsplaltung ist hier zu hoch, während das Verhältnis der Öl- u. Triacetinsplaltung gleich dem bei Schweinepankreas ist. Es scheint ein aktivierender Begleitstoff vorhanden zu sein, der gewöhnliche Eiweißkörper übertrifft u. dessen Einfluß durch die ausgleichende Aktivierung nicht überwunden wird. — Die Methode der Zeitwertquotienten darf nur unter den von KUHN (Ztschr. f. physiol. Ch. 125. 1; C. 1923. I. 1128) bzw. WILLSTÄTTER, KUHN u. SOBOTKA (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 33; C. 1923. III. 1172) klargelegten Einschränkungen zu Schlußfolgerungen über Identität oder Verschiedenheit von Enzymen herangezogen werden. Annähernde Übereinstimmung der Quotienten läßt die Annahme der Identität zu; an Abweichungen können jedoch Begleitstoffe infolge Veränderung der Affinität des Enzyms zum Substrat Schuld tragen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 229—46.)

A. R. F. HESSE.

Richard Willstätter und Friedrich Memmen, *Vergleich von Magenlipase mit Pankreaslipase*. VII. *Abhandlung über Pankreasenzyme*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Mit den Methoden der früheren Arbeiten wird festgestellt, daß die Lipase in den Magendrüsen nicht als Zymogen, sondern als fertiges Enzym vorkommt u. daß diese Lipase von der des Pankreas nicht verschieden ist. — An sämtlichen Präparaten aus Schweinemagen wird das Optimum der Wrkg. bei alkal. Rk. gefunden. Während aber bei Pankreaslipase das Wirkungsverhältnis zwischen pH 8,6 u. 4,7 etwa 20 beträgt, ist es bei Magenlipase 2—8; adsorbiert man jedoch aus den rohen Lipaselsgg. das Enzym mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 125. 132; C. 1923. I. 1135), so ist in der Elution das Wirkungsverhältnis wie bei Pankreaslipase. Die Reinigung hat also das Enzym von einem Begleitstoff befreit, der bei alkal. Rk. hemmend wirkt. — Magenlipase ist durch *Na-Glykocholat* aktivierbar; jedoch kann diese Aktivierung auch unterbleiben, was auf Anwesenheit eines gallenähnlich wirkenden Aktivators beruht; durch Reinigung nach der Adsorptionsmethode oder beim Stehen der Glycerinlg. durch B. eines Nd. kann dieser Aktivator entfernt werden, worauf die Lipase dann auch durch Galle (u. zwar um 650%) aktivierbar wird. — Alle, auch die gegen Glykocholat indifferenten, Präparate sind durch *Na-Oleat* aktivierbar. — Der Cardiateil der Magenschleimhaut ist reicher an Lipase als der Fundusteil; auch die unter der Schleimhaut liegenden Schichten des Magens enthalten Lipase. (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 247—59. München, Akad. d. Wiss.)

A. R. F. HESSE.

Mary E. Collett, *Die Spezifität der Intracellularhydrogenasen im Froschmuskel*. Die Fähigkeit des Froschmuskels, *Bernsteinsäure* zu oxydieren, wie sie sich durch die Entfärbung von Methylenblau zu erkennen gibt, wird durch *Chloralhydrat* u. *Phenol* weniger leicht aufgehoben als diejenige zur Oxydation von *Citronensäure*. Bei Einw. von *Tellurit*, *Selenit*, *Selenat* u. *Arenat* besteht das entgegengesetzte Verhältnis. Diese Beobachtungen sprechen für Spezifität der entsprechenden Enzyme. (Journ. Biol. Chem. 58. 793–97. New Orleans, Tulane Univ. of Louisiana. Lund [Schweden], Univ.) SPIEGEL.

E. Toenniessen, *An welcher Substanz des Kohlenhydratabbaues greift das Pankreas-hormon an?* Im Pankreas-, Leber- u. Muskelbrei sowie im Blut bilden sich beim Stehen bei 37° bei $p_H = 6,6$ u. Anwesenheit von $CaSO_4$ nach 24 Stdn. minimale Mengen CH_3CHO (in 10 g Organbrei bzw. 30 cem Blut meist unter 1 mg). Zusatz von Milchsäure zu Pankreasbrei steigert die B. von CH_3CHO . Auch Rohinsulin greift an sich die Milchsäure nicht an. Bei der Kombination von Pankreas u. Muskelbrei ist die B. von CH_3CHO doppelt so groß, als es der Summe der einzelnen Organmengen entspricht. Das Insulin scheint demgemäß die Umwandlung von $CH_3CHOHCO_2H$ in CH_3CHO zu befähigen. Ebenso wird die B. von CH_3HO im normalen Blut durch *Insulin* um mehr als das Doppelte erhöht, in noch wesentlich stärkerem Grade durch Einw. von Rohinsulin auf diabet. Blut. Das Insulin führt also unter Mitwrg. der Körperzellen zu vermehrter B. von CH_3CHO . Im Gegensatz zu NEUBERG (Dtsch. med. Wchschr. 49. Nr. 45) konnte bei der Kombination von Pankreas- u. Leberbrei keine Erhöhung, sondern nur eine Verminderung der B. von CH_3CHO festgestellt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 158–64. Erlangen, Med. Klin.) GUGGENHEIM.

W. Küster, A. Gerlach und F. Schoder, *Beiträge zur Kenntnis der prosthetischen Gruppe. I. Über individuelle Blutuntersuchungen*. Hämin aus Hämoglobin eines an schwarzer Harnwinde erkrankten Pferdes besitzt im wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie normales Hämin. Das betreffende Rohhämin war jedoch in Chlf. fast vollständig l., nur wl. in h. Sodalslg. Es bestand aus einem Gemisch von mono- u. dimethyliertem (Chlor-) Hämin, das sich nur durch Anilin trennen ließ unter B. von *Dehydrochloridämonomethylhämin* bzw. *Dimethylhydroxyhämin*. Letzteres kristallisiert aus Ä. in Nadeln, bei ersterem handelt es sich um ein dem α -Typus entsprechendes O-Dehydrochloridhämin mit verestertem β -Carboxyl. Das Carboxyl α findet sich in einer festen Betainbindung, die erst unter dem Einfluß von Anilin gelöst wird. Um zu entscheiden, ob das im Rohhämin enthaltene Dimethylhämin aus demselben Blutharnstoff hervorgeht oder dem β -Typus entspricht, wurde das Rohhämin einer erschöpfenden Methylierung durch $CH_3OH + H_2SO_4$ unterworfen, wobei 30% dimethyliertes Chlorhämin erhalten werden konnten. Es hat demgemäß den Anschein, es sei ein Teil des Rohhämins in Lsg. gegangen, in dem dann unter Sprengung der Betainbindung die weitere Methylierung erfolgen konnte, indes der andere Teil der Methylierung einen erheblicheren Widerstand entgegenstellt. Es wird für möglich erachtet, daß die zugrunde liegenden Unterschiede bereits im Hämoglobin vorgebildet waren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 150 bis 157. Stuttgart, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

L. Berzeller und H. Wastl, *Über Veränderungen des Blutes in vitro*. Die vorliegende Unters. befaßt sich mit Änderungen, die in der Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen bei Aufbewahrung des Blutes eintreten. Bei den meisten Blutarten erfährt sie eine wesentliche Abnahme, bei verschiedenen Tierarten mehr oder weniger schnell; nur bei Hammelblut war keine Veränderung u. bei Pferdeblut zuweilen nach 24 Stdn. eine Zunahme festzustellen. Die zeitliche Abnahme ist unabhängig von Schüttelwrg. u. Veränderung des Gasgehaltes. Die Senkung in Plasma ist meist zunächst größer als in Serum, wird mit der Zeit in

Fluoridplasma meist, im Oxalatplasma auch häufig kleiner als im defibrinierten Plasma, es kann dann auch die Senkung im Serum größer sein als im Plasma. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Veränderungen um teilweise oder völlige Aufhebung der Fibrinogenwrkg., wofür nach dem besonders starken Einfluß des Fluorids ein Flockungsvorgang angenommen wird. (Biochem. Ztschr. 145. 82—95. Wien, Univ.) SPIEGEL.

Alfred E. Koehler, *Die Geschwindigkeiten von Reduktion und Oxydation des Blutes*. Die Geschwindigkeit, mit der beide Vorgänge vor sich gehen, läßt sich colorimetr. verfolgen, wozu vom Vf. dem Colorimeter von BAUSCH u. LOMB eine besondere Anordnung gegeben wurde (Abb. der benutzten App. im Original). Die Unterss. ergaben einen deutlichen Einfluß der O_2 -Tension. Zunahme von p_H erhöht die Geschwindigkeit der Red., erniedrigt diejenige der Oxydation. CO_2 wirkt lediglich durch ihren Einfluß auf p_H . Spezif. Ionen wie Na können die Kurven beträchtlich ändern. (Journ. Biol. Chem. 58. 813—30. Madison, Univ. of Wisconsin.) SPIEGEL.

E. W. H. Cruickshank, *Studien über experimentelle Tetanie*. III. *Über Alkalosis und Acidosis*. IV. *Über die Wasserstoffionenkonzentration des Blutes*. V. *Über die alveolare CO_2 -Spannung*. (II. vgl. Biochemical Journ. 17. 13; C. 1923. I. 1639.) Die Änderung des Säure-Basengleichgew. bei der Tetanie durch Entfernung der Beischilddrüsen besteht im ersten, ruhigen Stadium in einer Neigung zur Alkalose durch CO_2 -Mangel. Während der Entw. der akuten Tetanie findet dann ein Übergang zur Acidosis statt infolge andauernden Verlustes von Bicarbonat u. Anstieg an H_2CO_3 . Je nach der Schnelligkeit der Entw. der Tetanie fällt die Alkalireserve vom 1. oder 2. Tage nach der Operation ab u. fällt ständig weiter bis zum Tode des Tieres. Die Rk. des Blutes ändert sich, gemessen an CO_2 -Dissoziationskurven, sehr wenig; während des Alkalosestadiums Zunahme des p_H um durchschnittlich 0,154, dann Abfall vom Beginn des Acidosestadiums an. Die Änderung zur Acidosis hin wird durch Muskelzittern vielleicht beschleunigt, aber jedenfalls nicht hervorgerufen. Die alveoläre CO_2 -Spannung kann um 1,975% fallen, aber mit dem fortgesetzten Basenverlust neigt sie zur Rückkehr zur Norm. (Biochemical Journ. 18. 47—62. Peking Union Med. Coll.) WOLFF.

J. Holló und St. Weiss, *Über den Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Wasserstoffzahl des Blutes*. (Vgl. S. 1423.) Im Gegensatz zu HAGGARD u. HENDERSON (Journ. Biol. Chem. 39. 163; C. 1920. III. 677) konnten Vf. auch bei venösem Oxalatblut durch Arterialisieren unter gleichem Gehalte an Gesamt- CO_2 Erhöhung von p_H nachweisen; sie betrug 0,03—0,06, durchschnittlich 0,043. (Biochem. Ztschr. 145. 10—13. Budapest, Páznány Péter-Univ.) SPIEGEL.

John P. Peters, Harold A. Bulger und Anna J. Eisenman, *Studien über die Kohlensäureabsorptionskurve von menschlichem Blut*. IV. *Die Beziehung des Hämoglobingehaltes des Blutes zu der Form der Kohlensäureabsorptionskurve*. (III. vgl. PETERS, Journ. Biol. Chem. 56. 745; C. 1923. III. 1098.) Es ist bereits bekannt, daß der Hämoglobingehalt die Form der CO_2 -Absorptionskurve beeinflusst, nicht aber die quantitative Größe dieses Einflusses. Dieses Verhältnis wird jetzt auf Grund der in früheren Mitteilungen wiedergegebenen u. von 10 neuen Unterss. erörtert. Als verwendbarer Maßstab für die Pufferwrkg. erscheint danach der Faktor $\Delta[CO_2]_{60-30}$ (CO_2 -Werte bei 30 u. 60 mm CO_2 -Spannung). Bei dessen Verwendung scheinen die Pufferwerte der beiden Hauptphasen des komplexen Systemes Blut, des Plasmas u. der Zellen, einfache additive Funktionen zu sein. Der Pufferwert des abgetrennten Plasmas erscheint variabler, als bisher angenommen wurde, derjenige der Zellen relativ konstant, fast genau mit dem Hämoglobingehalte sich ändernd. (Journ. Biol. Chem. 58. 747—68. New Haven, Yale Univ.; New Haven Hosp.) SPIEGEL.

John P. Peters, Harold A. Bulger und Anna J. Eisenman, *Studien über die Kohlensäureabsorptionskurve von menschlichem Blut. V. Die Konstruktion der Kohlensäureabsorptionskurve von einem beobachteten Punkte aus.* (IV. vgl. vorst. Ref.) $\Delta[\text{CO}_2]_{60-30}$ kann aus der Sauerstoffkapazität berechnet werden nach der Gleichung $\Delta[\text{CO}_2]_{60-30} = 0,334$ (Sauerstoffkapazität) + 6,3. Die Abhandlung bringt einen Rechenstab, an dem das Verhältnis direkt abgelesen werden kann. Wird der CO_2 -Gehalt des Blutes bei bekannter Spannung auf Logarithmenpapier eingetragen, wo die Abszisse die CO_2 -Spannung u. die Ordinate den CO_2 -Gehalt darstellt, so stellt eine durch diesen Punkt gezogene Linie, die zwischen den Linien für 30 u. 60 mm Spannung mit der der Sauerstoffkapazität entsprechender Vol.-% CO_2 einhergeht, die Absorptionskurve dar. Statt der Sauerstoffkapazität kann auch das Zellvol. (beide in Vol.-%) benutzt werden mit Anwendung der Gleichung (Sauerstoffkapazität) = 0,464 (Zellvol.) (Journ. Biol. Chem. 58. 769—71. New Haven, Yale Univ.; New Haven Hosp.) SPIEGEL.

John P. Peters, Harold A. Bulger und Anna J. Eisenman, *Studien über die Kohlensäureabsorptionskurve von menschlichem Blut. VI. Die Beziehung der Kohlensäure des Blutes zu der des Plasmas.* (V. vgl. vorst. Ref.) Die früher (Journ. Biol. Chem. 55. 687; C. 1923. III. 569) für Berechnung der Konstanten in HASSELBALCH'S Gleichung angegebenen Korrekturfaktoren werden auf Grund des inzwischen gesammelten Materials u. der Veröffentlichungen anderer Autoren einer Revision unterzogen. Die wesentlich mathemat. Erörterungen müssen im Original eingesehen werden, das auch ausführliche Zusammenstellungen der nach den aufgestellten Gleichungen errechneten u. der gefundenen Werte bringt. (Journ. Biol. Chem. 58. 773—91. New Haven, Yale Univ.; New Haven Hosp.) SPIEGEL.

Franklin R. Nizum und George D. Maner, *Einige chemische Blutveränderungen bei chronischem Alkoholismus.* Bei Kaninchen, die täglich 10 ccm 95%ig. A. in 50 ccm W. innerlich erhielten, stiegen CO_2 -Gehalt u. pH des Serums u., wenn es zu Erscheinungen von chron. Alkoholismus kam, auch Rest-N u. Harnstoff-N (bis zum 2 fachen). (Journ. of the Americ. med. assoc. 81. 456—58. 1923. Santa Barbara [Calif.], Cottage Hosp.; Ber. ges. Physiol. 23. 107—8. Ref. RENNER.) SP.

Andrew Picken Orr, *Lävulose im menschlichen Fötalblut.* Menschliches Fötalblut gibt die Seliwanoffsche Rk., enthält also Lävulose; außerdem Glucose. Bei jungen Ziegen findet sich auch nach der Geburt noch Lävulose im Blut. (Biochemical Journ. 18. 171—72. Glasgow, Univ.) WOLFF.

Carl H. Greene, Kathleen Sandiford und Helen Ross, *Der Aminosäuregehalt des Blutes unter normalen und pathologischen Bedingungen.* Der Gehalt an Amino N im menschlichen Blute wurde zwischen 4,8 u. 7,8 mg, im Mittel 6,3 mg für 100 ccm gefunden, sowohl bei n. Personen als auch in zahlreichen Unters. bei Kranken. Überflutung des Körpers mit Aminosäuren während der Verdauung u. durch schnelle Autolyse von Körpergewebe (bei Leukämie u. akuter gelber Leberatrophie) kann zu einer Erhöhung führen. Im allgemeinen aber wird die Höhe des Gehaltes innerhalb der oben angegebenen Grenzen mit bemerkenswerter Konstanz festgehalten, selbst bei Krankheiten wie Urämie, Diabetes, exophthalm. Kropf- u. Leberinsuffizienz. (Journ. Biol. Chem. 58. 845—57. Rochester, Univ. of Minnesota.) SPIEGEL.

E. Gorter, *Die Beziehung zwischen Hämoglobingehalt und Oberfläche der roten Blutkörperchen.* (Vgl. BAYLISS, S. 1386, BÜBKER, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 146. 516; C. 1923. I. 1199.) Wenn das BÜBKER'SCHE Hämoglobinverteilungsgesetz richtig ist, dann muß die Oberfläche, von der BÜBKER spricht, die aller Eizellen der Hämoglobinlg. sein. (Nature III. 845. 1923. Leyden.) LEWIN.

A. K. Boycott, *Über die Konzentration des Hämoglobins in Blutkörperchen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. ist gleichfalls der Ansicht, daß die Best. des Vol. der

Erythrocyten mittels der gewöhnlichen Zentrifugierung nicht verlässliche Resultate liefert. Es bleiben immer Räume zwischen den einzelnen Blutkörperchen. (Nature 112. 164. 1923. London.) LEWIN.

Alfred Gough, *Die Natur der roten Blutkörperchen*. Die roten Blutkörperchen sind ein fl. Tropfen, denn: Hämoglobinkristalle erscheinen frei innerhalb der Körperchen; die Körperchen nehmen sphär. Form in hypoton. Lsgg. ein; der Kern oviparer Körperchen ist leicht verschieblich; schon schwache Einww. führen zu Deformierung; in isoton. Salzlsgg. wird sphär. Form angenommen, u. der Wechsel zurück zur Diskusform tritt ein, wenn die Körperchen wieder in Serum kommen. Die Inhaltsstoffe bilden ein hydrophiles kolloides System. Der Wechsel des Vol. in Lsgg. verschiedener Konz. beweist, daß die kontinuierliche Phase (Salze u. W.) $\frac{1}{3}$ des Gesamten ausmachen u. die disperse Phase (Hämoglobin, Salze, W.) die übrigen $\frac{2}{3}$. Nach mkr. Beobachtungen enthält die Oberflächenschicht Lipide in fester Form. Die Permeabilität wird durch fixierende Agentien vermindert, bei Hämolyse gesteigert. Alle Hämolysevarietäten können durch Beeinflussung der Hülle der Körperchen erklärt werden. Die Diskusgestalt ist das Ergebnis hauptsächlich zweier Kräfte: der Neigung der fl. Oberfläche zur sphär. Form u. abstoßender Kräfte zwischen den dispergierten Teilchen der körperlichen Inhaltsstoffe. (Biochemical Journ. 18. 202—14. Leeds, Yorkshire Pathol. Lab.) WOLFF.

N. Griasnow, *Neue Beiträge zur Frage nach der Adsorption der Eiweißabbauprodukte durch Erythrocyten*. Aus der Arbeit von SBARSKY (Biochem. Ztschr. 135. 21; C. 1923. III. 635) ist nicht zu erkennen, ob dabei auch Toxin oder lediglich Eiweißabbauprod. adsorbiert wurden. Verss. von Ermilowa zeigten nun, daß Diphtherietoxin seiner Lsg. durch Blutkörperchen bei dem Bachschen Verf. nicht entzogen wird, da die Bebrütung mit verschiedenen Blutarten die Giftigkeit der abzentrifugierten Fl. nicht änderte. Im gleichen Sinne verliefen Verss., bei denen die Menge Nitrit in der Fl. bestimmt wurde. Sie war nach der Bebrütung etwas größer als ohne diese. Wurde durch Benutzung von dest. W. statt NaCl-Lsg. zum Verd. teilweise Hämolyse bewirkt, so war nach der Bebrütung kein N_2O festzustellen. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß bei Behandlung von Nitrit mit Erythrocyten bei 60° Nitrit ungefähr in dem Grade verschwindet, den SBARSKY beobachtet u. als Adsorption durch Eiweißabbauprod. gedeutet hat. (Biochem. Ztschr. 145. 63—65. Rostow a. Don, Mikrobiolog. Inst.) SPIEGEL.

Athur Compton, *Blutenzyme*. IV. *Studien über die Maltase des Hundeserums: Einfluß der Reaktion des Mediums auf die Aktivität und auf den Stand der Verdauung*. (III. vgl. Biochemical Journ. 17. 536; C. 1923. III. 1628.) Bei 16std. Einw. bei der unter den Versuchsbedingungen für die natürliche Rk. optimalen Temp. von 55° in $\frac{1}{100}$ m. Substratkonz. u. Ggw. von 0,09 cem Serum (= Enzymkonz.) in 5 cem Reaktionsgemisch wird die optimale Rk. durch Zusatz von 0,15 cem $\frac{1}{100}$ n. H_2SO_4 erreicht. Bezgl. der optimalen sauren Rk. besteht kein Unterschied zwischen tier. u. pflanzlicher Maltase. Für alle Verss. ist die Enzymaktivität die gleiche bei Blutentnahme während der Verdauung oder während des Fastens; die Schwankungen bewegen sich noch innerhalb der physiolog. Grenzen. Die optimale Temp. wird durch den Verdauungszustand des Tieres zur Zeit der Blutentnahme (Hunger oder gleich nach der Mahlzeit) nicht beeinflußt. (Biochemical Journ. 18. 173—77. Paris, Inst. Pasteur. London, St. MARYS Hosp. Med. School.) WOLFF.

L. Cikáněk, J. Havlík und F. Kubánek. *Studium der Eiweißkörperkoagulation in Tropfen*. IV. Mitteilung. *Über den Einfluß der Qualität von Eiweißkörpern und Fällungsmitteln auf die Fällung*. (III. vgl. BEČKA u. ŠINKORA, Biochem. Ztschr. 138. 335; C. 1923. III. 949.) Neutralsalze (Hg^{++}), Salze zweiwertiger Metalle (Ca^{++} , Cd^{++}), dreiwertiger Metalle (Fe^{+++} , Al^{+++}), Säuren mit großer Dissoziation, Aminosäuren u. Dicarbonsäuren haben eigenartige Typen der gefällten Flächen. Diese zeigen

zwar zahlenmäßige Schwankungen nach der Mannigfaltigkeit der Eiweißstoffe, doch behält dasselbe Fällungsmittel in gleicher Eiweißart derselben Tiergattung unter gleichen physiol. Bedingungen seinen Typus, so daß das Verf. zum qualitativen Nachweis von chem. Stoffen dienen kann. Halogen, OH, SO₃H, NO₂ im Mol. des organ. Fällungsmittels erhöhen die Fällungskraft, NH₃ erniedrigt sie. Aliphate. Alkohole haben eine gewisse Fällungskraft, die aber mit der Zahl der OH-Gruppen im Mol. abnimmt. Sie fehlt bereits beim Glykol, u. *Glycerin* dient sogar für Blutserum als Konservierungsmittel. Das Verdünnungsmittel übt großen Einfluß auf die Fällungsfähigkeit der Eiweißstoffe. Mit bestimmten Lsgg. von Na₂S, KOH, KCN lassen sich Albumine, nicht aber Globuline ausfällen, dagegen fallen nur diese durch CuSO₄, Cd(NO₂)₂, AlCl₃ u. Na₂HPO₄. Die übrigen Fällungsmittel wirken im allgemeinen stärker auf Globuline als auf Albumine. Sera von Pferden mit Nephritis chronica, Ascites, Hämoglobinämie u. Tetanus gaben eigenartige Typen der gefällten Flächen mit FeSO₄, Pyrogallol u. Tannin. (Biochem. Ztschr. 145. 98 bis 104. Brünn [Tschechoslowakei], Tierärztl. Hochsch.) SPIEGEL.

Roger S. Hubbard, *Die Ausscheidung von Ammoniak und Stickstoff.* (Vgl. HUBBARD u. MUFORD, Journ. Biol. Chem. 54. 465; C. 1923. I. 261.) Mit Rücksicht auf die abweichenden Ergebnisse von MARSHALL u. CRANE (Amer. Journ. Physiol. 62. 330; C. 1923. I. 375) wurden die Verhältnisse an erheblich größerem Material nachgeprüft. Vf. gelangt nunmehr zu folgenden Schlüssen bzgl. der Verhältnisse beim n. Menschen: Es besteht eine nähere Beziehung zwischen der Rk. u. dem NH₃-Gehalt des Harnes als zwischen jener u. der Menge des ausgeschiedenen NH₃ oder dieser u. dem Gesamt-N; das Vol. der Proben ist ohne Einfluß auf die erstgenannte Beziehung. Bei konstanter Rk. besteht Übereinstimmung in der Geschwindigkeit der Ausscheidung von NH₃ u. Fl. Eine Beziehung zwischen N- u. NH₃-Ausscheidung, die nicht durch die vorstehende Übereinstimmung erklärt werden kann, besteht nicht. (Journ. Biol. Chem. 58. 711—19. Clifton Springs [N. Y.], Sanitarium.) SPIEGEL.

Francis William Fox und John Addyman Gardner, *Der Cholesteringehalt der menschlichen Milch.* Die entsprechenden Angaben wie früher für die Kuhmilch (Biochemical Journ. 17. 94; C. 1923. III. 77) werden jetzt für Colostrum u. die menschliche Milch gegeben. (Biochemical Journ. 18. 127—35. St. Georges Hosp.) WOLFF.

Norman Charles Wright, *Die Wirkung von Lab und Hitze auf Milch.* Caseinogen u. Casein haben ident. Racemisationskurven bei Einw. von Lab u. Hitze; Lab scheint somit keine proteolyt. Spaltung des Caseinogenmol. hervorzurufen; die Koagulation ist auf eine Änderung des Kolloidzustandes des Caseinogens zurückzuführen, durch den eine Fällung in Ggw. zweiwertiger Metallionen erleichtert wird. Innerhalb der Temp. der Verss. (bis 120° für 1/2 Stde.) beeinflußt Hitze nicht die Konst. des Caseinogenmol. Unterschiede in der Verdaulichkeit sind auf Änderungen des Kolloidzustandes zurückzuführen. Die Färbung von Autoklavenmilch beruht auf Caramelisierung des Milchzuckers; diese Rk. wird durch Ggw. eines Kolloidsubstrates von Ca-Caseinogen katalyt. beeinflußt. Die Färbung des aus Autoklavenmilch gefällten Caseinogens beruht auf Farbstoffadsorption u. nicht auf Veränderungen des Caseinogenmol. selbst. (Biochemical Journ. 18. 245—51. Cambridge, School of Agricult.) WOLFF.

Otto Glaser, *Kupfer, Enzyme und Befruchtung.* Veres. an Arbaciaeiern zeigten Verschwinden von Cu aus mit CuSO₄ versetztem Seewasser, wobei der Ausfall eines Teiles in Form von bas. Carbonaten infolge Umsetzung berücksichtigt ist. An der Absorption des Cu hat die Gallerte der Eier einen wesentlichen Anteil, nach ihrer Entfernung war die Verringerung des Cu-Gehaltes im W. meist geringer, aber sehr unregelmäßig. Als Fehlerquelle wurde ein Cu-Gehalt der n.

Eier ermittelt. Er ist verhältnismäßig hoch in den Pigmentkörnern, besonders hoch in der Rindenschicht, sehr gering unmittelbar darunter, auch die Dottermembran u. in geringem Grade die Gallerte enthalten Cu; ebenso vom Ei ausgeschiedene Sekrete, besonders die Lipolysine, weniger die Agglutinine. Auch sonst können Enzyme Cu enthalten. Bei den Arbaciaeiern steigt der Gehalt mit der Reife beträchtlich, um nach der Befruchtung (vielleicht durch Pigmentsekretion) wieder abzufallen. (Biol. Bull. of the marine biol. lab. 44. 79—104. 1923; Ber. ges. Physiol. 22. 185—86. 1924. Ref. SPEK.) SPIEGEL.

Emil Amstad, *Über den Einfluß intravenöser Eiweißinjektionen auf den respiratorischen Grundumsatz*. Der respirator. Grundumsatz von mit Milch u. Brot ernährten Kaninchen wird durch intravenöse Injektion von Ringerscher Lsg. oder artfremdem Eiweiß prakt. nicht verändert. Nach Injektion von artfremdem Eiweiß sinkt er anfänglich um ca. 30%, um später ebenso stark über die Norm zu steigen. Diese Erscheinungen können als Überempfindlichkeit bezw. Gewöhnung angesehen werden. (Biochem. Ztschr. 145. 163—77. Bern, Univ.) SPIEGEL.

H. H. Mitchell, *Der biologische Wert der Eiweißstoffe bei verschiedener Größe der Zufuhr*. Mittels der vorher beschriebenen (S. 2293) Methode wurden die biol. Werte der Eiweißstoffe von Mais, Milch, Hafer u. Kartoffeln bei ca. 5 u. 10% Eiweiß in der Nahrung bestimmt mit dem Ergebnis, daß die Werte der 3 ersten bei der eiweißreicheren Kost geringer ausfielen. Dies wird einem höheren Verbrauch von Aminosäuren durch Oxydation zugeschrieben. Die Eiweißstoffe der Schiffsbohne u. des unter dem Namen „tankage“ bekannten Nebenprod. der Fleischkonservenfabriken zeigten geringeren biol. Wert als alle sonst untersuchten. (Journ. Biol. Chem. 58. 905—22.) SPIEGEL.

H. H. Mitchell, *Die ergänzenden Beziehungen zwischen Eiweißstoffen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die nach der vorher beschriebenen Methode an Ratten angestellten Unterss. ergaben beträchtliche Ergänzungswerte in den biol. Werten der Eiweißstoffe von Mais u. Milch sowie von Mais u. „tankage“, keinen zwischen Gelatine u. den Eiweißstoffen des Hafersamens. (Journ. Biol. Chem. 58. 923—29. Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

George R. Cowgill, *Studien über die Physiologie der Vitamine, II. Parenterale Einverleibung von Vitamin B. — Säugetierversuche*. (I. vgl. Amer. Journ. Physiol. 57. 420; C. 1923. I. 783. III. u. IV. vgl. Soc. of the soc. f. exp. biol. and chem. 19. 282; C. 1923. I. 858.) Die schweren Störungen des Nervensystems u. der Muskulatur, Spasmen, Unfähigkeit zu gehen, Krämpfe, die bei Hunden unter Ernährung mit einer sonst ausreichenden, aber an Vitamin B armen Kost entstehen, ließen sich bei 2 Tieren durch intravenöse Injektion eines Vitamin B reichen eiweißfreien Hefeprod. (Hefevitaminpulver Harris) in kürzester Zeit beheben; ein 3. Tier starb, wahrscheinlich infolge Herzschwäche. Mehrfach wiederholte intraperitoneale Injektion des Harris-Vitamins in kleinen Mengen (1—3 g) wirkte sehr günstig, einmalige intraperitoneale Injektion einer größeren Menge wirkte auch bei einem n. Hunde tödlich. Subcutane Injektionen waren, wahrscheinlich weil das Vitamin zu langsam resorbiert wird, nicht wirksamer als Verabreichung per os. (Amer. Journ. Physiol. 66. 164—75.) ARON.

Saburo Hara, *Über den Vitamingehalt verschiedener Speisepilze*. Steinpilz (*Boletus edulis*) enthält reichlich Wachstumsvitamine u. antineuritiches Vitamin, Champignon (*Psalliota arvensis*) weniger, noch weniger der Eierschwamm (*Cantharellus cibarius*). Nur ganz geringe oder gar keine Wrkg. übten in den Fütterungsverss. aus: Hallimasch (*Clitocybe mellea*), Semmelstoppelpilz (*Hydnum repandum*) u. Totentrompete (*Craterellus cornucopioides*). Der Vitamingehalt der Pilze wechselt aber sehr. Ob in den Speisepilzen der fettlös. Faktor A bezw. antirachit. Stoffe enthalten sind, ist noch unentschieden. Getrocknete Pilze enthalten kein anti-

skorbut. wirksames Vitamin. (Biochem. Ztschr. 142. 79—100. 1923. Würzburg, Univ.) ARON.

Kazuo Asada, *Der Fettstoffwechsel bei der Avitaminose*. I. Mitteilung. *Der Gesamtfettgehalt und Cholesteringehalt des Körpers bei normaler und avitaminöser Ernährung*. (Vgl. ASADA, Biochem. Ztschr. 139, 234; C. 1923. III. 1238) Unters. an jungen Ratten, die in 5 Gruppen mit vitaminfreier, in 7 Gruppen mit vitaminhaltiger Nahrung gefüttert u. nach 5 $\frac{1}{2}$ wöchiger Versuchsdauer in toto analysiert wurden, ergaben (bzgl. Analysenresultate vgl. Tabellen im Original): Bei der Avitaminose nimmt der proz. Gesamtfettgehalt u. der Neutralfettgehalt der frischen Körpersubstanz ab. Im Gegensatz zum n. Organismus wird der vitaminarm ernährte durch fetthaltige Nahrung am ungünstigsten beeinflusst. Kohlehydrate wirken bei der Avitaminose fettsparend, eine Fettbildung aus Kohlehydrat ist aber nicht nachweisbar. Die Vitamine scheinen fettbindend u. fettstapelnd im Sinne einer Einschränkung der Fettzerstörung zu wirken, bei der Avitaminose kommt es zu einer Störung der Fettbewegung, die in einer Erhöhung des Blutfettgehaltes bei Verminderung des Gesamtfettgehaltes zum Ausdruck kommt. Der Cholesteringehalt ist im Vergleich zum Fettgehalt bei der Avitaminose u. auch bei der Unterernährung mit vitaminhaltiger gemischter Kost hoch, also die Cholesterinabnahme geringer als die Fettabnahme. (Biochem. Ztschr. 141. 166—186. 1923. Berlin, Univ.) ARON.

Kazuo Asada, *Der Fettstoffwechsel bei der Avitaminose*. II. Mitteilung. *Der Gehalt des Blutes bei normalen hungernden avitaminösen und phosphorvergifteten Ratten an Gesamtfett, Neutralfett, Cholesterin und Cholesterinester*. (II. vgl. vorst. Ref.) Der Blutfettgehalt war bei vitaminarm ernährten Ratten etwas höher als bei n., am niedrigsten bei Hungertieren. Nach Vergiftung mit P bleibt der Blutfettgehalt n. ernährter Tiere n., der hungernder steigt u. der vitaminarm ernährter steigt zunächst auf noch höhere Werte, als dem betreffenden Avitaminosestadium entspricht, sinkt dann aber ab. Die Erhöhung des Blutfettgehaltes nach der P-Vergiftung im hyperlipäm. Stadium der Avitaminose, die im Gegensatz zu dem unveränderten Blutfettgehalt nach der P-Vergiftung n. ernährter Ratten steht, zeigt an, daß das stärker mobilisierte Fett von den von der P-Vergiftung besonders betroffenen Organen nicht in der entsprechenden Weise aus dem Blute bei der Avitaminose aufgenommen wird, wobei die wahrscheinliche Ursache wieder die gestörte Aufnahmefähigkeit der Zellen für Fett ist. — Der Cholesterin- u. Cholesterinestergehalt des Blutes geht im großen u. ganzen dem Blutfettgehalt parallel u. ist daher bei der Avitaminose im Vergleich zu den n. ernährten u. Hungertieren erhöht u. noch mehr bei den mit P vergifteten, vitaminarm ernährten Tieren. (Biochem. Ztschr. 142. 44—52. 1923. Berlin, Univ.) ARON.

Kazuo Asada, *Der Fettstoffwechsel bei der Avitaminose*. III. Mitteilung. *Der Fett- und Cholesteringehalt der Leber nach der Phosphorvergiftung bei normalen, hungernden und avitaminösen Ratten*. (II. vgl. vorst. Ref.) Der Gesamtfettgehalt der Leber sinkt bei vitaminarm ernährten Ratten zunächst, um gegen Ende wieder anzusteigen, wahrscheinlich ein Ausdruck der eintretenden Organverfettung. Nach 4tägigem Hungern erreicht der Fettgehalt der Leber vorher n. ernährter Tiere einen Wert, der dem Fettgehalt dieses Organs in den mittleren Perioden der Avitaminose entspricht. Der Cholesteringehalt der Leber ist beim Hungertiere deutlich vermehrt, bei der Avitaminose nimmt er aber progressiv mit der fortschreitenden Krankheit ab. — Nach der P-Vergiftung vermindert sich der Gesamtfettgehalt der Leber beim Hungertiere; die Leber n. u. vitaminarm ernährter Tiere wird fettreicher. Bei starker Vergiftung ist aber der Gesamtfettgehalt der vitaminarm ernährten Tiere höher als der n. ernährter, obwohl diese gegen die P-Vergiftung resistenter sind. Das von der avitaminösen Leber aufgenommene Fett wird also

weniger verbrannt. — Der Cholesteringehalt der Leber P-vergifteter n. Tiere zeigte eine inkonstante Steigerung, derjenige der Leber P-vergifteter vitaminarm ernährter Tiere eine Steigerung, der der hungernden eine Herabsetzung. — Der proz. Wassergehalt der Leber vitaminarm ernährter Tiere ist in der 6.—7. Woche etwa 4,5% höher, in der 12.—13. Woche etwa 2,2% niedriger als n. Nach der P-Vergiftung nimmt der Wassergehalt der Leber bei den Hungertieren zu, bei den vitaminarm ernährten Tieren stark ab, bei den n. Tieren bleibt er unverändert. (Biochem. Ztschr. 142. 165—80. 1923. Berlin, Pathol. Univ.-Inst.) ARON.

C. Ciaccio, *Beitrag zum Studium der unvollständigen Ernährung. Chemisch-analytische Untersuchungen an Geweben hungernder und mit geschliffenem Reis ernährter Tauben.* Rest-N u. NH₃ zeigten bei hungernden u. vitaminfrei ernährten Tieren gleichartiges Verh. Bei Zulage von NaHCO₃ u. Kalkwasser zum geschliffenen Reis lebten die Tiere erheblich länger. Diese Feststellungen weisen auf eine wesentliche Rolle der Acidose in der Pathologie der Avitaminose hin. Für die Folgen vitaminfreier Ernährung sind die Veränderungen im Lipoidgehalt der Organe charakterist. (erhebliche Verminderung). (Arch. ital. de biol. 72. 1—18. 1923. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 23. 82—83. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

V. Korenchevsky, *Innere sekretorische Drüsen bei der experimentellen Vogel-Berberi.* Histolog. Unterss. der verschiedenen innersekretor. Drüsen von Tauben, die von Vitamin B freie Nahrung erhalten hatten, ergaben Hypertrophie der Nebennieren, Atrophie von Thymus u. Milz, teilweise auch Veränderungen der Schilddrüse, an der man, wenn gleichzeitig Vitamin A fehlte, Anzeichen lebhafter Tätigkeit fand, Neigung zu Hypertrophie u. Hyperplasie an den innersekretor. Zwischenzellen der Hoden, Vermehrung u. Hypertrophie gewisser Zellen in der Hypophyse. (Journ. of pathol. and bacteriol. 26. 332—88. 1923. London, Lister-Inst.; Ber. ges. Physiol. 23. 87. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

T. F. Zucker, *Weitere Beobachtungen über die Chemie des Lebertrans.* Lebertran wird mit 95%ig. A. extrahiert, der Rückstand mit NaOH verseift; aus der wss. Lsg. werden die Ca-Seifen gefällt u. aus dem Nd. die mit jenen niedrigeressene antirachit. Substanz mit Aceton herausgezogen. Man erhält so ein Präparat, das 100mal so stark wirkt wie der Tran, selbst in > 50 Heildosen ungiftig ist, in einmaliger Gabe auf rachit. Ratten ebenso gut wirkt wie in mehrmaligen kleineren Gaben. Vitamin A ist darin nicht vorhanden (Nichtbeeinflussung von Xerophthalmie). (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 136. 1922. New York City, Columbia-Univ.; Ber. ges. Physiol. 23. 83. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Maurice Manquat, *Über das Oxydationsvermögen der Epithelkerne der Nierenkanäle von Perca fluviatilis L.* Während nach EHLICH die lebende Zelle reduzierend wirkt u. nach PROWAZEK u. VERWORN ihre Kerne kein Oxydationsvermögen besitzen, fand Vf., daß die in der Überschrift genannten Zellkerne beim Barsch mit Indigocarmin sich blau färben, nachdem der Farbstoff im Cytoplasma reduziert war. Bei den entsprechenden Zellkernen anderer Flußfische wurde diese Erscheinung bisher nicht gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 972—74.) SPIEGEL.

Thomas Shirley Hele, *Studien über den Schwefelstoffwechsel des Hundes. I. Die Synthese von Ätherschwefelsäuren.* Na₂SO₄, NaHSO₃ u. Cystin werden teilweise als Ätherschwefelsäuren vom Hunde ausgeschieden, wenn oral zusammen mit Guajacolcarbonat zugeführt. Na₂SO₄ wird unter diesen Bedingungen ebenso leicht ausgenutzt wie die beiden anderen Verbb. (Biochemical Journ. 18. 110—19. Cambridge, Univ.) WOLFF.

Hugo Meyer und Erich Rominger, *Vergleichende Untersuchungen der entgiftenden Funktion der Leber von jungen, ausgewachsenen und ernährungsgeordneten Kaninchen.* Die sicher überlebenden Zellen der isolierten Leber von jungen, wachsenden Kaninchen, auch von darrsüchtigen Tieren, vermögen beträchtlich

mehr *Strychnin* zu binden als die ausgewachsener Kaninchen, u. zwar hauptsächlich schon bei einmaligem *Strychnin*blutdurchfluß durch die Leber. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 101. 54—65. Freiburg i. B., Univ.) WOLFF.

Jessie Mc Crie Craig und Charles Robert Harington, *Stoffwechselstörungen. I. Änderungen im Eiweißstoffwechsel, angezeigt in der Schwefelausscheidung.* Bestat. der S-Ausscheidung bei Stoffwechselstörungen unter verschiedener Diät. Aus den Beobachtungen geht hervor, daß die Steigerung der Stoffwechselvorgänge bei Kropf mit Exophthalmus in erster Linie auf die Beschleunigung der exogenen oxydativen Prozesse zurückzuführen ist. (Biochemical Journ. 18. 85—92. Edinburgh, Univ.) WOLFF.

Raphael Ed. Liesegang, *Über Kalkbindung durch tierisches Gewebe.* Es werden Einwände gegen die Kalkfängertheorie von FREUDENBERG u. GYÖRGY, auch in der neuen Form (vgl. S. 1053) erhoben. (Biochem. Ztschr. 145. 96—97. Frankfurt a. M., Univ.) SPIEGEL.

E. A. Park, Ruth A. Gny und G. F. Powers, *Eine Prüfung der regulierenden Wirkung des Lebertrans auf den Ca- und P-Stoffwechsel.* Erniedrigter Ca-Gehalt bei „Ca-armer“ u. erniedrigter P-Gehalt bei „P-armer“ Rachitis werden durch Anwendung von Lebertran auf n. Werte gebracht. Da ultraviolette Strahlen ebenso wirken, nehmen Vff. an, daß jener seine Wrkg. im ganzen intermediären Stoffwechsel entfaltet. (Amer. Journ. of dis. of children 26. 103—11. 1923. New Haven, Yale-Univ. school of med.; Ber. ges. Physiol. 23. 87—88. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

Adrian Thomas, *Studien über die Absorption metallischer Salze durch Fische in ihrem gewöhnlichen Aufenthaltsort. II. Die Absorption von Nickel durch Fundulus heteroclitus.* (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 11. 381; C. 1912. II. 134.) NiCl₂ ist für *Fundulus* in Süßwasser schon bei $\frac{1}{8000}$ -n. Lsg. giftig, in Seewasser dagegen auch in $\frac{1}{1850}$ -n. Konz. nicht. Das Ni wird in erheblichem, anscheinend individuell wechselndem Maße absorbiert u., wenn die Tiere nachher in laufendes Seewasser gebracht werden, noch mehr als 8 Tage lang ausgeschieden. (Journ. Biol. Chem. 88. 671—74.) SPIEGEL.

Ph. Schnapp, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Veränderungen der Nierenlipide bei der Nierenzelldegeneration.* Zur Best. des Gesamtlipoides wurde die frisch entnommene Meerschweinchenniere zerkleinert, zur Inaktivierung fettsäure-aspaltender Lipase erhitzt, mit Na₂SO₄ zerrieben u. mit Ä. extrahiert. Die Spaltungszahl gibt die Menge KOH in mg, welche bei Neutralisation der in 1 g Lipoid vorkommenden freien u. sich aspaltenden Säuren benötigt wird. Im Anschluß an die Best. der Spaltungszahl wird das Lipoid verseift u. der in PAe. lösliche Anteil (Fettsäuren + Unverseifbares) durch Wägung bestimmt. Die Restzahl ist die Prozentzahl der nach der Verseifung erhältlichen in PAe. l. Bestandteile. Das Unverseifbare = Cholesterin wurde durch Extraktion der Seife mit PAe. bestimmt, die freien Fettsäuren wurden in feste u. fl. getrennt, erstere durch den F., letztere durch die J-Zahl charakterisiert. Die chem. Unters. der Meerschweinchennierenlipide erwies deren außerordentliche Kompliziertheit u. Labilität. Es sind viele reaktionsfähige Gruppen vorhanden, z. B. leicht aspaltbare Fettsäuren, zweifache Äthylenbindungen, W. l. Komponenten. Die Menge des Unverseifbaren ist ebenfalls beträchtlich. Durch temporäre Abklemmung der Nierengefäße wurden experimentelle Nierendegenerationen erzeugt. Bei den Ä.-Extrakten der degenerierten Organe zeigte der chem. Befund das Sinken ihrer Gesamtlipoidmenge, der Spaltungszahl, der inneren J-Zahl, das Steigen der Restzahl u. der Sterinmenge. Diese Differenzen lassen die Erklärung zu, daß bei der Degeneration die Reaktionsfähigkeit der Lipide deshalb herabgesetzt ist, weil die Bestandteile, die am leichtesten angreifbar sind, zuerst vom Blutstrom entfernt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 62—79. München, Inst. f. angew. Chem.) GUGGENHEIM.

I. Snapper, A. Grünbaum und J. Neuberg, *Über die Hippursäuresynthese in der überlebenden Niere von verschiedenen Tiergattungen, auch vom Menschen.* (Vgl. S. 1225. 1689.) Unter gleichen Bedingungen wie in der überlebenden Hundeni-
niere findet B. von Hippursäure aus Glykokoll u. Na-Benzozat auch in der Schweins-
niere statt, in der Schafsniere dagegen nur dann, wenn nur kleine Mengen Benzozat
dem Durchströmungsblute zugesetzt sind. Auch in noch funktionstüchtigen mensch-
lichen Nieren konnte diese Synthese nachgewiesen werden. Bei Hunden, denen
beide Nieren exstirpiert waren, konnte im Gegensatze zu KINGSBURY u. BELL
(Journ. Biol. Chem. 21. 297; C. 1915. II. 753) nach Injektion der beiden Kom-
ponenten weder in Blut noch in Leber Hippursäure nachgewiesen worden. (Biochem.
Ztschr. 145. 40—46. Amsterdam, Univ.) SPIEGEL.

Shotaro Takamura, *Beiträge zur Kenntnis der biologischen Wirkung des
Chlornatriums auf das Blut und die hämatopoetischen Organe.* Es werden die Ver-
änderungen des Blutbildes u. der blutbildenden Organe bei n. u. bei immunisierten
Kaninchen verfolgt. 0,85%_{ig}. NaCl-Lsg., zu 2 ccm pro kg intravenös injiziert,
macht, häufig nach vorübergehender Leukopenie, Leukocytenvermehrung bis zum
doppelten u. dreifachen der Norm, bis zu 7 Stdn. anhaltend, ohne Veränderung
bzgl. Erythrocyten u. Hämoglobingehalt. Bei immunisierten Tieren ist die Zunahme
der Leukocyten noch stärker, folgt auch Steigerung der baktericiden Kraft u. Ver-
mehrung der Agglutinine. Für diese Blutveränderungen ist das Na⁺ verantwortlich,
da isoton. NaBr- u. Na₂SO₄-Lsgg. ebenso wirken. Gehalt an KCl u. CaCl₂ stört
die NaCl-Wrkg. nicht, nur BaCl₂ (0,04%) hebt sie auf, obwohl es für sich stärkste
Leukämie bewirkt. Innerhalb gewisser Grenzen (0,6—3,4%) ist die Konz. der
NaCl-Lsgg. von geringem Einfluß. Bei 10% oder darüber ist die Leukocytose
geringer, werden dagegen Erythrocyten u. Hämoglobin vermindert. (Scient. Reports
from the Government Inst. f. infect. dis. of the Tokyo Imp. Univ. 1. 399—426.
1922; Ber. ges. Physiol. 23. 101—2. Ref. E. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

Mary Jane Hogue und Charlotte van Winkle, *Die Wirkung von Kohlen-
stofftetrachlorid auf Darmprotozoen.* Bei Katzen wirkt CCl₄ in Gaben von 1 ccm
nicht spezif. auf *Giardia* u. *Spirochaeta eurygyrata*. Beim Menschen hatten 3 ccm
keine dauernde Heilwrkg. gegenüber *Giardia intestinalis*, *Trichomonas hominis*,
Chilomastix Mesnili, *Endolimax nana* u. *Jodamoeba Williamsi*. (Amer. Journ. of
trop. med. 3. 197—202. 1923. Greensboro [North Carolina], North Carolina Coll. of
women; WESLEY LONG Hosp.; Ber. ges. Physiol. 23. 151. Ref. SCHÜBEL.) SP.

B. v. Issekutz und A. Tukats, *Über die Wirkung des Jodäthylurethans und
-allophanats.* Jodäthylurethan, auch die Bromverb., ist ziemlich giftig u. von un-
angenehmem Geschmack, die *Acetylverb.* zwar geschmacklos, aber wider Erwarten
noch giftiger, brauchbar in beiden Beziehungen dagegen das *Jodäthylallophanat*,
NH₂-CO-NH-CO-OC₂H₅J, weißes, völlig geschmackloses Pulver, wl. in W., ll. in
A., Aceton, Essigester, an Giftigkeit bei Einzeldosis etwa = Jodival, bei chron.
Dosierung weniger als NaJ. Nach dem Urethan wie nach dem Allophanat war
stets J sowohl im Gehirn wie im Fettgewebe nachweisbar, im Gehirn aber immer
bedeutend weniger als in Blut u. Leber. Während Fettsäurejodverb. (Lipo-
jodyl, Dijodyl) im Darmtrakt sehr unvollkommen resorbiert werden, ist dies bei
dem Allophanat fast vollständig der Fall. Die Ausscheidung des in ihm ent-
haltenen J durch den Harn erfolgt beinahe in demselben Maße u. ebenso schnell
wie bei KJ. (Biochem. Ztschr. 145. 1—9. Szeged, Kgl. Ungar. Univ.) SPIEGEL.

Giuseppe Pennetti, *Über die photodynamische Wirkung des Eosins auf das
Blut des Meerschweinchens.* Nach Vorbehandlung mit Eosin tritt bei Meerschweinchen,
die in diffusem Licht gehalten werden, absol. Vermehrung der Leukocyten ein.
Einfluß auf Phagocytose war nicht sicher nachweisbar. (Arch. di scienze biol. 4.
316—22. 1923. Napoli, Univ.; Ber. ges. Physiol. 23. 99. Ref. BECKH.) SPIEGEL.

M. Loeper und G. Marchal, *Die leukopedetische und hyposekretorische Wirkung des Atropins auf den Magen*. Nach subcutaner oder peroraler Zufuhr von Atropin steigt die Leukocytenzahl, im ersten Augenblick vermindert, bald beträchtlich an, stärker bei Hypo-, als bei Hyperchlorhydrie. Stets wird mit wachsender Leukopedese die Sekretion von HCl vermindert. Perorale Zufuhr wirkt schneller. (C. r. soc. de biologie 90. 560—61.) SPIEGEL.

E. C. van Leersum, *Über die Wirkung des Hämatoporphyrins auf die Ablagerung von Calcium in den Knochen rachitischer Ratten*. (Ref. nach Nederl. Tijdschr. vgl. S. 494.) Das Hämatoporphyrin ist keinesfalls harmlos. 10 mg töteten Tiere innerhalb 24 Stdn., u. nach wiederholter Injektion kleiner Gaben (je 8 bezw. 5 mg) traten starke Gewichtsverluste ein. (Journ. Biol. Chem. 58. 835—44. 3 Tafeln. Amsterdam [Holland], Niederl. Inst. f. Ernährung.) SPIEGEL.

Walter M. Boothby und Russell M. Wilder, *Vorläufige Mitteilung über die Wirkung des Insulins auf die Größe der Wärmeproduktion und seine Bedeutung in Hinsicht auf die Erwärmungswirkung von Adrenalin*. (Vgl. BOOTHBY u. ROWNTREE, S. 799.) Die Wärmeproduktion ist nach Insulin bei n. u. diabet. Menschen leicht herabgesetzt, der respirator. Quotient gesteigert. Bei Eintritt von Hyperglykämie steigt plötzlich die Wärmeproduktion, wie auch nach Adrenalin (vgl. BOOTHBY u. SANDFORD, S. 1407). (Med. Clin. of North America 7. 53—56. 1923; Ber. ges. Physiol. 23. 92—93. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

Josef Deutsch, *Über die Beeinflussung frühester Entwicklungsstufen von Amphibien durch Organsubstanzen (Thyreoida, Thymus, Ovarium, Testis, Supraren)*. I. Mitteilung. Auf ungeschälte Eier von *Rana temporaria* vom 1.—5. Tage nach der Befruchtung an ließ Vf. 9—10 Tage lang mit W. bei 30—35° hergestellte, nach Erkalten filtrierte Auszüge von Organpräparaten (0,5 : 200) einwirken. Durchgehends zeigte sich Hemmung der Entw., im allgemeinen am stärksten durch Hoden, dann — abnehmend — durch Nebenniere, Thymus, Thyreoida, Ovarium. (Arch. f. mikroskop. Anat. 100. 302—16. 1923. Wien, Univ.; Ber. ges. Physiol. 23. 110—11. Ref. ROMEIS.) SPIEGEL.

Gilbert Thomas Morgan, Evelyn Ashley Cooper und Arnold Wigham Burt, *Die baktericide Wirkung von Tellurderivaten aliphatischer β -Diketone*. Teil II. (I. vgl. Biochemical Journ. 17. 30; C. 1923. I. 1632). Auf *B. coli communis* beträgt die durchschnittliche bactericide Konz. bezw. der äquimolekulare Phenolkoeffizient für Telluriumacetylaceton 1 : 500 000 bezw. 2300, -3-methylacetylaceton 900 000 u. 4300, -3-äthylacetylaceton 2 500 000 u. 12 700, -3-n-butylacetylaceton 2 800 000 und 14 500, -3-methylpropionylaceton 5 000 000 und 25 400, -3-äthylpropionylaceton 2 000 000 u. 10 700, -diäpropionyläthylmethan 2 800 000 u. 14 500, -propionylaceton 3 000 000 u. 14 400, -n-butylaceton 3 000 000 u. 15 200, -n-valerylaceton 1 200 000 u. 6 100, -n-hexoylaceton 700 000 u. 3 900, -n-heptoylaceton 500 000 u. 2 900, -diäpropionylmethan 9 000 000 u. 45 800, -propionyl-n-butylmethan 3 000 000 u. 16 000, -di-n-butylmethan 5 000 000 u. 27 000, -3 : 3-diäthylacetylaceton 900 000 u. 5 100. Aus diesen Werten sind Folgerungen auf den Einfluß der chem. Struktur auf die baktericide Wrkg. der Te-Verbb. ableitbar. Entsprechende Verff. an Typhusbacillen u. Staphylokokken. Aus den Verss. geht hervor, daß derartige Te-Verbb. mächtige baktericide Wrkg. auf verschiedenartige Keime entfalten. Namentlich zwei Faktoren der chem. Struktur sind von großem Einfluß auf die hohe baktericide Wrkg., nämlich die Symmetrie des ursprünglichen Diketons u. die Ggw. von CH_2 - u. C_2H_5 -Gruppen in p-Stellung zum heterozykl. Ring. Diese Bedingungen werden gleichzeitig nur erfüllt im Falle des Telluriumdiäpropionylmethans, das dementsprechend auch das wirksamste Glied der Reihe ist u. z. B. bei Typhusbacillen in Konz. $< 1 : 4000000$ bakteridisch wirkt. Die baktericide Wrkg. dieser Verbb. steigt beträchtlich mit dem Ansteigen in der homologen Reihe, bis mit der B. einer Äthylgruppe u. nachfolgender Substitution

einer Methylgruppe eine optimale Grenze erreicht ist, so daß bei weiterer Alkylsubstitution eine Wirksamkeitsverminderung eintritt. Stellungsisomeren spielen bei der keimtötenden Kraft eine bedeutende Rolle, indem die relativen Stellungen der Alkylgruppen im Mol. die Aktivität dieser Verbb. beträchtlich beeinflussen. Die genannten Verbb. verlieren ihre starke baktericide Wrkg. in Ggw. von Serum, behalten aber ihre hemmende Wrkg. Ihre keimtötende Kraft besteht auch noch im Harn. Die Verbb. sind für Mäuse sehr tox., greifen namentlich die Nieren an, verursachen Hämaturie. Unterschiede in der Toxizität scheinen solchen in der Baktericide zu entsprechen. Vielleicht können die Te-Diketone u. namentlich die Dipropionylmethan- u. 3-methylpropionylacetonverbb. als Harnantiseptica Verwendung finden. (Biochemical Journ. 18. 190—201. Birmingham, Univ.) WOLFF.

Arnold Holste, *Untersuchungen am überlebenden Uterus*. II. Mitteilung. *Der Uterus als Testobjekt*. Kleine Dosen vermögen oft die Bewegungen im positiven Sinne zu beeinflussen, wenig größere des gleichen Mittels aber können hemmend einwirken. Verschiedene Mittel dürfen nicht an verschiedenen Uteris auch derselben Tierart untersucht u. verglichen werden, weil jedes einzelne Organ individuell reagiert u. äquivalente Dosen sich nicht ermitteln lassen. Ebenso ist die Vergleichsprüfung am gleichen Präparat nicht einwandfrei, da eine vollständige Reversibilität, auch bei äußerem Anschein, zweifelhaft ist. Unter Würdigung dieser Schwierigkeiten wurden verschiedene Uterustoxica u. a. am überlebenden puerperalen Meerschweinchenuterus geprüft. Nach Verss. mit *Extractum Secalis cornuti* u. mit *Ergopan* müssen die akt. Bestandteile des Mutterkorns den größten Teil ihrer wehenfördernden Wirksamkeit im Uterus selbst entfalten. *Ergotoxin* verursacht Uterus- u. Gefäßwrkg. Auch *Tenosin* greift hauptsächlich am Uterus an, ebenso *Verbenalin*. Die hämostypt. Wrkg. von *Hydrastinin-HCl* u. *Hyberbin* kommt nicht durch Kontraktionen der Uterusmuskulatur zustande, sondern wohl durch periphere Gefäßwrkg. am Krankheitsort mit gleichzeitiger Erregung des Vasomotorenzentrums. *Extractum Viburni prunifolii fluidum* kann, wenn therapeut. wirksam, nur wie *Hydrastis* wirken. *Hypophysenpräparate* (*Pituigan*, *Pituglandol*, *Glanduivrin*, *Hypophysin Höchst*) führen zu Tonussteigerung u. bis auf *Pituglandol* zu Rhythmusabnahme, dieses aber zu Rhythmuszunahme. Die Verstärkung der Uterustätigkeit kommt durch peripheren Angriffspunkt im Uteruskörper zustande. *Suprarenin* bewirkt Tonusabnahme, *Nicotin-HCl* ebenfalls eine solche, aber schwache; der Hauptangriffspunkt liegt nicht zwischen, sondern in den übergeordneten nervösen Zentren. *Atropinsulfat* führt stets zu einer, wenn auch nicht erheblichen Hemmung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 101. 36—53. Jena, Univ.) WOLFF.

Paul J. Hanzlik, *Die Pharmakologie einiger Phenylendiamine*. Untersucht wurden *p*-Phenylendiamin, seine Dimethyl- u. Diäthylderiv. u. *m*-Phenylendiamin. Das Verhältnis der Giftigkeit zeigt bei verschiedenen Tierarten u. verschiedener Anwendungsart Schwankungen, doch wirkt Dimethyl-*p*-phenylendiamin meist in den kleinsten Dosen. Auf die gesunde Haut wirken die Diamine fest oder in Dampfform nicht, in 10%ig. alkoh. Lsg. machen sie beim Kaninchen leichtes Erythem, beim Menschen nur Brennen u. Juckreiz, nach Schädigung der Haut bis zu Urticaria gesteigert. Die Dialkylderiv. machen auch bei gesunder Haut schwere Erscheinungen, beim Kaninchen auch Allgemeinvergiftung, ihre Chlorhydrate u. ihr Dampf nicht. 50%ig. Essigsäure, rechtzeitig angewandt, verhindert die Dermatitis u. ihre Folgen. Den Hautreiz durch *Dichloräthylsulfid* vermögen die Verbb. nicht merklich zu mildern. Die Wrkkg. an verschiedenen Organen werden im einzelnen geschildert. Die Giftigkeit fällt danach in der Reihenfolge: Dimethyl-*p*-phenylendiamin > Diäthyl-*p*-phenylendiamin > *p*-Phenylendiamin > *m*-Phenylendiamin. Für die dem letzten („*Lentin*“) zugeschriebene antidiarrhoische u. antidiysenter. Wrkg. fand sich kein Anhalt; es erhöht sogar die Peristaltik, wirkt nicht ad-

stringierend, wird in erheblichem Maße resorbiert u. durch die Nieren ausgeschieden. (Journ. of industr. Hyg. 4. 386—409. 448—62. 1923. San Francisco, STANFORD Univ. Cleveland, Western Reserve Univ.; Ber. ges. Physiol. 23. 155—57. Ref. WOLFF.) SPIEGEL.

G. Analyse. Laboratorium.

Per Sederholm, *Einige Verbesserungen im Hinblick auf größere Leistungsfähigkeit und automatischen Betrieb bei der Quecksilberdestillation.* Ein nach dem gebräuchlichen Prinzip arbeitender Laboratoriumsapp. zur Hg-Dest. wird in einigen, genau beschriebenen Einzelheiten verbessert. Der App. erfordert bei kontinuierlichen Betrieben nur selten Nachfüllungen u. behält nach dem Abstellen nur wenig Hg zurück. Er liefert 600 g pro Stde. (Svensk Kem. Tidskr. 36. 70—76. Stockholm, Metallograph. Inst.) GÜNTHER.

F. J. Conidine, *Automatische Bürette mit improvisierter Schutzvorrichtung.* Durch den Stopfen der Vorratsflasche führt außer der Bohrung für die Bürette u. das Natronkalkrohr eine dritte Bohrung für eine kurze Röhre, die mittels Schlauch mit einer Röhre verbunden ist, die durch den Stopfen, der die Öffnung der Bürette verschließt, geht. Der Vorteil der Vorr. besteht darin, daß nach Lösen u. Zudrücken der Schlauchverbindung beim Einsaugen neuer Lsg. in die Bürette nur gereinigte Luft in die Vorratsflasche gelangt. (Abb. im Original.) (Chem. News 128. 149—50.) HABERLAND.

Cyril H. Meyers, *Eine Glas-Metallverbindung.* Die Methode von MC KELVY u. TAYLOR (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1364; C. 1920. IV. 741.) Glas u. Metall zu verbinden, welche von DUNDON (vgl. S. 1237) ohne Erfolg angewandt wird, führt Vf. zu guten Resultaten. Derartige Verbb. sind mit u. ohne Platinieren mit Sn oder niedrig schmelzendem Lot erhalten worden. Das Glas wird mit Chromsäure gereinigt, mit W. abgespült u. getrocknet. Das Metall wird mit Sn oder Lot überzogen, mit $ZnCl_2$ gereinigt, abgekühlt, mit dest. W. gewaschen, getrocknet. Dann werden beide Teile über einer Flamme erhitzt, u. wenn das Sn schmilzt, wird das Glas hineingesetzt. Die Flamme darf dann das Glas nicht berühren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2135—36. 1923. Washington, Bureau of Standards.) JOSEPHY.

E. Darmois, *Die Wasserstoffionenkonzentration.* Zusammenfassender Bericht über die Messung der $[H^+]$, den Salzfehler, die Oxydationselektroden, Colorimetrie u. die Rolle der $[H^+]$ in der Analyse u. in der Biologie. (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 461—91. Nancy.) BIKERMAN.

Reinhold Fürth, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten guter Leiter.* Sie beruht darauf, daß ein in einer Fl. mit verschiedener DE. u. Leitfähigkeit aufgehängtes Ellipsoid im elektr. Felde ein Drehmoment erfahren muß. Es ist der DE. der umgebenden Fl. proportional, von der DE. des Ellipsoids dagegen unabhängig. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß das Verf. die Messung der DE. von Hg gestattet, wenn ein Pt-Ellipsoid mit Achsenverhältnis = 100 verwendet wird. (Ztschr. f. Physik 22. 98—108. Prag, deutsche Univ.) BIKERMAN.

H. C. Moore, *Ammoniumsulfat als Ammoniak-Standard.* $(NH_4)_2SO_4$ entspricht allen Anforderungen eines solchen, da es sehr rein zu erhalten, durchaus beständig ist u. ohne chem. Veränderung getrocknet werden kann. Von diesem, in einheitslicher Qualität hergestellten Salz werden kleine Mengen gepulvert, bei $100-130^\circ$ $\frac{1}{2}$, bis 1 Std. getrocknet u. in dicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt. — Für die Verwendung gibt es verschiedene Wege. Eine Menge von 0,8517 g oder darüber wird in einen Kjeldahlkolben gewogen. Dann werden entweder 1. 3—400 ccm W. u. 5 g schweres MgO zugefügt u. der NH_3 in eine gemessene Menge Standardsäure

hinüberdest. usw. — oder 2. 2 g reiner Rohrzucker, die üblichen Mengen H_2SO_4 , Hg oder Cu, K_2SO_4 oder Na_2SO_4 zugefügt u. wie bei der üblichen N-Best. organ. Substanzen erhitzt, weiter gekühlt, verd. u. mit Sulfid u. NaOH dest., der NH_3 wie oben aufgefangen. — 3. $(NH_4)_2SO_4$ wird erst nach der Erhitzung u. darauffolgenden Abkühlung zugegeben, sonst wird wie bei 2. verfahren. (Cotton Oil Press 5. Nr. 6. 30—31. 1921. Chicago [Ill.]) ASCHER.

I. M. Kolthoff und Nel Smit, *Die Haltbarkeit von Permanganatlösungen*. Die Zersetzlichkeit wird katalyt. beschleunigt durch Licht, Mn-Salze, MnO_2 u. Aufkochen der Lsg. (B. von MnO_2 -Keimen). Die Zers. ist stets in neutraler Lsg. am geringsten. Eine Lsg. aus einem Handelsprod. von $KMnO_4$, nach einigen Tagen abgebeert u. durch Asbest filtriert oder aus reinstem Salz bereitet, bleibt dunkel aufbewahrt monatelang beständig. Abnahme einer 0,1 n.-Lsg. nach 7 Monaten im Dunkeln nur 0,2—0,5%, einer 0,01 n.-Lsg. nach 5 Monaten 1,5—2,5% des Wirkungswertes, der letzten Lsg. im Licht bis zu 73%. (Pharm. Weekblad 61. 241—49. Utrecht, Univ.) GROSZFIELD.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Joseph H. Roe, *Die Bestimmung des Blausäuregehaltes von Amygdalin durch die Lüftungsmethode*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1878; C. 1924. I. 577.) Es wird die Anwendung des Verf. auf die Best. von HCN in Amygdalin, das durch Emulsin zers. wird, beschrieben. Das Enzym vollendet seine Tätigkeit während der Durchlüftung. (Journ. Biol. Chem. 58. 667—69. Washington, GEORGE WASHINGTON Univ.) SPIEGEL.

Herbert Onslow †, *Eine Methode zur Bestimmung des Tryptophangehaltes von Caseinogen durch Bestimmung der N-Werte des HgSO₄-Niederschlages*. Prinzip der Methode: In Abwesenheit einer Diaminosäure oder heterocycl. Säuren außer Histidin kann der Gesamt-N-Gehalt des Hg-Nd. als zu den folgenden Fraktionen gehörend angesehen werden. Total-N = Tryptophan-N + Histidin-N + Monoamino-N + Peptid-N. Ein gewisser Teil der Aminosäuren bleibt noch in Form von Polypeptiden gebunden; Prolin ist nur in unmaßgeblichem Betrage vorhanden. In Eiweißen, wie z. B. Gelatine, die reichlich Prolin enthalten, müssen besondere Maßregeln angewandt werden, bei solchen mit viel Cystin muß eine Berechnung durch Best. des S-Gehaltes erfolgen. Tryptophan kann bestimmt werden nach der Gleichung:

$$\text{Tryptophan-N} = 2[\text{Nicht-NH}_2\text{-N} - (\text{Histidin-2N}/_2 + \text{Peptid-Nicht-NH}_2\text{-N})];$$
 Tryptophan ist in dieser Gleichung die einzige Unbekannte; der Nicht- NH_2 -N wird bestimmt aus der Differenz zwischen Gesamt-N nach KJELDAHL u. NH_2 -N nach VAN SLYKE, der Histidin-N am besten nach KOESSLER u. HANKE, der Peptid-Nicht- NH_2 -N aus der Differenz zwischen NH_2 -N vor u. nach vollständiger Hydrolyse.

Prinzip der Ausführung: Eine bestimmte Menge Caseinogen wird mit Trypsin in einer bekannten Menge Fl. verdaut, dann mit einer bekannten Menge des Reagens von HOPKINS u. COLE gefällt. Freies Tryptophan, Tryptophanpolypeptide, freies Tyrosin, Histidin u. vielleicht kleine Mengen anderer Aminosäuren werden gefällt, der 1. Nd. nach 4 Tagen abfiltriert; aus dem Filtrat setzt sich ein 2. Nd. ab, der nach 14 Tagen abfiltriert wird. Die beiden Ndd. werden getrennt mit 7%ig. H_2SO_4 , die 2—3% $HgSO_4$ enthält, gewaschen, bis die Tyrosinrk. in der Waschl. auch nach 24-std. Kontakt mit den Ndd. negativ ist. Die dann vereinigten Ndd. werden in mit Baryt schwach alkal. gemachtem W. suspendiert, wiederholt mit H_2S behandelt, zuletzt in h. Lsg., bis die Filtrate vom HgS keine Glyoxylyrk. mehr geben; der HgS_2 -Rückstand wird mit 10%ig. Barytlsg. 1 Stde. gekocht, filtriert, das Filtrat kommt zu den obigen, vereinigten. Die Lsg. enthält jetzt Tryptophan, Histidin, Polypeptide u. vielleicht Spuren anderer Aminosäuren.

Das Ba wird quantitativ aus der Lsg. entfernt, die dann im Vakuum eingeeengt u. auf ein bekanntes Vol. gebracht wird. Gesamt-N u. $\text{NH}_3\text{-N}$, dann Histidin-N werden bestimmt. Drei Portionen der ursprünglichen Lsg. werden mit gleichem Vol. 6-n. HCl in einem Autoklaven 3 verschiedene Zeitperioden hindurch von 1 bis 2 Stdn. bei 140° bei Druck von $3\frac{1}{2}$, Atmosphären hydrolysiert, die hydrolysierte Lsg. dann im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ destilliert ($\rightarrow \text{NH}_3\text{-N}$). Das Melanin wird abfiltriert, hier der Gesamt-N bestimmt, ebenso $\text{NH}_3\text{-N}$ u. Gesamt-N im Filtrat. Nach diesen Werten kann dann mit obiger Gleichung das Tryptophan berechnet werden. Genaue Einzelheiten im Original. (Biochemical Journ. 18. 63—84. Cambridge, Bioch. Lab.)

WOLFF.

Eva Mameli Calvino, *Über die Unterscheidung von Glykogen von Dextrin, besonders bei pflanzenmikrochemischen Untersuchungen.* Verschiedene, bisher nur an tier. Objekten erprobte Methoden zum Nachweis von Glykogen (BEST, VASTARINI-CRESI, AXENFELD) gaben bei Pflanzen keine brauchbaren Ergebnisse. Zur Unterscheidung von *Erythrodeextrin* ist am besten Färbung der Schnitte mit $0,5\%$ ig. Lsg. von Orseillin BB in 90% ig. A. (10—15 Min.). Glykogen färbt sich carminrot, Erythrodeextrin nicht. (Riv. di biol. 5. 486—96. 1923; Ber. ges. Physiol. 28. 76. 1924. Ref. BRUNSWIK.)

SPIEGEL.

R. Le Clerc und R. Benda, *Einfache Apparatur, um mit absoluter Asepsis eine Entnahme von Blut in Hinsicht auf eine Hämokultur zu bewerkstelligen. Dieselbe Apparatur, um die Transfusion von Citratblut auszuführen.* Ein kurzer Kautschukschlauch wird auf eine Nickelnadel zur Blutentnahme aufgesetzt u. gleitet mit gelinder Reibung in einem Glasrohr, das durch den Watteverschluß des Aufnahmekolbens hindurchgeht; er ragt nur wenig über dessen oberes Ende hinaus, u. die hier nur wenig hervortretende, weil zurückgezogene Nadel wird durch Aufschieben eines kleinen, oben geschlossenen Röhrchens bei der Sterilisation geschützt. Zur Blutentnahme entfernt man dieses Röhrchen, zieht die Nadel vor u. läßt nun nach Einstich das Blut in den Ballon fließen, wonach der Gummischlauch durch eine Klemme geschlossen wird. — Bringt man an dem Ballon unten eine kleine Öffnung an, so kann man aus ihm direkt die Fl. transfundieren lassen. (C. r. soc. de biologie 90. 550—52.)

SPIEGEL.

Martin Dupray, *Eine Abänderung der Isaacschen colorimetrischen Blutchloridbestimmung.* Vf. fand bei genanntem Verf. (vgl. ISAACS, Journ. Biol. Chem. 53. 17; C. 1922. IV. 738) die Färbungen des Alkalichromats, auch mit Anwendung des vom Autor empfohlenen blauen Glases, schwer colorimetr. vergleichbar. Vergleiche in saurer statt in alkal. Lsg. führten nicht zur Verbesserung, da hierbei Trübungen nicht vermieden werden konnten. Vf. hat nun die resultierenden Chromatlgg. mit Überschuß von KJ u. verd. H_2SO_4 versetzt u. die durch das freiwerdende J bedingten Färbungen colorimetr. verglichen. Die grüne Farbe des gleichzeitig entstehenden $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ist so schwach, daß sie nicht stört, u. die sonst stets vorhandene AgCl-Trübung verschwindet gänzlich. Die unbehandelten Blutfiltrate machen unter gleichen Bedingungen kein J frei. (Journ. Biol. Chem. 58. 675—79. Hutchinson [Kansas], DUPRAY Lab.)

SPIEGEL.

Alfonso Cruto, *Neue Methode zur Bestimmung der Glucose im Blut.* Das Blut wird mit Wolframsäure enteiweißt, dann mit Lsg. von K_2CO_3 u. Seignettesalz u. einer Lsg. von $0,3567$ g KJ u. $2,5$ g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gekocht, nach Verd. mit KJ-Lsg. versetzt u. das freigewordene J mit $\frac{1}{100}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. titriert. Die Differenz der gegenüber einem Blindvers. unter gleichen Bedingungen verbrauchten ccm, dividiert durch 2,8, gibt bei Anwendung von 1 ccm Blut direkt den Gehalt an Glucose in g für 1 Liter. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 23. 6—8. Roma, Ist. naz. med.-farmacol.)

SPIEGEL.

Robert Viner Stanford und Arnold Herbert Maurice Wheatley, *Blutzuckerbestimmung*. Die Blaufärbung durch Einw. von Phosphormolybdänsäure auf Cu_2O in saurer Lsg. (FOLIN u. WU, Journ. Biol. Chem. 41. 367; C. 1920. IV. 461) verbläut mit der Zeit; 1 Stde. ist noch ohne Einfluß auf die Färbung des Vergleichstandards. Die Temp. bei der Herst. der Blaufärbung muß bei der zu untersuchenden u. der Testlag. die gleiche sein. Zum Vergleich ist ein Verdünnungs-colorimeter zu benutzen. Die Konz. der reagierenden Substanzen, namentlich des Tartrates, dürfen nicht unter den von FOLIN angegebenen liegen. (Biochemical Journ. 18. 22—28. Cardiff City Mental Hosp.) WOLFF.

Armada T. Weathers und H. C. Sweany, *Ein Durchlüftungsapparat zur Bestimmung des Harnstoffs im Blut*. Mehrere Serien von Durchlüftungsapp., aus Reagensgläsern zusammengesetzt, werden an 2 weithalsige Flaschen angeschlossen, durch die Druckluft strömt. Befreiung dieser von NH_3 durch H_2SO_4 , Zurückhaltung dieser durch weitere Vorlage u. Wasserschicht. (Journ. of laborat. and clin. med. 8. 752—54. 1923. Chicago, Municip. tubercul. sanit.; Ber. ges. Physiol. 23. 105. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Domenico Pisani, *Die Reaktionen mit kolloidalem Benzochars und mit Mastix in der Cerebrospinalflüssigkeit*. Der Vergleich bei einer Anzahl von Fällen verschiedener Krankheiten zeigt mit der Benzoerk. (vgl. GUILLAINÉ, LAROCHE u. LECHELLE, C. r. soc. de biologie 83. 1077; C. 1920. IV. 582) negative Rk. bei von Lues unabhängigen Erkrankungen des Zentralnervensystems in einer größeren Zahl als mit der Mastixrk. (vgl. GOEBEL, Münch. med. Wchschr. 68. 943; C. 1921. IV. 775). Dies wird nicht der Spezifität der ersten, sondern der geringeren Empfindlichkeit des kolloidalen Systems zugeschrieben. Als spezif. für Nervenlues können beide Rkk. nicht gelten, denn sie fallen auch bei anderen Krankheiten des Nervensystems positiv aus, falls dabei eine Vermehrung der Globuline im Liquor auftritt, ferner auch ohne solche bei Sklerose u. Encephalitis epidemica. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 23. 42—45. Roma, Univ.) SPIEGEL.

F. Rosenthal und Fr. Lauterbach, *Beiträge zur Physiologie und Pathologie der Gallensekretion*. IV. Mitteilung. *Über eine quantitative colorimetrische Bestimmung der Gallensäuren in menschlichen Körperflüssigkeiten*. (III. vgl. Klin. Wchschr. 2. 1487; C. 1923 III. 1107.) Auf dem früher von ROSENTHAL u. VON FALKENHAUSEN mitgeteilten Prinzip zur Best. der Gallensäuren, das darauf beruht, daß der durch Hydrolyse aus den Gallensäuren abspaltbare $\text{NH}_3\text{-N}$ im A. l. Anteil der Galle ein Maß für den Gehalt der untersuchten Galle an Gallensäuren ist, die durch Analyse des in A. l. S weiter differenziert werden können, läßt sich eine quantitative colorimetr. Best. der Gallensäuren aufbauen, da nach FOLIN bereits in geringen Blutmengen der $\text{NH}_3\text{-N}$ -Gehalt exakt bestimmt werden kann. Es gelingt mit diesem Verf., den aliphat. $\text{NH}_3\text{-N}$ des *Glykokolls* u. des *Taurins* zu bestimmen, die in der menschlichen Galle an Cholsäure u. Choleinsäure bezw. Desoxycholsäure gebunden auftreten. Die colorimetr. Rk. nach FOLIN erfaßt nur $\frac{2}{3}$ des gesamten Taurin-N. Das genau beschriebene Verf. ist zur quantitativen Best. der Gallensäuren in der menschlichen Galle klin. brauchbar, mit gewissen Modifikationen auch im Blut. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 101. 1—16. Breslau, Univ.) Wf.

I. Snapper und E. Laqueur, *Bestimmung der Hippursäure im Harn*. Vff. wenden die Best. der Hippursäure aus dem N-Gehalte der nach Ansäuern mit HCl erhaltenen Essigesterausschüttelung an. Da in dieser auch Harnstoff enthalten ist, so muß die Essigesterlg. mit W. ausgeschüttelt werden; die in dieses übergehende Menge Hippursäure kann ihm durch Schütteln mit frischem Essigester sehr leicht entzogen werden, während das Ausschütteln aus dem Harn 6malige Behandlung erforderte. Die noch nach Ausschütteln mit W. im Essigester verbliebene Menge

Harnstoff wird nach Verdampfen des Essigesters durch Bromlauge zerstört, für die der Zerstörung entgehende Menge (7%, der ursprünglich vorhandenen) eine Korrektur vorgenommen. Zu diesem Zwecke wird der Rückstand der Essigesterlsg. in 50 ccm A. gel., davon $2 \times$ je 20 u. $1 \times$ 10 ccm in Kjeldahlkolben gebracht, der A. verdampft, dann in den Kolben mit 20 ccm nach Behandlung mit Bromlauge, in dem dritten direkt der N bestimmt. (Biochem. Ztschr. 145. 32—39. Amsterdam, Univ.) SP.

P. Descomps, Goffon und Brousse, Bestimmung des Harnurobilins. Zum Vergleich diente reines Urobilin von der Firma Poulenc. Die durch Zn-Salz hervorgerufene Fluoreszenz wird durch Überschuß des Salzes nicht vermehrt. Sie steigt nicht direkt proportional der Konz. von Urobilin, verschwindet aber bei dessen Verminderung ziemlich plötzlich. Die Fluoreszenzgrenze wird mit dem App. der Vf. bei 2 mg in 1 l erreicht; dieser Punkt ist aber stark von der [H] abhängig, durch Annäherung von der sauren Seite an den Neutralpunkt hinausgeschoben. Um diese Schwankungen zu vermeiden, wird zum Verd. der Proben n. Lsg. von $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ in 45% A. benutzt. — Für die klin. Best. im Harn kommt es auf den Gehalt an Gesamturobilin an, es wird deshalb das Urobilinogen durch J zu Urobilin oxydiert (Zusatz von 5% ig. Lsg. zu dem mit Stärkekleister versetzten Harn, bis die Blaufärbung 20 Sek. bis 1 Min. bleibt). Danach kann die alkoh. Zn-Acetalsg. direkt zugefügt werden, die zugleich als Reinigungsmittel dient (geringer Nd.). (C. r. soc. de biologie 90. 554—56. Paris, Hôtel-Dieu; Hôp. de Vaugirard.) SPIEGEL.

G. Ramon, Ausflockungsvermögen und toxische Wirkung des Diphtherietoxins. (Vgl. S. 681.) Während des Wachstums der Diphtheriebacillenkulturen sind Ausflockungsvermögen u. Virulenz einander parallel, so daß die Ausflockung zur *Titrirung* dienen kann. Der Flockungstiter gibt das Maximum der Toxizität an. Das Flockungsvermögen ist im Gegensatz zur Virulenz sehr stabil. (C. r. soc. de biologie 89. 2—4. 1923.) LEWIN.

H. H. Mitchell, Eine Methode zur Bestimmung des biologischen Wertes von Eiweiß. Es wird eine Methode beschrieben, den N-Stoffwechsel von Ratten genau zu verfolgen. Um den biol. Wert von Eiweiß bestimmter Art zu bestimmen, wählt Vf. den Anteil des absorbierten N (N-Einnahme minus Fäkal-N, soweit dieser aus der Nahrung stammt) in %, der nicht durch den Harn ausgeschieden wird. Zu seiner Berechnung sind also außer den direkten Bestat. von N in Fäces u. Harn noch indirekte derjenigen Anteile in beiden erforderlich, die der Nahrung entstammen. Hierzu dient die Best. beider Werte bei N-freier Kost. Um die Werte vergleichbar zu machen, muß der Gehalt der N-haltigen Kost an Rauhfutter („roughage“) mit dem der N-freien annähernd übereinstimmen. Es scheint ein richtiger Grundstoffwechsel von N-Stoffen in den Geweben zu bestehen, so daß die Menge N im Harn, die aus dem Körper stammt, bei eiweißhaltiger Kost durch die Menge Gesamt-N, die in einer anschließenden Periode mit N-freier Kost im Harn auftritt, genügend genau angegeben wird. Bei einer längeren Versuchsreihe muß die Intensität des endogenen Stoffwechsels zeitweilig von neuem bestimmt werden. Der Gehalt der Nahrung an verdaulichem Eiweiß, multipliziert mit dessen biol. Wert u. dividiert durch 100, gibt den „Nettoeiweißwert“ der Nahrung, der naturgemäß allen Schwankungen unterworfen ist, die sich bei der Verdaulichkeit u. dem biol. Wert geltend machen, aber trotzdem Wert hat zur Beurteilung, ob eine Kost einem vorhandenen Eiweißbedarf genügt. (Journ. Biol. Chem. 58. 873—903. Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

H. Angewandte Chemie,

I. Allgemeine chemische Technologie.

Alan G. Wikoff, *Wirtschaftliche Anlage zur Erzeugung von Sauerstoff durch Verflüssigung*. Beschreibung einer Anlage zur Gewinnung von O₂ aus Luft. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 181—84.) **FRANCKENSTEIN.**

Emil Zopf, *Entstaubung und Gasreinigung durch Elektrizität*. (Montan. Rundsch. 16, 135—38. — C. 1924. I. 1571.) **JUNG.**

B. G. Ure, *Verdampfungs- und Trocknungsanlagen*. Teil I. Beschreibung mit Skizzen einer Reihe typ. Verdampfer. (Chemistry and Ind. 43. 294—303.) **DANNEEL.**

C. C. van Nuys, *Arbeitsmethoden, die die Grenzzusammensetzung binärer Mischungen beeinflussen*. (Vgl. Chem. Metallurg. Engineering 28. 207. 408; C. 1923. II. 1049. 1924. I. 1698.) Vf. entwickelt die Gleichungen für die rationellste Arbeitsweise bei Einführung von fl. oder gasförmigen Verb. in zwischenliegenden Niveaux bei Rektifikationskolonnen. (Chem. Metallurg. Engineering 28. 359—62. 1923. New York, Air Red. Co.) **BEHRLE.**

H. W. Underwood jr., *Auswahl und Gebrauch von Katalysatoren*. Die Anwendungsweise der wichtigsten Kontaksubstanzen, ihre Gifte u. die Nebenerscheinungen werden beschrieben u. durch einige Beispiele erläutert. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 709—10. 1913.) **FRANCKENSTEIN.**

Dispersoid Français, Frankreich, *Herstellung von beständigen oder nichtbeständigen Suspensionen oder Emulsionen oder Lösungen fester Körper*. Die pulverisierten, fl. oder geschmolzenen Stoffe werden in einer Kolloidmühle in Ggw. einer diese Stoffe zum Teil lösenden Fl. behandelt. (F. P. 565377 vom 23/4. 1923, ausg. 25/1 1924.) **KAUSCH.**

Richard Mannaberg und **Konstantin Koteckyj**, **Pardubitz**, *Zerlegung von Emulsionen*. Emulsionen, die aus gegeneinander chem. indifferenten Komponenten bestehen, z. B. aus Mineralölen, pflanzlichen oder tier. Ölen, Teeren etc. u. W. oder Salzwasser, werden durch Erhitzung in unter Überdruck stehenden geschlossenen Gefäßen auf Temp., die über dem Kp. der niedriger sd. Komponente liegen, in der Weise zerlegt, daß man während ununterbrochener Erhitzung des ganzen Gefäßinhalts die spezif. schwerere Komponente (z. B. das W.) im unteren Teil des Kessels durch Kühler hindurch abzieht (u. allenfalls ebenso die spezif. leichtere Komponente im oberen Teil), wobei zur Aufrechterhaltung des erforderlichen Druckes die abgeführten Flüssigkeitsmengen durch Zuführung annähernd gleicher Mengen frischer Emulsion ersetzt werden. Die Kühler sind dabei zweckmäßig als Gegenstromvorwärmer ausgebildet. Das Verf. kann auch, u. zwar besonders vorteilhaft, in mehreren hintereinander geschalteten Druckkesseln ausgeführt werden, wobei dann der Rest der leichter flüchtigen Bestandteile im letzten Kessel in Dampfform ausgetrieben wird. — Die bekannte Abkühlung des ganzen Gefäßinhalts im Druckkessel zwecks Trennung der Komponenten wird vermieden u. dadurch eine große Zeitersparnis erzielt. (Oe. P. 94660 vom 26/8. 1921, ausg. 25/10. 1923.) **OELKER.**

Gebr. Wommer, **Leipzig-Kz.**, *Verfahren und Vorrichtung zum Mischen von staubförmigen mit zähflüssigen Stoffen*, dad. gek., daß 2 in entgegengesetzter Richtung laufende Wellen mit den auf ihnen angeordneten messerartigen Mischflügeln mit hoher Drehungszahl umlaufen, um so eine Flächenmischung des Gutes unter gleichmäßiger Ausnutzung der Zentrifugalkraft herbeizuführen. — Vorr. dad. gek., daß die Mischflügel aus flächenscheibenartigen Messern bestehen, die an der Wurzel, also der der Welle zugekehrten Stelle, breit beginnen u. schmal auslaufen. Die

Erfindung bezieht sich bes. auf das Mischen von Pulvern aus Pudern mit Fetten. (D. R. P. 391350 Kl. 12e vom 11/5. 1921, ausg. 8/3. 1924.) KAUSCH.

Adolf Goebel, Frankfurt a. M., *Filtereinrichtung für staubführende Gase und Dämpfe* mit dachförmigen Reitern und Rohrstützen zur B. filtergutfreier Räume, gek. durch die Schrägen des Reiters fortsetzende, möglichst senkrecht herabhängende Wangen. (D. R. P. 391997 Kl. 12e vom 21/6. 1921, ausg. 19/3. 1924.) KAUSCH.

Adolf Goebel, Frankfurt a. M., *Schachtförmige Filtereinrichtung für staubführende Gase und Dämpfe mit mehreren übereinanderbefindlichen Kammern für die Filtermasse*, 1. dad. gek., daß sich der Querschnitt des Filterschachtes stufenweise von oben nach unten erweitert. — 2. dad. gek., daß die Kammern aus ineinandersteckenden Schichten mit senkrechten Wänden gebildet werden, von denen jeweils die Wände des einen Schachtes zum Teil in den benachbarten Schacht mit übergreifen. — 3. gek. durch einen Abschlußschieber mit einem quer zur Verschieberichtung gerichteten Spalt oder einer Lochreihe, die sich über die Gesamtbreite der Ausfallöffnung des App. erstrecken. (D. R. P. 391998 Kl. 12e vom 21/6. 1921, ausg. 19/3. 1924.) KAUSCH.

Gelsenkirchener Bergwerks-Akt.-Ges., Gelsenkirchen, *Anordnung zur Abscheidung von Schwebeteilchen aus Gasen mittels elektrischen Drehfeldes*, bei dem die Abscheidefläche mit dem Nullpunkt verbunden ist, dad. gek., daß im Drehfeld zwischen den Phasenelektroden vom Nullpunkt ausgehende Gitterwände aus leitendem oder nichtleitendem Stoff angebracht sind, an denen die Schwebekörper zur Abscheidung gelangen, während das Gas durch sie hindurchtreten kann. (D. R. P. 392045 Kl. 12e vom 3/11. 1921, ausg. 19/3. 1924.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, A.-G., Frankfurt a. M., *Elektrischer Gasreiniger mit Elektrodenerschütterungsvorrichtung*, 1. dad. gek., daß die Wandung des Niederschlagraumes mit einer Membran versehen ist, die den von außen her wirkenden Antrieb der Erschütterungsvorr. ins Innere des Niederschlagraumes an die Elektroden weiterleitet. — 2. dad. gek., daß die Membran auf der Innenseite das Erschütterungswerkzeug trägt. (D. R. P. 392046 Kl. 12e vom 24/5. 1923, ausg. 19/3. 1924.) KAUSCH.

International Precipitation Company, Los Angeles, Calif., übert. von: Arthur A. Schmidt, Los Angeles, *Elektrische Behandlung von Gasen*. (A. P. 1478798 vom 27/5. 1919, ausg. 25/12. 1923. — C. 1921. IV. 1202.) KAUSCH.

Count J. F. P. de la Ribouliere, Berlin, *Mischen von Gasen, Flüssigkeiten und Pulvern*. Man bringt innige Gemische von strömenden Gasen, Dämpfen oder Fl. mit fein verteilten, festen Stoffen hervor, indem man in ihren Weg tropfenförmige oder strahlenförmige Körper anordnet. (E. P. 208686 vom 26/3. 1923, Auszug veröff. 13/2. 1924. Prior. 19/12. 1922.) KAUSCH.

Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Leverkusen, *Abscheidung organischer Gase bzw. Dämpfe*. (Oe. P. 95238 vom 23/11. 1921, ausg. 10/12. 1923. D-Prior. 10/12. 1920, 10/1. u. 28/2. 1921. — Zus. zu Oe. P. 87633; C. 1922. IV. 696. — C. 1923. IV. 570.) KAUSCH.

Hugo Spiel, Wien, *Durchführung elektrochemischer Gasreaktionen*. Man führt eine Absorptionsfl. in Form dünner Strahlen eines feinen Sprühregens oder eines dünnen Flüssigkeitsschleiers zwischen zwei einander gegenübergestellten gleichbleibend geschalteten Flächenelektroden durch den Entladungsraum. (Oe. P. 95303 vom 4/12. 1920, ausg. 27/12. 1923.) KAUSCH.

Sprengluft-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Transportgefäß für verflüssigte Gase*, dad. gek., daß das Vakuumgefäß nur an seinem Halsende in dem Schutzgefäß federnd aufgehängt u. der obere Kugelteil des Vakuumgefäßes dicht am Halse nach oben federnd abgestützt ist. (D. R. P. 392048 Kl. 17g vom 30/7. 1922, ausg. 19/3. 1924.) KAUSCH.

Walter Lachmann, Dresden, Verwendung verflüssigter Gase. Man verwendet hierzu ein Hilfsgefäß für verflüssigtes Gas, das aus einer Glocke, einem Gasaufnahmegefäß, einem schlechten Leiter von Hitze in diese Glocke u. einem zwischen die Glocke u. den Aufnahmebehälter zwischengelagerten Körper besteht, wobei der letztere so ausgestaltet ist, daß er eine rasche Fortpflanzung von Druck in dem Raum zwischen dem Aufnahmebehälter u. der Glocke gestattet. (A. P. 1478479 vom 3/1. 1921, ausg. 25/12. 1923.) KAUSCH.

Traugott Hoffmann, Brunsbaupten, Mecklbg., Trocknungsanlage zur Gewinnung von Stoffen oder festen Bestandteilen, die in Flüssigkeiten gelöst oder verteilt sind, wie Milch, Blut, Leim, Dextrin o. dgl. u. mittels Düsen in Trockenkammern zerstäubt werden, dad. gek., daß die Spritzöffnung der Düse durch einen querliegenden geradlinigen Kanal gespeist wird, dessen Enden in den Druckraum für das Zerstäubergut münden. (D. R. P. 391819 Kl. 12a vom 7/4. 1921, ausg. 11/3. 1924.) KAUSCH.

Aktieselskapet De norske Saltverker, Bergen, Norwegen, Bildung von körnigen Ausscheidungen aus Lösungen. (D. R. P. 390933 Kl. 12a vom 4/10. 1921, ausg. 25/2. 1924. N. Prior. 9/11. 1920. — C. 1923. II. 169.) KAUSCH.

Josef Crosfield & Sons Limited, England, Trennung und Wiedergewinnung von mit Gasen gemischten Dämpfen. (F. P. 585006 vom 11/4. 1923, ausg. 17/1. 1924. — C. 1923 IV. 446.) KAUSCH.

Bregeat Corporation of America, Wilmington, Delaware, V. St. A., übert. von: Jean Henry Brégeat, Paris, Frankreich, Wiedergewinnung von Äther und Alkohol aus diese enthaltenden Gasgemischen. Man leitet das Gasgemisch in eine wss. konz. Lsg. einer arom. oder aliph. Sulfosäure, insbesondere Benzolsulfosäure, die auch freie H_2SO_4 enthalten kann. Hierbei werden der A. u. Ä. absorbiert, u. zwar der erstere als *Sulfonsäureester* chem. gebunden, während der Ä. beim Erhitzen der Fl. dampfförmig angetrieben wird u. durch Kondensation in fl. Form gewonnen werden kann. (A. P. 1455707 vom 27/8. 1921, ausg. 15/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Harry Schmidt, Köln a. Rh., Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel bei der Herstellung von Kautschuk-, Celluloid- o. dgl. Erzeugnissen. (Oe. P. 95167 vom 24/6. 1920, ausg. 10/12. 1923. D. Prior. 7/8. 1915. — C. 1922. IV. 1005.) KA.

Otto Spengler, Friedberg, Hessen, Verfahren und Vorrichtung zum Verdampfen von Flüssigkeiten mittels Dampf, dad. gek., daß innerhalb eines verhältnismäßig engen von den beiden Wänden eines doppelwandigen kegelförmigen Gehäuses eingeschlossenen Raumes der Dampf, auf den in Kegelmantelform sich ausbreitenden Flüssigkeitsschleier unter erhöhtem Druck derart zur Einw. gebracht wird, daß der sich ebenfalls in Kegelmantelform parallel zur Fl. ausbreitende Druck den Flüssigkeitsschleier entweder auf der der inneren oder äußeren Wand des Hohlmantelraumes zugekehrten Seite umgibt. — Weitere 5 Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 391744 Kl. 12a vom 7/12. 1920, ausg. 11/3. 1924.) KAUSCH.

François Duvieusart, Chile, Verdampfen von Flüssigkeiten, insbesondere Salzlösungen. Das Verdampfen der Fl. erfolgt allmählich durch Verdichtung in einer entgegengesetzt zirkulierenden Lsg. (F. P. 564790 vom 5/12. 1922, ausg. 10/1. 1924. Belg. Prior. 5/12. 1921 und 21/3. 1922.) KAUSCH.

Aktiengesellschaft Kummeler & Matter, Aarau, Schweiz, Abscheidung von Salzen durch Eindampfen ihrer Lösungen in geschlossenen Verdampfungsgefäßen. (Oe. P. 95172 vom 18/4. 1922, ausg. 10/12. 1923. D. Prior. 19/4. 1921. — C. 1923. IV. 446.) KAUSCH.

People of the United States, übert. von: D. Gibbs, San Francisco, Calif., Sublimierapparat. Der Kondensierapp. weist Vorr. zur Einführung der zu ver-

dichtenden Dämpfe in einem Behälter auf, in dem Netze zwischen der Einführungs-
vorr. u. der Abführungseinrichtung für die Dämpfe vorgesehen sind. Ferner sind
die Netze bestreichende Bürsten angeordnet u. Vorr. angebracht, um die ver-
dichteten Anteile zu sammeln. (A. P. 1484260 vom 24/1. 1919, ausg. 19/2.
1924.) KAUSCH.

Carleton Ellis, Montclair, N. J., *Katalysator*. Man mischt äquivalente Lsgg.
von NiSO₄ u. einem l. Formiat, das mit dem Sulfat reagiert, verdampft die
Mischung u. erhitzt das getrocknete Prod. auf 240°. (A. P. 1482740 vom 27/5.
1918, ausg. 5/2. 1924.) KAUSCH.

W. A. Patrick, Washington, *Katalysatoren*. Ein hartes poröses Gel (Kiesel-
säuregel), das so porös ist, daß es bei 30° im Gleichgewichtszustande mit Wasser-
dampf bei 20 mm Partialdruck 21% W. enthält, wird mindestens zum Teil ge-
trocknet, mit einer Lsg. einer Verb., die einen Katalysator ergibt (Ammonium-
chloroplatinat oder Ferriacetat), behandelt u. dann auf 360° erhitzt. (E. P. 208656
vom 17/1. 1923, ausg. 17/1. 1924.) KAUSCH.

III. Elektrotechnik.

Ozonair Limited, England, *Ozonisator*. Der Ozonisator besitzt Elektroden,
die oben u. unten mit Entfernungsstücken versehen sind, die gleichzeitig zum An-
einanderreihen der verschiedenen Elektroden dienen. (F. P. 565276 vom 20/4.
1923, ausg. 23/1. 1924.) KAUSCH.

Elektro-Osmose Aktiengesellschaft (Graf Schwerin Gesellschaft), Frank-
furt a. M., übert. von: Botho Schwerin, Frankfurt a. M., *Kolloide und Ionen*.
(Can. P. 233735 vom 1/4. 1915, ausg. 21/8. 1923. — C. 1917. I. 290.) KAUSCH.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, übert. von: Karl Ochs, Berlin-Charlottenburg,
Alkalichloridelektrolyse. (Can. P. 233755 vom 3/8. 1915, ausg. 21/8. 1923. —
C. 1915. II. 730.) KAUSCH.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, übert. von: Karl Ochs, Berlin-Charlottenburg,
Alkalihalogenidelektrolyse. (Can. P. 233756 vom 3/8. 1915, ausg. 21/8. 1923. —
C. 1915. II. 677.) KAUSCH.

Robert Woolridge Reynolds, Darlinghurst, Austral., *Herstellung von elek-
trischen Heizwiderständen aus einer Mischung von Graphit und Wasserglas*, dad.
gek., daß aus dem Wasserglas durch ein Al-, Fe- oder Zn-Salz oder durch Erd-
alkalisalze ein Silicatnd. gebildet wird, der dann gewaschen wird, worauf dem
reinen Nd. der Graphit zusammen mit etwas Wasserglas zugesetzt wird, wodurch
man eine mit Pinseln aufstreichbare Paste erhält. — Die Widerstände zerbröckeln
nicht u. sind äußerst haltbar. (D. R. P. 390400 Kl. 21h vom 4/3. 1921, ausg.
20/2. 1924.) KÜHLING.

André Albert Samuel, Paris (Frankreich), *Elektrisch- und wärmeisolierende
Masse*. (Schwz. P. 102985 vom 1/7. 1922, ausg. 2/1. 1924. F. Prior. 1/8. 1921. —
C. 1923. IV. 574.) SCHOTTLÄNDER.

Imre Szarvasy, Budapest, *Kohlelektroden*. (Can. P. 233714 vom 29/3. 1921,
ausg. 21/8. 1923. — C. 1923. IV. 574.) KÜHLING.

A. Heil, Fränkisch Crumbach, Odenwald, *Sammlerelektroden*. (E. P. 209749
u. 209750 vom 10/1. 1924, Auszug veröff. 12/3. 1924. Prior. 10/1. 1923. —
C. 1924. I. 1082.) KÜHLING.

Mayer Lévy, Frankreich, *Elektroden für Trockenelemente*. Die Elektroden
bestehen aus einer inneren bezw. oberen Schicht eines Leiters u. einer äußeren
bezw. unteren Schicht, welche aus einem festen Depolarisator u. Anteilen des
Elektrolyten besteht. Zwecks Formung werden die Bestandteile der letzteren
Schicht mit W. oder einem anderen Bindemittel vermischt u. einem mäßigen Druck
ausgesetzt. Dann wird die leitende Schicht ein- bezw. überlagert, u. es werden

die Schichten durch verstärkten Druck vereinigt. Als Depolarisationsschicht dient z. B. eine Mischung von MnO_2 , Graphit u. NH_4Cl , die Leitschicht besteht z. B. aus gepulvertem Graphit oder Kohle. (F. P. 564328 vom 26/3. 1923, ausg. 27/12. 1923.) KÜHLING.

Joseph Lehner, Weissenburg i. B., *Trockenelement*, bei dem die Zinkelektrode erst bei Inbetriebnahme des Elementes in den mit der Depolarisationselektrode u. dem Elektrolyten versehenen Behälter eingesetzt wird, 1. dad. gek., daß die Zinkelektrode vor Ingebrauchnahme des Elementes auf der Außenseite des isolierenden Behälters angebracht ist. — 2. dad. gek., daß diese Elektrode die Form einer längsgeschlitzten Hülse hat, die sich federnd auf die Außenseite des isolierenden Behälters aufklemt. — 3. Trockenbatterie unter Verwendung der Elemente gemäß Anspruch 1. u. 2., dad. gek., daß die auf der Außenseite der Behälter angebrachten Zinkzylinder durch eine flexible Verb. mit den jeweils zugehörigen Depolarisationselektroden des nächsten Elementes fest verbunden sind. — Beim Einsetzen der Zinkelektroden in die Elemente wird sofort die leitende Verb. hergestellt. (D. R. P. 391151 Kl. 21b vom 4/2. 1922, ausg. 5/3. 1924.) KÜHLING.

Wilhelm Hammer, Freiburg, Baden, *Nasses galvanisches Element*, besonders für Hochspannungsbatterien, 1. dad. gek., daß die Stromab- u. -zuführungsleitungen der beiden Elektroden oben u. unten aus dem Element flüssigkeitsdicht herausgeführt sind. — 2. dad. gek., daß die Verbindungsstellen der Ab- u. Zuleitungen beider Elektroden in die zu ihrer Befestigung dienende Kitt- oder Gußmasse eingebettet sind. — 3. dad. gek., daß der untere Teil des Elektrolytgefäßes halsartig eingesogen ist. — Das Element zeichnet sich durch einfache Bauart u. große Lebensdauer aus. (D. R. P. 391152 Kl. 21b vom 22/9. 1922, ausg. 29/2. 1924.) KÜ.

Schniter-Adams Chemical Co., übert. von: R. Schuster, Rivoli, V. St. A., *Galvanisches Element*. Eine Kohlelektrode taucht in eine mit H_2SO_4 versetzte wss. Lsg. von $Na_2Cr_2O_7$, eine Zinkelektrode in eine wss. Lsg. von K_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2SO_4 oder Mischungen von K_2SO_4 mit Na_2SO_4 oder $MgSO_4$. Die Lsgg. können mittels Natron- oder Kaliwasserglas gelatiniert werden. (E. P. 209431 vom 7/1. 1924, Auszug veröff. 5/3. 1924. Prior. 6/1. 1923.) KÜHLING.

Electrol Manufacturing Company, Rhode Island, übert. von: Horace M. Williams, Providence, R. J., *Sammler*. Die üblichen Bleiplattenelektroden sind von einer Lage kolloider SiO_2 umhüllt, welche „in situ“ erzeugt ist und den aus verd. H_2SO_4 u. einer geringen Menge Methylsalicylat bestehenden Elektrolyten in Suspension enthält. (A. P. 1479848 vom 15/10. 1919, ausg. 8/1. 1924.) KÜH.

T. C. Cameron, Castlemaine, Australien, *Sammler*. Die Gitter des Sammlers werden aus Sb, oder einer aus Sb u. Pb bzw. Sb n. Al bzw. Sb, Al u. Pb bestehenden Legierung hergestellt. Die positiven Elektroden werden mit einer aus SbO_2 u. verd. H_2SO_4 , die negativen mit einer aus gepulvertem metall. Sb u. verd. H_2SO_4 bestehenden Paste gefüllt, die Elektroden dann getrocknet u. stark erhitzt. Der Elektrolyt besteht aus verd. H_2SO_4 . (E. P. 209341 vom 23/3. 1923, ausg. 31/1. 1924.) KÜHLING.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Erhaltung von Trockenelementen während des Lagerns*. Die Wirksamkeit der Trockenelemente vermindert sich bekanntlich auch bei Nichtgebrauch u. zwar bei höheren Temp. u. in feuchter Umgebung stärker als in k., wasserdampf-freien Räumen. Die Elemente werden deshalb gemäß der Erfindung in Behältern aufbewahrt, welche mittelbar oder unmittelbar auf niedere Temp. zweckmäßig 0° bis -5° gekühlt u. gegebenenfalls mit Trockenmitteln ausgestattet sind. Die Kühlung erfolgt durch Einsetzen in ein Kühlgefäß oder mittels Kühlmittel, welche durch Röhren geleitet werden, die den Behälter durchsetzen. Der leere Raum des Behälters ist mit einem geeigneten Gas, einer niedrig siedenden, die Elektrizität

nicht leitenden Fl. oder einer festen M. von niedrigem F. gefüllt. (F. P. 564443 vom 28/3. 1923, ausg. 29/12. 1923.) KÜHLING.

Otto Pressler, Leipzig, *Herstellung von Röntgenröhrenantikathoden* mit in Cu oder anderen wärmeableitenden Metallen eingebettetem Wolframspiegel unter Zwischenschaltung einer Schicht aus einem Metall der Nickelgruppe oder einer Legierung dieser Metalle, welche einen ähnlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten wie Wolfram besitzen, dad. gek., daß das Aufbringen des betreffenden Metalles auf Wolfram durch Einbetten des Wolframs nebst aufzubringendem Metall in Quarz oder andere hochschmelzende, wärmeisolierende Stoffe in reduzierender Flamme geschieht. — Zweckmäßig werden die Wolframklötze mit weiteren Mänteln aus geschmolzenem Metall mit allmählich abgestuften, dem Ausdehnungskoeffizienten des Antikathodenkörpermetalls sich nähernden Ausdehnungskoeffizienten umgeben. (D. R. P. 390810 Kl. 21g vom 30/10. 1921, ausg. 23/2. 1924.) MAI.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Fritz Eckert, *Über die physikalischen Eigenschaften der Gläser*. Vf. beleuchtet den Stand der Glasforschung. Durchgenommen wird: Die Gläser u. ihre opt. Konstanten; Dispersion; Absorption der „farblosen“ Gläser; Absorption der Farbgläser; Wrkg. der absorbierten Energie; die Brechung in Abhängigkeit von Zus., Druck u. Temp.; Reflexion u. ellipt. Polarisation; Elektro- u. Magneto-Optik; elektr. u. magnet. Eigenschaften. D. u. Wärmeausdehnung; Wärme- u. molekulare Eigenschaften; Verh. des Glases bei höherer Temp. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 20. 93—275. Sendlinger Opt. Glaswerke.) ULMANN.

Hans Kühl, *Begriffserklärung für Zement*. Im Gegensatz zu der weiter gehenden Umgrenzung des Begriffes „Zement“ von seiten HAEGERMANN'S (S. 1851) versteht Vf. unter Zementen solche Mörtelstoffe, die unter W. zu erhärten vermögen, der Einw. des W. dauernd widerstehen u. eine Festigkeit erreichen, die der der besten Baustoffe gleichkommt. (Zement 13. 57—58. Berlin-Lichterfelde.) WECKE.

J. H. Paterson, *Magnesiumoxychloridzement*. Verwendung, Herst., Eigenschaften u. Prüfung des Zementes. Er ist vielfach dem Portlandzement vorzuziehen, z. B. als Bodenbelag, Kesselverkleidungen usw.; Handelsname *Litosilo*, *Veitchii*, *Dexton*. Der wesentliche Bestandteil ist $MgCl_2, 3MgO, 10H_2O$, Füllstoffe sind Kies, Sand, Sägemehl, Korkmehl u. dgl. MgO wird durch Calcinieren von Magnesitgestein (der beste aus Euböa) bei 750—950° gewonnen, über 1000° wird er tot gebrannt (für feuerfeste Zwecke brauchbar). Zur Herst. des Zementes wird das MgO mit $MgCl_2$ -Lsg. (D. 1,17, höchstens 1,19) angerührt, bis er knetbar ist. Man nimmt 12½ Vol.-% MgO (für Bodenbelag z. B. 1 MgO + 3½ Sägemehl), der Rest ist $MgCl_2$ u. Füllmaterial. Überschüssiges MgO als Füllmaterial gibt weniger zugfesten Zement als z. B. Sand, die Festigkeit des Füllmaterials ist maßgebend für die Festigkeit des Zementes. Viel Feuchtigkeit erniedrigt die Haltbarkeit um 30%, u. mehr, es bildet sich mit der Zeit HCl , deshalb ist dem Zement Gelegenheit zum guten Austrocknen während des Abbindens zu geben. Auch sonst ist genaue Dosierung nötig, am haltbarsten sind Zemente mit nicht mehr als 4—5% an freiem MgO ; CaO ist schädlich. Wesentlich sind ferner Calciniertemp., Feinheit des Rohmaterials. Vf. beschreibt die Herst. der Probestücke; sie werden nach 48 Stdn. aus der Form genommen u. nach 7 u. 28 Tagen auf Zug- u. Bruchfestigkeit geprüft. Zugfestigkeit bis 970, Druckfestigkeit bis 1600 Pfund pro Quadratsoll. (Chemistry and Ind. 43. 215—18.) DANNEEL.

Leopold Jesser, *Die kaustische Magnesia als Mörtelstoff, ihre Herstellung und Prüfung*. Zur Herst. einer für Sorelzement geeigneten Magnesia aus kristallin. Magnesit muß die Verdichtungsgeschwindigkeit des bereits gar gebrannten Prod.

mit der Zers.-Geschwindigkeit des Magnesits in entsprechende Beziehung gebracht werden. Das geschieht durch Zerkleinerung des Brenngutes, Einhalten relativ niederer Temp. u. Anwend. von Wasserdampf als Katalysator. Die Raumänderungen bei der Erhärtung werden, bedingt: 1. durch die Reaktionsfähigkeit der Magnesia, 2. durch die Dampfdruckverhältnisse bei der Erhärtung des Mörtels. (Österr. Chem. Ztg. 27. 28—31. Wien-Radenthein.) JUNG.

Oskar Prager, *Wärmeisolierung und ihre Ausführung*. Vf. gibt nach Angabe der Anforderungen, die eine Isoliermasse erfüllen muß, ein Verf. zur Herst. eines geeigneten Prod. an. Die Grundmasse entsteht durch Vermischen von 40 Teilen Lehm, 40 Teilen Kieselgur, 10 Teilen Eisenmennige u. 10 Teilen Asbestfasern mit einer Lsg. von 15 Teilen Melasse, 25 Teilen Wasserglas (38—40° Bé.) in 60 Teilen W. Auf das zu isolierende Objekt wird eine 6—10 mm dicke Schicht aufgetragen. Nach dem Trocknen wird mit einer zweiten M. bestrichen, die aus 20 Teilen Lehm, 70—75 Teilen Kieselgur, 5—10 Teilen Asbestfasern u. einer 3—5%_{ig} Leimlsg. u. 10 Teilen Wasserglas entsteht. Das Auftragen wird nach jeweiligem Trocknen wiederholt, bis der Belag 2 $\frac{1}{2}$ —4 cm stark ist. Es folgt ein Aufkleben von Glanzstoff mittels Dextrinlsg. bzw. für Rohrleitungen im Freien ein Umhüllen mit Dachpapp. Zum Schluß wird Firnis bzw. Asphaltlack aufgetragen. Vf. bespricht weiter das Belegen von Vertiefungen sowie Isolierungen mit Stroh- u. Isolierschnüren, die meist mit Hilfe von Ton u. Lehm ausgeführt werden. (Seifensieder-Ztg. 51. 157—58.) K. LINDNER.

Hans Hecht, *Prüfmaschine zur Bestimmung des Erweichungsverhaltens unter Belastung bei hohen Temperaturen*. (Tonind.-Ztg. 48. 109—10. — C. 1924. I. 1853.) WECKE.

Chemische Werke vormals Auergesellschaft m. b. H., Komm.-Ges., und Max Volmer, Berlin, *Herstellung von Kupferspiegeln auf Glas* u. anderen nicht metall. Stoffen durch Niederschlagung des Cu aus Lsgg. von organ. Kupfer-Alkali komplexsalzen mit Hilfe von Reduktionsmitteln, dad. gek., daß den Kupferlsgg., welche das Cu in Form von organ. Alkalikomplexsalzen enthalten, noch besondere Alkalisalmengen, u. zwar mindestens soviel Äquivalente zugesetzt werden, wie in der frischen Kupferlsg. Alkaliäquivalente in Salzform vorhanden sind. — Die Spiegel blättern von der Unterlage nicht ab. (D. R. P. 390145 Kl. 32b vom 3/6. 1920, ausg. 14/2. 1924.) KÜHLING.

Naamlooze Vennootschap Glasfabriek „Leerdam“ vorm. Jeekel, Mijnsen & Co., Leerdam, und **Cornelis Johannes van Nieuwenburg**, Delft., *Herstellung von hitzebeständigem Glas*. Man verwendet als Grundstoffe außer den üblichen Materialien hauptsächlich Li-Al-Silicate, die sich durch einen hohen Gehalt an Al₂O₃ auszeichnen u. deren Li-Gehalt vorzugsweise 4—5% beträgt. (Holl. P. 10028 vom 15/1. 1921, ausg. 15/12. 1923.) OELKER.

Max Claasz, München, *Herstellung von porzellanartigen Massen* aus gebranntem Gips, dad. gek., daß gebrannter Gips mit MgSO₄ oder Mg(HSO₃)₂ vermischt, mit W. angerührt u. geformt wird, worauf man ihn erhärten läßt. — Die ohne Erhitzung hergestellten MM. besitzen eine Härte, welche der Härte von Gipsm. weit überlegen ist. (D. R. P. 391125 Kl. 80b vom 25/7. 1922, ausg. 28/2. 1924.) KÜ.

Elektro-Osmose Aktiengesellschaft (Graf Schwerin Gesellschaft), Frankfurt a. M., übert. von: **Botho Schwerin**, Frankfurt a. M., *Behandeln von Ton und Kaolin durch Schlämmen*. (Can. P. 238737 vom 6/8. 1915, ausg. 21/8. 1923. — C. 1918. I. 1104.) KAUSCH.

Hauberg, Podsznek & Co., Stettin, *Brennen von Portlandsement u. dgl. im Drehofen* nach Patent 388283, dad. gek., daß ein Teil des Brennstoffes dem Brenngut in an sich bekannter Weise zugemischt wird. — Es wird eine äußerst günstige

Wärmeübertragung auf das Brenngut erzielt. (D. R. P. 390480 Kl. 80c vom 31/3. 1921, ausg. 19/2. 1924. Zus. zu D. R. P. 388283; C. 1924. I. 1582.) KÜHLING.

Carl Schneider, Ribnitz, Meckl., und **John Bookman**, Göteborg, Schweden, *Drehrohrofen zum Brennen von Zement o. dgl. mit seitlich dem Ofen anliegenden Kühlern*, dad. gek., daß die Überleitungskanäle, die das Brenngut aus dem mittleren Brennraum in die Kühler überleiten, an der Stelle liegen, wo der Brennraum die höchste Temp. hat. — Durch das schnelle Abkühlen wird ohne besondere Kühltrommel das Zerrieseln des glühenden Klinkers vermieden. (D. R. P. 390543 Kl. 80c vom 25/3. 1922, ausg. 26/2. 1924.) MAI.

Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-Act.-Ges., Köln, *Herstellung von Zement unter Verwendung von Brennstoffaschen*, dad. gek., daß die Asche in fein verteiltem Zustande u. von den unverbrannten Teilen befreit mit den erforderlichen Zuschlägen zu der zu sinternden Rohm. verarbeitet wird. — Die Befreiung der Braunkohlenaschen, die für das Verf. besonders geeignet sind, da sie meist schon in äußerst feiner Form anfallen, von den unverbrannten Teilen, erfolgt durch Ausblasen oder auf nassem Wege. (D. R. P. 391296 Kl. 80b vom 22/8. 1920, ausg. 1/3. 1924.) KÜHLING.

Patentaktiebolaget Jungners Kalk-Cement, Stockholm (Erfinder: **O. Baeckström**), *Zement*. Eine Mischung von Kalkstein oder einem anderen CaO enthaltenden Stoff u. einer alkalihaltigen M., wie Lehm, Feldspat u. dgl. wird mit einer Verb., welche ein negatives Radikal in einer Menge enthält, die dem in der Mischung vorhandenen Alkali äquivalent ist u. mit diesem ein bei hoher Temp. flüchtiges Salz bildet, sowie mit feingepulverter Kohle gemengt, bei Luftzufuhr erst bis zum Verbrennen der Kohle erhitzt u. dann stärker geblüht. (Schwed. P. 54658 vom 5/3. 1921, ausg. 25/7. 1923.) KÜHLING.

Rudolf Schmidt, Berlin-Wilmersdorf, *Färbmittel zum Schiefergrau färben von Kunststeinfabrikaten*, insbesondere von Zementdachsteinen, gek. durch die Verwendung von fein gepulvertem natürlichem Schiefer. — Es wird der fettleuchtende Farbton des echten Schiefergraus hervorgerufen. (D. R. P. 390264 Kl. 80b vom 7/5. 1922, ausg. 15/2. 1924.) KÜHLING.

Gustav Schlösser, Köpenick b. Berlin, *Herstellung von Kunst- und Werksteinen aus geschmolzener Schlacke*, 1. dad. gek., daß die fl. Schlacke in aus gegossener Schlacke hergestellte Formen gegossen wird. — 2. dad. gek., daß die Formwandungen mit einem schwer schmelzbaren Überzug versehen werden. — 3. dad. gek., daß die Formgebung der fl. Schlacke in Formen erfolgt, die teils aus geschmolzener Schlacke u. teils aus ungeschmolzenem Stoff bestehen. — Infolge der Dichtigkeit u. geringen Wärmeleitfähigkeit der Schlackenform erfolgt die Abkühlung der Schmelze ganz gleichmäßig u. das Steingefüge der Erzeugnisse ist bedeutend besser als bei Verwendung anderer Formen. (D. R. P. 390265 Kl. 80b vom 4/5. 1922, ausg. 15/2. 1924.) KÜHLING.

Paul Anft, Thal-Itter, Bez. Kassel, *Herstellung einer Masse für Steinholz*, 1. dad. gek., daß ein Teil der zu benutzenden organ. Stoffe in mit KNO_3 versetzter Kalkmilch u. ein anderer Teil in mit K_2CO_3 versetzter Zementmilch längere Zeit eingeweicht, getrocknet, gemischt u. mit Zement — bis zu $\frac{1}{6}$ der übrigen M. hinab — als Bindemittel angerührt wird. — 2. dad. gek., daß $\frac{3}{8}$ der zur Verwendung kommenden Holzmehlmenge 24 Stdn. in mit 20 g KNO_3 auf 1 l versetzter Kalkmilch u. $\frac{1}{8}$ der Holzmehlmenge 12 Stdn. in mit 15 g K_2CO_3 auf 1 l vermischter Zementmilch eingeweicht u. getrocknet wird. — Die Erzeugnisse sind nicht hygroskop., wasserabweisend u. völlig wetterbeständig. (D. R. P. 390433 Kl. 80b vom 28/3. 1922, ausg. 19/2. 1924.) KÜHLING.

George Thomas Oliver, London, *Belagmasse für Wände u. dgl.* (Can. P. 233967 vom 30/11. 1922, ausg. 4/9. 1923. — C. 1923. II. 798.) KÜHLING.

Eugène Farnier, Frankreich, *Feuerfeste Massen*. Totgebranntes MgO, geglühter Graphit u. geglühter Ton werden fein gepulvert u. unter Zusatz von etwas W. innig vermahlen. Die M. wird dann zu Haufen geschichtet, mit einem Plan bedeckt u. bleibt mehrere Tage sich selbst überlassen, wobei der größte Teil der anhaftenden Feuchtigkeit verdunstet. Die Erzeugnisse dienen vorzugsweise zum Auskleiden metallurg. Öfen. In diesen werden sie zunächst der langsam gesteigerten Hitze eines Holzfeuers ausgesetzt, unter deren Einw. der Rest des W. ausgetrieben wird. (F. P. 564548 vom 5/7. 1922, ausg. 4/1. 1924.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Marcel Steffes, *Betriebsversuche an einer Hochofengas-Naßreinigungsanlage*. An zahlreichen Diagrammen zeigt Vf. die wirtschaftlichsten Betriebsverhältnisse für Hordenwäscher (statische) u. Vorreinigungs- bzw. Nachreinigungsventilatoren (dynamische Reiniger). Erstere, die gleichzeitig trocknen, ergeben die wirtschaftlichste Trocknung, wenn die Austrittstemp. des Gases 3–5° höher als die Eintrittstemp. des Kühlwassers ist, dessen Austrittstemp. wiederum 4° unter dem Taupunkt des Gases bleiben sollte (günstigster Wasserverbrauch). Erzielt wurden 50–60% Staubabscheidung bei 4,3–5 kg W./cbm Gas. Dynamische Vor- u. Nachreiniger ergaben bei 2,0–1,6 u. 2,5 kg W./cbm einen Reinigungsgrad von 0,3 bzw. 0,02 bis 0,03 g/cbm u. ein Zentrifugalwascher von THEISSEN bei 0,9 kg W./cbm 0,02 g Reinigungsgrad; der stündliche Durchsatz schwankte zwischen 40000–60000 cbm Gas. (Stahl u. Eisen 44. 92–96. Esch [Luxemburg].) RASZFELD.

H. Stamm, *Die Herstellung von Grauguß und synthetischem Roheisen im Elektroofen*. (Vgl. S. 1707) Fortsetzung der Übersicht (Metallbörse 14. 417. 465. 513.) Fr.

Hugh O'Neill, *Härteprüfungen an Aluminiumkristallen*. Best. der Härte von Al-Einkristallen auf den Flächen (011), (111) u. (001), sowie kaltgewalzt u. geglüht: Korngröße $\frac{1}{10}$ qmm. Die Härte der geglühten Probe liegt zwischen denen der Einkristalle, wo Fläche (011) am härtesten, (001) am weichsten ist. Bei Erhöhung der Last nimmt die Härte jedoch um so schwächer zu, je größer sie ist, so daß alle 4 Proben bei Eindruckdurchmesser = Kugeldurchmesser (= 1 mm, Belastungsdauer 2 Min.) der gleichen Härte zustreben. Form des Eindrucks: Auf (011) elliptisch, auf (111) fast rund, bisweilen mit 3 kleinen Erhöhungen am Rand, auf (100) viereckig mit abgerundeten Ecken, in kaltgewaltem Zustande elliptisch, wobei die große Achse || Walzrichtung ist. (Journ. Inst. Metals 30. 299–305. 1923.) SACHS.

Albert M. Portevin und **Pierre Chevenard**, *Eine dilatometrische Studie der Veränderungen und Wärmebehandlung von Aluminiumleichtlegierungen*. Unters. der Dilatation von kupferfreiem Duralumin mittels eines Differentialdilatometers. Gefunden werden bei der Unters. bis zu jeder Temp. zwei sich überlagernde Effekte: Eine Kontraktion bei zunehmender Temp., zurückgeführt auf die mit der Temp. wachsende Löslichkeit von Mg₂Si u. eine Ausdehnung bei Abkühlung infolge der teilweisen Wiederausscheidung von Mg₂Si. Über 500° wird die Kontraktion schnell stärker. Der Einfluß der Wärmebehandlung liegt in der Verzögerung oder Beschleunigung des einen dieser beiden Vorgänge, aus deren Zusammenwirkung der endgültige Härtungseffekt resultiert. Bei gewöhnlicher Temp. nimmt die Ausdehnung mit der Zeit etwa nach einem logarithm. Gesetz zu u. geht vollkommen der Härtesteigerung parallel. — Temperatursteigerung zwischen 20° u. 100° beschleunigt die Kontraktion. — Die Empfindlichkeit des Meßverf. wird dadurch erreicht, daß die Dilatation des Duralumins gegenüber der eines reinen Al-Stabes gemessen wird. (Journ. Inst. Metals 30. 329–47. 1923.) SACHS.

Marie L. V. Gayler, *Die Konstitution und Alterunghärtung der quaternären Legierungen von Aluminium, Kupfer, Magnesium und Magnesiumsilicid*. Fortsetzung

früherer Arbeiten des Vfs. über das *Duralumin*-problem (Journ. Inst. Metals. 26; 28. 213; 29. 507; C. 1923. IV. 1028. 1924. I. 703.). Best. des Mischkristallgebietes von *Al-Legierungen* mit Gehalten bis zu 6% Cu, 4% Mg u. 4% Mg₂Si bei 250° u. 400°. CuAl₂ u. Mg₂Si scheiden sich bei der Erhaltung aus. Bei einem Verhältnis Cu : Mg > 12 : 5 findet Nachhärtung bei Raumtemp., infolge der Ausscheidung von Mg₂Si statt. Bei einem Verhältnis Cu : Mg < 12 : 5 findet keine Nachhärtung statt. Die Nachhärtung zweier Legierungen mit 2–2,35% Mg, 0,3–0,5% Si u. 2% Cu bei Erwärmung auf 100–250° wird auf die verschiedene Löslichkeit von Cu bei der Abschreck- u. Raumtemp. zurückgeführt. Der Härtungseffekt bei Raumtemp. beruht auf Ausscheidung von Mg₂Si. Weitere Anwesenheit von Mg u. Cu ist wichtig, weil beide Stoffe die Löslichkeit von Mg₂Si verringern. Bei Erwärmung koagulieren die fein verteilten Mg₂Si-Partikel, u. dadurch tritt bei 200° eine Erweichung ein, dann scheidet sich jedoch CuAl₂ aus u. ruft bei 250° wieder Härtung hervor. (Journ. Inst. Metals 30. 139–66. 1923.) SACHS.

G. L. Bailey, *Gießtemperaturbedingungen und die Eigenschaften von Phosphorbronz*. Vf. untersucht den Einfluß von Gießtemp. auf die Festigkeitseigenschaften, die D. u. das Gefüge von *Phosphorbronz* mit ca. 10% Sn u. 0,15–0,5% P. Sandguß gibt gröberes Korn. Barren mit guten Festigkeitseigenschaften haben hohe D., u. das Eutektoid ist in Inseln verteilt. Güsse bei hohen Temp. weisen jedoch geringe D., bei niedrigen Temp. häufig eine netzartige Verteilung des Eutektoids auf. Dieses kann durch Glühen bei 600°, 30 Min. in Inseln zusammengenäht werden. (Journ. Inst. Metals 30. 401–5. 1923.) SACHS.

A. H. Munday, *Einige Gießereiprobleme*. (Metal Ind. [New York] 22. 104 bis 107. — C. 1924. I. 1262.) BEHRE.

F. Sauerwald, *Die Herstellung synthetischer Metallkörper durch Druck oder Sinterung*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 29. 79; C. 1923. III. 607.) Vf. berichtet über weitere Unters. über die inneren Vorgänge bei Herst. von Preßkörpern aus kleinen Metallteilchen u. über die Einflüsse der nachherigen Glühbehandlung. Das Glühen ist in neutraler oder reduzierender Atmosphäre vorzunehmen u. die Temp. möglichst gleichmäßig zu halten, um Oxydation u. Verziehen des Stückes zu vermeiden. Die Vereinigung des Preß- u. Glühvorganges dürfte wegen konstruktiver Schwierigkeiten nicht ganz einfach sein. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 41–47. Breslau.) ULMANN.

—, *Normenblätter für gasgeschweißte Stäbe*. (Foundry 52. Beilage Nr. 515. 516. 1924.) FRANCKENSTEIN.

J. R. Boer, *Chemisches vom Schweißprozeß. Theorie und Praxis beim Behandeln von Eisen und nicht eisenhaltigen Materialien*. Vf. bespricht die Rolle der Oxyde von Fe, Ni, Cu, Al u. Zn bei der Bearbeitung der Metalle sowie die Einww., die bei Ggw. von CO, S, P u. Si entstehen. Weiter werden die Chemie u. die Temp. der C₂H₂-O₂-Flamme, die Wrkg. der reduzierenden Mittel wie C, Al, Ti beim Schweißprozeß, die B. von Schmelzen u. Schlacken durch verschiedene Zusätze u. schließlich das Schweißen von Gußeisen, Stahl, Cu, Bronze usw. erörtert. (Chem. Trade Journ. 74. 189–91.) K. LINDNER.

T. B. Crow, *Einige Eigenschaften weich gelöter Lötstellen*. Vf. beschreibt Lötverss. (Lot 63% Sn u. 37% Pb, F. 183,3°; Flußmittel ZnCl₂) an Kupferstäben, in einem Spezialofen, um den Einfluß der Dicke der Lötspalte, der Natur des zu lötenen Metalles u. seiner Oberflächenbeschaffenheit u. besonderer Arbeitsweisen zu studieren. Je dünner die Lötspalte, desto haltbarer ist die Lötstelle, stets bleibt die Zugfestigkeit kleiner als die des Cu. Temp.-Optimum ist 260–270°, über 415° wird die Lötstelle ganz schlecht. Das Flußmittel wirkt nur als Reinigungsmittel für die Oberfläche, sorgfältige Reinigung der Lötflächen macht es entbehrlich. — Wiedergabe u. Besprechung von Mikrophotographien: Zwischen 240 u.

290° diffundiert Sn in das Cu, Pb bleibt im Spalt zurück; über 325° taucht eine bläuliche Cu-Zn-Legierung auf, mit ihrem Erscheinen nimmt die Zugfestigkeit der Lötstelle ab. Bei 400 u. darüber diffundiert auch das Cu in das Lötmetall, wo es sich beim Erkalten nadelförmig ausscheidet u. die Festigkeit herabsetzt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 65—68. Birmingham, Univ.) DANNEEL.

Minerals Separation Ltd, London, *Abscheidung von metallhaltigen Teilchen aus einem Ersgemisch.* (D. R. P. 392121 Kl. 1a vom 28/11. 1920, ausg. 15/3. 1924. E. Priorr. 20/4. 1916 u. 13/9. 1917. — C. 1922. IV. 990.) OELKER.

Henry John Edmund Hamilton, North Broken Hill, Australien, *Aufbereitung sulfidischer und abgerösteter Erze.* (A. P. 1480439 vom 16/7. 1920, ausg. 8/1. 1924. — C. 1921. II. 171.) KÜHLING.

Elektro-Osmose Aktienges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin, *Schaumschwimmaufbereitung von ton- und carbonathaltigen Erzen.* (Oe. P. 94960 vom 28/3. 1919, ausg. 26/11. 1923. D. Prior. 29/7. 1918. — C. 1923. IV. 653.) OELKER.

Canadian General Electric Company, Limited, Toronto, übert. von **Aladar Pacz**, Cleveland, *Legierungen.* Eins oder mehrere der Bestandteile der herzustellenden Legierung werden mit einem Stoff versetzt, der sich dem Oxyd wenigstens eines der die Legierung zusammensetzenden Metalle gegenüber als Säure verhält, u. die Mischung wird dann dem Schmelzbade der übrigen metall. Bestandteile der Legierung zugefügt. Z. B. wird in geschmolzenen Stahl eine Mischung von W u. SiO₂ eingeführt. (Can. P. 232935 vom 25/1. 1922, ausg. 24/7. 1923.) KÜHLING.

Franz Juretzka und **Elektrothermische Metallgesellschaft m. b. H.**, Deutschland, *Gewinnung von Zink.* (F. P. 585140 vom 16/4. 1923, ausg. 19/1. 1924. D. Priorr. 22/4., 6/5. u. 2/8. 1922. — C. 1924. I. 830. 1267.) KÜHLING.

American Smelting and Refining Company, V. St. A., *Elektrolytische Reinigung von Zinn.* (F. P. 565038 vom 12/4. 1923, ausg. 17/1. 1924. — C. 1922. IV. 1056.) KÜHLING.

Maxwell George Platten, Salt Lake City, *Metallisches Blei aus Erzen.* Bleierze werden zwecks Herauslösens des vorhandenen Bleis mit einer Salzlsg. behandelt, die entstandene bleihaltige Lsg. über metall. Fe geleitet, wobei Pb als Metall ausgeschieden wird, die abgetrennte Lsg. zum Auslaugen weiterer Mengen Bleierz verwendet u. das auf dem Fe niedergeschlagene Pb durch Schmelzen von ersterem getrennt. (A. P. 1480110 vom 8/11. 1920, ausg. 8/1. 1924.) KÜHLING.

William E. Greenawalt, Denver, V. St. A., *Aufbereitung von Kupfererzen.* Die Erze werden mit einer sauren Eisenoxysalzlsg. ausgelaugt u. das gel. Cu mittels H₂S gefällt, welcher aus FeS u. H₂SO₄ entwickelt wird. Die bei der Entw. des H₂S entstandene FeSO₄-Lsg. wird mit der von CuS-Nd. abgetrennten Lsg. vereinigt, die Mischung elektrolyt. oxydiert u. die entstandene Eisenoxysalzlsg. zum Auslaugen weiteren Kupfererzes verwendet. (A. P. 1480059 vom 16/4. 1918, ausg. 8/1. 1924.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Gewinnung metallischen Mangans durch Elektrolyse der wäßrigen Lösungen von Mangansalzen*, dad. gek., daß die Elektrolyse bei Ggw. eines Ammoniumsalzes vorgenommen wird. — Es wird oxydfreies Mn in kompakten Blechen gewonnen. (D. R. P. 391594 Kl. 40c vom 18/5. 1921, ausg. 8/3. 1924.) KÜHLING.

May Crump Coddling, San Francisco, *Gewinnung von Quecksilber aus Erzen.* (Can. P. 233792 vom 28/11. 1921, ausg. 28/8. 1923. — C. 1922. II. 804. [A. PP. 1402741 u. 1402742].) KÜHLING.

Aktiebolaget Ferrolegeringar, Stockholm, übert. von: **Bo Michael Sture Kalling** u. **Sven Dagobert Daniell**, Trollhättan, *Kohlenstoff- und Siliciumarmes*

Mangan und Manganlegierungen. (A. P. 1480267 vom 1/2. 1922, ausg. 8/1. 1924. — C. 1923. IV. 455.) KÜHLING.

Aluminium Company of America, Pittsburgh, übert. von Robert S. Archer und Zay Jeffries, Cleveland, V. St. A., Aluminiumlegierungen. (Can. PP. 233849 u. 233850 vom 5/6. 1922, ausg. 28/8. 1923 u. 234151 vom 5/6. 1922, ausg. 11/9. 1923. — C. 1924. I. 377. [F. PP. 559602, 559603 u. 559604].) KÜHLING.

Henri Terrisse und Marcel Lévy, Genf, Säurebeständige Legierungen. (Can. P. 234358 vom 18/3. 1923, ausg. 18/9. 1923. — C. 1921. IV. 799.) KÜHLING.

M. Latour, Paris, Magnetisierbare Legierungen für Transformatoren u. dgl., bestehend aus Ni, Fe u. Mn mit z. B. 33—39% Gehalt an Ni u. 0,5—1% Gehalt an Mn. Die Legierungen werden, zweckmäßig im Vakuum, ausgeglüht. (E. P. 209683 vom 6/7. 1923, ausg. 7/2. 1924.) KÜHLING.

Aktiebolaget Ferrolegeringar, Stockholm, Legierungen. Zwecks Herst. von an C u. Si armen Legierungen des Cr oder Mn werden Erze dieser Metalle mittels Cr-Si- oder Mn-Si-Legierungen reduziert, welche mehr als 10% Si enthalten. Die Red. erfolgt durch Einführen der Si enthaltenden Legierungen in die geschmolzenen Erze. Die zur Red. dienenden Legierungen werden aus den Schlacken gewonnen, welche bei dieser Red. entfallen. Hierzu werden diese z. B. auf einem Bade von geschmolzenem Fe, mit Si-Legierungen des Fe, Al, Ca, Cr, Mn o. dgl. behandelt. (E. P. 209742 vom 9/1. 1924, Auszug veröff. 5/3. 1924. Prior. 11/1. 1923.) KÜ.

H. B. Padmore, S. H. Padmore und J. L. Padmore, Birmingham, Legierungen, bestehend aus 37,5% Au, 1,5—13% Ag, 32,4—42,4% Cu u. 12,1—23,6% Zn, wobei die Gesamtmenge des Ag u. Zn 20,1—30,1% betragen soll. Bevorzugt wird eine Mischung von 37,5% Au, 7,5% Ag, 37,4% Cu u. 17,6% Zn. Bei der Herst. wird zunächst das Cu u. Zn einerseits, das Au u. Ag andererseits zusammenschmolzen u. dann die Schmelzen vereinigt. (E. P. 209975 vom 22/2. 1923, ausg. 14/2. 1924.) KÜHLING.

General Motors Research Corporation, übert. von: H. M. Williams und A. L. Boegehold, Dayton, V. St. A., Porige Legierungen. Fein verteilte legierbare Metalle u. ein unter den Bedingungen der Herst. ganz oder teilweise flüchtiger Stoff werden, gegebenenfalls unter Zusatz fein verteilten Graphits gemischt, die Mischung unter hohem Druck zu der gewünschten Form gepreßt u. in einer nicht oxydierenden Atm. erhitzt. Z. B. werden 90 Teile Cu, 10 Teile Sn, 6 Teile Salicylsäure u. 53 Teile NH₄Cl verwendet. Statt den flüchtigen Stoff der Mischung vor dem Pressen zuzugeben, kann er auch während des Erhitzens in Dampfform zugeführt werden. Anstelle von Graphit können andere nicht metall. Stoffe wie Glimmer, Talkum o. dgl. verwendet werden. Die Erzeugnisse sollen vorzugsweise als selbstschmierende Lagermetalle benutzt werden. Zu diesem Zweck werden die Poren mit einem Schmiermittel gefüllt. (E. P. 210063 vom 7/1. 1924, Auszug veröff. 12/3. 1924. Prior. 19/1. 1923.) KÜHLING.

Toyokichiro Tashiro, Tokyo, Kohlen von Eisen und Stahl. (A. P. 1480230 vom 24/5. 1921, ausg. 8/1. 1924. — C. 1922. II. 198.) KÜHLING.

Walter Prosser Heskett, Castlecliff, Neuseeland, Metallpulver. (Can. P. 233908 vom 21/11. 1919, ausg. 28/8. 1923. — C. 1921. II. 1059.) KÜHLING.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Heinrich Trillich, Über die Farbmessung nach Ostwald. Das Arbeiten mit dem Chrometer von JANKE u. KUNKEL, Köln a. Rh. u. die dabei gemachten Erfahrungen werden beschrieben. (Farben-Ztg. 29. 509—10. München.) SÜVERN.

L. Vanino und E. Engert, Über Bergblau und Bremerblau. Vff. geben zwei Vorschriften zur Darst. eines rein blauen Kupferhydroxydes, Bremerblaus. (Chem.-Ztg. 48. 141. München.) JUNG.

Hans Wagner, Spritztechnik mit Wasserfarben. Die Eigenschaften der Farben, die an sie zu stellenden Anforderungen u. die Art des Aufspritzens werden besprochen. (Farben-Ztg. 29. 386—88. Stuttgart.) SÜVERN.

Paul W. Richter, Aus der Praxis der Farben- und Mineralmüllerei. Angaben über Aussehen der Mahlf lächen, Dimensionen der Steine, Furchenzahl, Abschrägen des Herzens der Steine, Tourenzahl u. Beschreibung einer einfachen Vorr., festzustellen, wie der Stand der Mühlsteine beim n. Betriebe, also vordem gewesen ist. (Farben-Ztg. 29. 442—43. 510—11. Coswig-Anhalt.) SÜVERN.

Max Bottler, Über die Verwendung der Seifen zur Herstellung von Sikkativen. Vf. bespricht die Herst. geschmolzener u. niedergeschlagener Sikkative. Insbesondere werden die Darstellungsmethoden der Resinate von Pb, Mn, Co, Zn u. Cu sowie der Linoleate von Pb, Mn, Co, Al u. Cu angegeben. Diese Prodd. werden meist in Form niedergeschlagener Sikkative durch Fällung der Alkaliseifenlsgg. mit den entsprechenden Metallsalzlsgg. hergestellt. Sie finden hauptsächlich zur Herst. von Firnissen Verwendung. Al-Linoleat dient zum Verdicken dünnflüssiger Mineralöle u. zum Wasserdichtmachen von Geweben. Cu-Linoleat wird den wetterfesten Anstrichfarben zugesetzt. Cu-Resinat verhindert in Schiffsbodenfarben das Anwachsen von Seetieren u. Seegewächsen u. wirkt fäulnishindernd. (Seife 9. 98—99. Würzburg.) K. LINDNER.

Paul Jaeger, Untersuchung des Dichtigkeitsgrades von durch Anstriche aufgebrauchten Schutzschichten. Porenbildung wird dadurch sichtbar gemacht, daß Öl- oder Farbschichten auf vorpräparierte Schichten aufgetragen werden, auf denen in feinsten Verteilung ein Metallsalz sich befindet, das mit einer später in Anwendung kommenden Reagensfl. eine stark färbende Verb. eingeht. Bringt man auf die Farbschicht, sobald sie einen genügenden Grad von Trockenfähigkeit erlangt hat, einige Tropfen der betreffenden Reagensfl. oder stellt man die Unterlage in die Reagensfl. ein, so ist, wenn die farbige Rk. eintritt, der Beweis erbracht, daß die betreffende Farbschicht durchlässig ist, u. man erkennt an dem Grade der Stärke u. Gleichmäßigkeit der Färbung den Grad der Durchlässigkeit der zu untersuchenden Schicht. (Farben-Ztg. 29. 507—08. Stuttgart.) SÜVERN.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen (Erfinder: Heinz Perndanner, Wiesdorf), Fixieren von Farbstoffen auf Baumwolle nach D. R. P. 348570, darin bestehend, daß man auf die mit Schweflungsprodd. des Phenols, seiner Derivv. u. Substitutionsprodd. getränkte Faser bas. Farbstoffe aufdruckt; man kann auch andere als bas. Farbstoffe verwenden. — Man färbt z. B. Baumwolle mit einem ätzbaren substantiven Farbstoff unter Zusatz der Schweflungsprodd. des Phenols oder färbt erst u. behandelt dann mit einer Lsg. der Schweflungsprodd. u. bedruckt nach dem Trocknen mit einer Ätzfarbe, trocknet, dämpft u. spült. In ähnlicher Weise verfährt man beim Reservedruck, beim Niederschlagen von Metallsalzen auf der Faser usw. (D. R. P. 390931 Kl. 8n vom 5/5. 1921, ausg. 26/2. 1924. Zus. zu D. R. P. 348530; C. 1922. II. 746.) FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: Leopold Laska und Arthur Zitscher, Offenbach a. M.), Erzeugung echter schwarzer Färbungen auf der Faser. (D. R. PP. 383903 Kl. 8m vom 14/6. 1921, ausg. 20/10. 1923 u. 386754 [Zus.-Pat.] Kl. 22a vom 14/5. 1922, ausg. 15/12. 1923. E. P. 203032 vom 29/5. 1922, ausg. 27/9. 1923. Schwz. PP. 99283 vom 15/5. 1922, ausg. 16/5. 1923. D. Prior. 13/6. 1921 u. 99664, 99665, 99666, 99667, 99668, 99669, 99670, 99671, 99672, 99673, 99674, 99675 [Zus.-Pat.] vom 12/6. 1922, ausg. 16/6. 1923. D. Prior. 13/6. 1921. — C. 1923. IV. 1004.) FRANZ.

Henry Vail Dunham, New York, Herstellung eines löslichen, trockenen Binde-

und Verdickungsmittels. (Oe. P. 95 033 vom 19/2. 1920, ausg. 26/11. 1923. — C. 1922. II. 90.) OELKER.

Pigmenta G. m. b. H. und G. Detsnyi, Deutschland, *Mittel zum Färben von menschlichen und tierischen Haaren*. (E. P. 209 937 vom 9/1. 1923, ausg. 14/2. 1924 u. F. P. 560 502 vom 29/12. 1922, ausg. 5/10. 1923. — C. 1923. IV. 291 [DETSNYI].) FRANZ.

The British Alizarine Company, Limited, Robert Bruce Harley, Manchester, William Haywood Dawson, Bowdon, Cheshire, und Thomas Carrick Nichol, Stretford, Lancashire, *Ätzen von Küpenfarbstoffen*. Man verwendet in W. l. Salze schwacher organ. Carbonsäuren mit mehrwertigen Basen, z. B. Ca-, Zn-Acetat; die mit dem Küpenfarbstoff gefärbte Baumwolle wird entweder mit einer Lag. von Ca-Acetat getränkt u. dann mit einer Reduktionsätze bedruckt, oder man setzt das Ca-Acetat der Ätzfarbe zu, u. dämpft 20 Min. bei 130°. Das Verf. eignet sich besonders zum Ätzen des durch Schwefel von Carbazolindophenol erhältlichen blauen Küpenfarbstoffes. (E. P. 209 188 vom 6/7. 1922, ausg. 31/1. 1924.) FRANZ.

E. F. Kur, Rose Green, und F. Wilkinson, Bradford, *Ultramarin*. Als Rohstoffe werden neben Ton Alkalisilicat oder gepulvertes bleifreies Glas u. an Stelle von Sulfat oder Soda Alkalisulfid, -polysulfid oder Gemische von diesen sowie Kohle, Koks, Pech oder Harz verwendet. Das Brennen geschieht bei 700—1000°. (E. P. 209 961 vom 2/2. 1923, ausg. 14/2. 1924.) KÜHLING.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Azofarbstoffen und Zwischenprodukten*. Man führt in das Mol. den Cyanurkern ein, indem man auf den Farbstoff *Cyanurchlorid* einwirken läßt, oder indem man eine Diazverb., die den Cyanurkern enthält, mit Kuppelungskomponenten, die ebenfalls den Cyanurkern enthalten können, vereinigt. Das Verf. kann auf alle Arten von Azofarbstoffen, wie sauren, substantiven, beizenziehenden, angewendet werden, ebenso kann man hiernach Färbungen auf der Faser erzeugen, Lacke herstellen, Leder, Pelze usw. färben. In der z. B. durch Einw. von 1 Mol. Cyanurchlorid auf 1 Mol. einer Aminonaphtholsulfosäure erhältlichen, noch zwei austauschbare Cl-Atome enthaltenden Verb. kann man die Cl-Atome durch NH₂- oder OH-Gruppen enthaltende Verbb. ersetzen. (E. P. 209 723 vom 22/12. 1923, Auszug veröff. 5/3. 1924. Prior. 9/1. 1923.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Monoazofarbstoffe*. Man vereinigt diazotierte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylamide einer Alkyloxym-aminobenzoesäure mit 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden in Substanz, auf der Faser oder in Form von Lacken; man kuppelt z. B. die Diazverb. von m-Amino-p-methoxybenzoesäureanilid mit 2,3-Oxynaphthoesäure-o-toluidid. Zur Erzeugung von Alizarinrosatönen trinkt man die Faser mit 2,3-Oxynaphthoesäure-o-toluidid oder -4-chlor-2-anisidid u. entwickelt mit diazotiertem m-Amino-p-methoxybenzoesäureanilid. (E. P. 210 081 vom 18/1. 1924, Auszug veröff. 12/3. 1924. Prior. 18/1. 1923.) FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: August Leopold Laska und Arthur Zitscher, Offenbach a. M.), *Darstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*, darin bestehend, daß man Tetrazoverbb. von Diaminoazoverbb., welche keine Sulfgruppen enthalten, mit den Aryliden der 2,3-Oxynaphthoesäure für sich oder auf einer Grundlage kuppelt. — Als Diaminoazoverbb. kommen hauptsächlich die in Betracht, die eine NH₂-Gruppe in p-Stellung zur Azogruppe enthalten, die z. B. durch Kuppeln einer Nitroaminobase oder eines Monoacidylidiaminokörpers mit einem in p-Stellung kuppelungsfähigen Amin u. nachfolgender Red. bezw. Verseifung erhalten werden können. Die hiermit durch Kuppeln mit 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden erhältlichen tiefvioletten bis schwarzen

Färbungen sind licht-, chlor- u. waschecht. (D. R. P. 390740 Kl. 22a vom 28/5. 1922, ausg. 22/2. 1924.) FRANZ.

L. B. Holliday & Co. Ltd. und A. Clayton, Huddersfield, *Hydrasonfarbstoffe*. Man vereinigt das Hydrason aus Phenylhydrazin-4-sulfonsäure u. Dioxyweinsäure mit 2,5-Dichlorphenylhydrazin-4-sulfonsäure; der Farbstoff färbt Wolle gelb. (E. P. 209885 vom 17/11. 1922, ausg. 14/2. 1924.) FRANZ.

L. B. Holliday & Co. Ltd. und A. Clayton, Huddersfield, *Hydrasonfarbstoffe*. Das Hydrason aus 2,5-Dichlorphenylhydrazin-4-sulfonsäure u. Dioxyweinsäure wird mit Phenylhydrazin-4-sulfonsäure vereinigt; der Farbstoff färbt Wolle gelb. (E. P. 209887 vom 17/11. 1922, ausg. 14/2. 1924.) FRANZ.

Haco Co., Ltd., übert. von: Haco-Ges., Bern, Schweiz, *Wismutverbindungen von Oxyketonfarbstoffen*. Man behandelt die Alkalisalze der Sulfonsäuren von Oxyanthracinonen, Oxynaphthochinonen oder Gallocyaninen in wss. Lsg. mit Wismuthydroxyd oder Wismutsubnitrat, filtriert u. verdampft zur Trockne. Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle oder tannierte Baumwolle; sie sind auch *Desinfektionsmittel*. (E. P. 210073 vom 16/1. 1924, Auszug veröff. 12/3. 1924. Prior. vom 20/1. 1923.) FRANZ.

Kalle & C., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Thioindigofarbstoffe und Zwischenprodukte*. (E. P. 202734 vom 25/5. 1922, ausg. 20/9. 1923. Schwz. PP. 100193 vom 27/5. 1922, ausg. 16/7. 1922, 100627 [Zus.-Pat.] vom 27/5. 1922, ausg. 1/8. 1923. — C. 1923. IV. 991.) FRANZ.

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Küpenfarbstoffen*. Man läßt auf die Oxydationsprodd. des Dibenzanthron oder deren Reduktionsprodd. Aldehyde, ihre Polymerisationsprodd. oder Acetale, Die Rk. kann in Ggw. von konz. H₂SO₄ oder indifferenten Lösung- oder Verdünnungsmitteln u. Kondensationsmitteln vorgenommen werden. Der Farbstoff aus dem *Oxydationsprod. des Dibenzanthron* u. Trioxymethylen oder Methylat in konz. H₂SO₄ färbt Baumwolle violettstichigblau, Paraldehyd u. Anthrachinon-2-aldehyd liefern rötlichblaue Küpenfarbstoffe. (E. P. 206638 vom 16/9. 1922, ausg. 6/12. 1923.) FR.

Société Chimique de la Grande-Paroisse, Paris, Frankreich, *Schwefelfarbstoffe*. (F. P. 563750 vom 22/6. 1922, ausg. 12/12. 1923. — C. 1923. IV. 772.) FR.

British Dyestuffs Corporation Limited, Arthur George Green, Kenneth Herbert Saunders und Ernest Bryan Adams, England, *Chinoniminfarbstoffe und Zwischenprodukte*. (F. P. 556773 vom 10/4. 1922, ausg. 16/7. 1923. E. Prior. 30/8. 1921. — C. 1922. IV. 1171.) FRANZ.

Rütgerswerke-Aktiengesellschaft, Berlin, u. Hermann Telohmann, Rauxel i. Westfalen, *Schwarzdruckfarben*. (Oe. P. 95318 vom 2/5. 1921, ausg. 27/12. 1923. D. Prior. 8/7. 1920. — C. 1922. IV. 539.) KÜHLING.

G. Carteret, Boulogne sur Seine, u. M. Devaux, Paris, *Deckfarbstoff für Rostschutzfarben*. Eisentitanat u. ein Fe₂O₃ u. Al₂O₃ enthaltender Stoff werden in solchem Verhältnis gemischt, daß die Mischung gleiche Teile der Oxyde des Fe, Al u. Ti enthält. Z. B. werden 124 kg fein gepulverter Bauxit mit 176 kg ebenfalls fein gepulvertem Ilmenit gemischt. Zwecks Änderung des Farbtons kann die M. in einem Drehrohrfen reduzierend erhitzt werden. Als Trockenmittel ist Manganresinat geeignet. (E. P. 209366 vom 7/6. 1923, ausg. 31/1. 1924. Prior. 30/1. 1923.) KÜHLING.

H. H. Robertson Co, übert. von: J. H. Young, Pittsburg, V. St. A., *Anstrichfarbe für mit Asphalt überzogene Metalle u. dgl.* Mit Asphalt überzogene Metalle oder Baustoffe usw. werden mit einem Überzug von Celluloseestern im Aceton, Amylacetat oder Essigester usw. versehen. Der Lsg. von Cellulosenitrat in A. kann Rizinusöl u. zur Herabsetzung der Brennbarkeit Triphenylphosphat oder Chlor-

naphthaline zugesetzt werden. (E. P. 209727 vom 31/12. 1923, Auszug veröff. 5/3. 1924. Prior. 11/1. 1923.)
FRANZ.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Werner Nagel, *C. D. Harries' Arbeiten über den Schellack*. Kurze Zusammenstellung der von Harries erzielten Untersuchungsergebnisse. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 117. Siemensstadt.)
JUNG.

Carl Ebel, *Über Lackfiltration mit Sharples, „Superzentrifugen“ und deren Anwendung auf anderen Gebieten*. Vf. beschreibt die „Superzentrifugen“ der Sharples Speciality Co. in New York u. berichtet über günstige Erfahrungen. (Chem.-Ztg. 48. 92–93. Mailand.)
JUNG.

E. J. Casselman, *Die Wirkung des Alters auf synthetische Harzschmelzprodukte der Phenolformaldehydgruppe*. (Vgl. auch S. 517.) Die Vereinigung von Phenol mit HCOH, lebhaft bei Ggw. von Alkalien, führt zunächst zu Saligenin oder Oxybenzylalkohol; NH₃ gibt Hexamethylentetramin, das dann mit dem Phenol reagiert. Das entstandene Harz enthält als Verunreinigungen NH₃, Phenol u. a. m., die das Altern mehr oder weniger verzögern. Aufzählung der bekannten Verff. zur Entfernung der Verunreinigungen. (Chemical Age 1923. 443–45; Kunststoffe 14. 8–9.)
DANNEEL.

Ewald Fonrobert, *Die Albertole, zugleich ein Bild des heutigen Standes der deutschen Kunstharzindustrie*. Die Eigenschaften der verschiedenen Albertole u. ihre Anwendungsweisen in der Sprit- u. Öllackherst., der Elektrotechnik u. für verschiedene Zwecke werden besprochen. (Kunststoffe 13. 109–22. 1923. Wiesbaden.)
SÜVERN.

Ettore Viviani, *Bakelit und seine Anwendung*. Sammelbericht über die Herst., Eigenschaften u. Verwendbarkeit von Bakelit. (Atti I. Congr. naz. Chim. pur. ed appl. 1923. 339–44. Sep.)
GRIMME.

Ch. Coffignier, *Die Firnisindustrie im Jahre 1922*. (Vgl. S. 1273, Fortsetz. u. Schluß.) Übersicht über die Arbeiten betr. Firnisherst., Analyse u. Verschiedenes. (Rev. chimie ind. 32. 295–300. 1923.)
SÜVERN.

Walkhoff, *Zerknall von Lacktrockenöfen*. (Chem. Apparatur 11. 17–19. Witten. — C. 1924. I. 1079.)
SÜVERN.

Felix Fritz, *Firnisbereitung und Umesterung des Leinöls*. Es kann angenommen werden, daß beim Oxydieren des Leinölfirnisses für die Linoxynherst. auf den langen Baumwolltüchern eine Entmischung des Öls in dem Sinne stattfindet, daß das auf den Geweben verbleibende Linoxyn mehr aus Glyceriden besteht, die ungesätt. Säuren wie Linolen- u. Linolsäure enthalten, während das Ablauföl solche Glyceride enthält, die aus Ölsäure u. festen Fettsäuren gebildet sind. Aus der Literatur, die besprochen wird, läßt sich schließen, daß beim Firnisbereiten, falls dabei erwärmt wird, sehr wohl Wanderung der Fettsäurereste unter den Glyceriden stattfinden kann. Fälle von Auftreten tranartigen Geruchs bei Leinölfirnis, der aus reinem Leinöl hergestellt war, werden besprochen. (Farben-Ztg. 29. 229–30. 1923. Berlin.)
SÜVERN.

Felix Fritz, *Firnisbereitung und Umesterung des Leinöls*. (Vgl. vorst. Ref.). Einige Arbeiten von A. GRÜN über Umesterung neutraler Glyceride untereinander werden nachgetragen. (Farben-Ztg. 29. 388.)
SÜVERN.

Hans Brendel, *Über die Veresterung von Kongokopal und die Eigenschaften der Kongoesterlacke*. Die Veresterung des Kongokopals durch Erhitzen mit Glycerin wird beschrieben. Vergleiche mit gewöhnlichem u. mit farbenbeständigem Kopalack ergaben, daß der Kopalesterlack mit ZnO Grünsiegel, Ocker u. Metallgrau jederzeit völlig dünnflüssig blieb, die beiden anderen Lacke dagegen sofort oder

doch innerhalb 1 Woche zu stocken begannen. (Farben-Ztg. 29. 231. 1923. Zeitz.) SÜVERN.

Hans Wolff, *Methodik der Öllackanalyse*. In einem Öllack ist zu suchen nach Art des Öls, des Harzes, des Lösungsm. u. der Trockenstoffe. Abgesehen von den flüchtigen Bestandteilen ist zu fahnden auf: 1. Unverseifbare Stoffe (Anteile der Harze, besonders von Kopalen u. Dammar, Kolophonium, besonders gehärtetem, Cumaronharz, Kunstharze aller Art, Harzöle, schwer verseifbare Bestandteile von Harzestern); 2. Freie Säuren, besonders aus Kolophonium, Kopalen, weniger aus Kunstharzen, sehr wenig aus Ölen; 3. Säuren an organ. Basen gebunden, gehärtete Harze, Sikkative, fettsaure Salze nur, wenn als Sikkativ vorhanden; 4. Säuren, die als verseifbare Neutralkörper vorhanden waren, vor allem die Fettsäuren der Öle, auch Harzester. Die notwendigen Trennungen werden beschrieben. (Farben-Ztg. 29. 74—76. 1923. Berlin.) SÜVERN.

Hans Wolff, *Über die Bestimmung des Glanzes von Anstrichen*. Die Best. beruht auf der Ermittlung einer Ebenheits- u. einer Reflexionszahl. (Farben-Ztg. 29. 277—79. 1923. Berlin.) SÜVERN.

Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H. und Hermann Oehme, Köln-Kalk, *Lösungsmittel für Celluloseester, Harze, Öle u. andere ähnliche Stoffe*, bestehend aus dem β -Chloräthyllessigester. — Der Ester ist schwer verseifbar u. indifferent gegen Metalle. Beispiel: Herst. eines *Kopallacks*. (D. R. P. 391667 Kl. 22 h vom 18/9. 1918, ausg. 11/3. 1924.) FRANZ.

Sadakichi Satow, Tokio, Japan, *Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd*. (Can. P. 233598 vom 23/3. 1921, ausg. 14/8. 1923. — C. 1923. IV. 669.) SCHOTTLÄNDER.

Richard Attwater, Preston, England, *Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd*. (F. P. 562735 vom 27/2. 1923, ausg. 17/11. 1923. E. Prior. 1/3. 1922. — C. 1923. IV. 669 [E. P. 192941].) SCHOTTLÄNDER.

The Exceloid Company Limited und Bertram Douglas Baker, Blackpool, Lancashire, *Übersichten von Gegenständen mit Celluloseestern*. Die Gegenstände werden zunächst mit einer Lsg. von Schellack oder einem Harz überzogen; nach dem Trocknen taucht man sie einmal oder wiederholt in eine Lsg. von Nitrocellulose u. schließlich in einer Lsg. von Celluloseacetat in Aceton u. Benzylalkohol. (E. P. 209633 vom 8/3. 1923, ausg. 7/2. 1924.) FRANZ.

A. Mc Lean, Waikawa, Southland, New Zealand, *Lack für Streichinstrumente*, bestehend aus einer Lsg. von Harz oder Kauricopal in Petroleum. (E. P. 209720 vom 5/12. 1923, Auszug veröff. 5/3. 1924. Prior. vom 13/1. 1923.) FRANZ.

Sebastien Anguste Gauvin, Palestro, Algier, *Lacke für Leder*. Man verwendet die Extrakte der Pistazien (*Pistacia lentiscus* L.); man erwärmt den bis zur Sirupkonsistenz eingedickten Extrakt mit etwa 2% Borax oder vermischt ihn mit verseiftem Wachs. (F. P. 558239 vom 16/1. 1922, ausg. 23/8. 1923.) FRANZ.

Ellis Foster Company, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, und **Harry M. Weber**, Bloomfield, New Jersey, *Herstellung harzähnlicher Stoffe*. Man erhitzt ein Erdalkaliresinat mit einem Alkohol, das erhaltene Prod., das eine verhältnismäßig niedrige SZ. hat, wird dann mit einer Fl. erhitzt, die Harzsäuren löst, die nicht sauren Harzanteile aber schlecht löst. (A. P. 1482919 vom 9/5. 1921, ausg. 5/2. 1924.) FRANZ.

XV. Gärungsgewerbe.

Fritz Emslander, *Staubexplosionen und Selbstzündungen im Brauereibetriebe*. Vf. schließt sich den Ansichten BEYERSDORFERS (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1922. 475; C. 1922. IV. 1013) über die Vorbedingungen, Grund u. Art

von Staubexplosionen an u. berichtet über die Verss. von BEYERSDORFER. Ferner bespricht Vf. die Brandgefahr beim Umpumpen von nicht geerdetem Benzin u. Benzol u. die Selbstentzündung von Kohlen, Heu u. Stroh. (Wchschr. f. Brauerei 41. 1—2. Regensburg)

RAMMSTEDT.

Jean Effront, *Die Entwicklung der Gärgerberie unter dem Einflusse der Theorien Pasteurs*. Zusammenfassende Erörterung der Einw. dieser Theorien auf die Branntweinbrönnerei, die Weinkelerei, Brauerei u. verschiedene andere Gärverf. u. ein Ausblick auf die Entw., die noch bevorsteht. (Chimie et Ind. 9. 1076—93. 1923.)

RÜHLE.

Vogel, *Wiedergewinnung von Harzöl beim Auspechen von Bierfässern*. Vf. bespricht die Wiedergewinnung des Harzöls aus den Dämpfen des Pechs u. die Verwendung des Harzöls als Zusatz zum Pech zur B. eines glatten, gut deckenden Pechüberzuges im Fasse insbesondere an Hand der Gepflogenheiten, wie sie sich in der Löwenbrauerei in München herausgebildet haben. Der App. zum Auspechen der inneren Wände der Bierfässer, den Vf. vorzieht, ohne damit andere App. im geringsten als weniger geeignet hinstellen zu wollen, ist der App. von THEUERER, der auf der Wrkg. der Zentrifugalkraft beruht u. keine Preßluft braucht; er eignet sich besonders zur Wiederverwendung des Harzöls beim Auspechen, indem das Öl tropfenweise dem Pech während dem Auspechen zugesetzt werden kann. Eine einfache patentierte Vorr. zur Gewinnung des Harzöls wird von der Firma KARL BRANDT, München, Schwanthalerstr. 80, hergestellt. (Brewers Journ. 59. 389—90. 1923, München.)

RÜHLE.

Ross E. Gilmore, *Vergällter Alkohol in Canada*. Vf. erörtert die gesetzlichen Vorschriften über die Vergällung von A. in Canada u. über die dort vorgeschriebenen Vergällungsmittel u. anschließend die in England u. in den Vereinigten Staaten hierüber bestehenden Vorschriften. (Chemistry and Ind. 42. 802—8. 1923.)

RÜHLE.

M. Rüdiger, *Die Einführung von Reinhefe in kleiner Aussaat*. Eine dem Mutterhefequantum des Betriebes entsprechende Menge konz. Hefengut wird wie gewöhnlich aus Grünmalz oder süßer Maische mit Grünmalzzusatz hergestellt, gut verzuckert u. mit H₂SO₄ bei Kartoffelmalsche auf 1,3 bis 1,5°, bei Maismalsche auf 0,8 bis 0,9° und bei Grünmalzmalsche auf 0,6° angesäuert. Zur Sterilisation wird mit Dampf kurze Zeit auf 70—80° aufgewärmt, im Mutterhefeneimer durch Einstellen in k. W. rasch gekühlt und bei 30° die Reinhefekultur und zwar möglichst nicht weniger als 1/60 der Hefengutmenge zugegeben. Die Anstelltemp. wird zur raschen Vermehrung der geringen Aussaat hoch, auf 27—29°, gehalten. Nach einigen Stdn. ist die Malsche in Gärung u. nach 20—22 Stdn. ist die Saccharometeranzeige von z. B. 20° Anfangskonz. auf 10—12° Balling, bei Grünmalzmalsche auf 6—8° heruntergegangen. Starke Selbsterwärmung tritt während der Gärung nicht ein u. kann, wenn sie 30—31° überschreitet, durch leichtes Kühlen rasch gehemmt werden. In diesem Zustande findet die Hefenmalsche Verwendung als Mutterhefe zum Anstellen des Hefengutes nach der gewöhnlichen Arbeitsweise. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 47. 9—10; Brennerzeitg. 41. 9.)

RAMMSTEDT.

Stalger, *Über Hefenextrakt*. Zur Herst. diente Spirituspreßhefe, die bei 50° der Autolyse überlassen wurde. Nach 1 bis 2 Tagen war die Masse fl., sie wurde noch 6 Tage im Thermostaten belassen u. dann im Dampftopf wiederholt sterilisiert. Auf diese Weise wurde ein dickfl., angenehm riechendes Extrakt erhalten, welches sofort zur Ernährung von Hefe verwendbar war. Die Zus. war folgende: 73,41% W., 2,01% N, 2,71% Asche, 1,21% P₂O₅. 73% des Gesamt-N wurde von der Hefe assimiliert. 100 g des käuflichen Hefenextraktes ersetzen 1 kg Malz. Bei 75 bis 80° sterilisierte süße Malsche wird entweder nach dem Milchsäure- oder dem Schwefelsäureverf. gesäuert. Auf 1 hl Satz nimmt man 1 kg Extrakt. (Brennerzeitg.

41. 9. Berlin, Vers.-Anst. d. Vereins d. Kornbrennereibesitzer u. Preßhefefabrikanten.) Rammstedt.

W. B. Leaf, *Der Einfluß von Methylgrün auf die Entwicklung von Hefe in Würze und einige Versuche über die fermentative Kraft von Hefe*. Die Stunden, die nötig sind, daß die Zahl der Hefezellen sich verdoppelt, P ist gleich $\log P = \log 1,883 + 561,5 \times (\% \text{ Methylgrün in der Würze})$, bis zu Konz. von 0,02%. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 17. Sect. III. 159. 1923. Canada.) Müller.

Albin Bamberger, *Die Einwirkung des Alkohols auf die Säure und Beständigkeit des Bieres*. Die Bedeutung des A. hierfür wird erörtert u. an einigen Beispielen veranschaulicht. (Le Petit Journal du Brasseur; Brewers Journ. 59. 394. 1923.) Rühle.

H. Kober und F. Seiler, *Zusammensetzung und Beurteilung der Moselweine*. Tabellar. Übersichten von Weinen der Obermosel, Mittelmosel, Saar, Ruwer, Lieser. Naturreine Weine der Jahrgänge 1920, 1921, 1922. (Ztschr. f. Untere. Nahrgs. u. Genußmittel 46. 1—9. Trier, Untersuchungsamt.) Groszfeld.

Utz, *Über das Vorkommen und die Bestimmung von Arsen im Wein*. An Stelle der in der amtlichen Vorschrift zur Untere. des Weines auf As zur Zerstörung der organ. Substanz vorgeschriebenen $H_2SO_4 \cdot HNO_3$, empfiehlt Vf. die Zerstörung mit H_2SO_4 u. Perhydrol u. die Best. des As auf elektrolyt. Wege mittels des von MAI u. HURT (Ztschr. f. Untere. Nahrgs. u. Genußmittel 9. 193; C. 1905. I. 958) oder des von FERICHS u. RODENBERG (Arch. der Pharm. 243. 348; C. 1905. II. 571) beschriebenen App. mit einer kleinen Abänderung, bei der $\frac{1}{10}$ - oder $\frac{1}{100}$ -n. $AgNO_3$ -Lsg. an Stelle von W. zum Absperrern verwendet wird. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 64. 70—72. München.) Dietze.

H. Wüstenfeld, *Die Abwärtslüftungsanlage der Essigfabrik Gebr. Möllgaard, Kiel*. Durch den Einbau einer Lüftungsanlage können nicht unerhebliche Ersparnisse durch Verringerung der Verdunstungsverluste erreicht werden. Voraussetzung ist eine gewisse Größe der Fabrik, so daß sich der Betrieb eines elektr. Ventilators lohnt, ferner ein einwandfreies Bildnermaterial, das nicht neu, aber in einem tadellosen Erhaltungszustande sein muß. An den Bildnerreihen entlang führt etwa 1 m oberhalb des Fußes der Bildner je eine Tonrohrleitung von etwa 7,5 cm lichter Weite. Auf der Unterseite der Tonrohre sind Löcher eingebohrt u. in diese Glasverbindungsstücke von etwa 20 mm lichter Weite, die zu den Bildnern führen, mittels Kautschukschlauchdichtung eingeführt. Die einzelnen Tonrohrleitungen tragen an ihrem letzten blinden Ende Glasstöpselventile, die zur Feststellung der Luftzugsstärke jederzeit leicht geöffnet werden können. Diese Zweigleitungen der Tonrohre münden alle in eine etwas weitere am Ende der Bildnerreihen entlang führende Hauptrohrleitung von 10 cm lichter Weite, an deren Ende schließlich der Ventilator eingebaut ist. Eine besondere Kühlung durch W. oder künstliche Kälte war nicht eingebaut. Es wurde also auf die letzten Anteile der Verdunstung verzichtet und nur derjenige Anteil der Verdunstungsverluste wieder gewonnen, der sich beim Durchgang der Luft durch die kühleren Tonrohre an deren Wänden kondensiert. Die auf diesem Wege gewonnenen Kondensatmengen betragen im vorliegenden Falle täglich etwa 6 l wasserhelle aromat. Fl. von 9,2% Säure + 1,0% A. (Dtsch. Essigind. 28. 7—9.) Rammstedt.

R. O. Brooks, *Die nahrungsmittelchemische Untersuchung des Essigs*. Es wird über die Zus. der Obstsaften, der Wein-, Malz- u. Obstessige, über die Anforderungen, welche die gesetzlichen Vorschriften der Vereinigten Staaten von Nordamerika stellen, u. über einige einfache Prüfungsmethoden berichtet. (Dtsch. Essigind. 28. 3—4. 10. 14—15.) Rammstedt.

G. Reif, *Über den Nachweis von Saccharin und Dulcin in Essig und in essigsäurehaltigen Lebensmitteln*. Nach Erörterung des einschlägigen Schrifttums u. der

Grundlagen des Verf. gibt Vf. dieses selbst an. Hat man auf beide *Süßstoffe* in der gleichen Menge Fl. zu prüfen, so bringt man zunächst den festen u. den fl. Teil des Lebensmittels auf ein Faltenfilter oder eine Nutsche u. filtriert die Fl. möglichst vollständig ab. Es dauert das oft ziemlich lange u. muß, wenn die Fl. nicht klar abläuft, wiederholt werden. Von dem klaren Filtrate verwendet man 100 ccm. Diese schüttelt man, wenn Borsäure vorhanden ist, zuerst mit 10 ccm u. dann nochmals mit 5 ccm Ä. aus, macht dann die vom Ä. völlig getrennte Lsg. mit wenig NaHCO₃ deutlich alkal. u. zieht das *Dulcin* aus, indem man zweimal mit je 100 ccm Ä. etwa je $\frac{1}{2}$ Stde. schüttelt. Die beiden vereinigten äth. Auszüge destilliert man ab, löst den Rückstand in etwa 5 ccm h. W., filtriert, wenn nötig, versetzt mit 2—4 Tropfen einer Mercurinitratlg. u. taucht etwa 10 Min. lang in sd. W.; bei Ggw. von Dulcin tritt eine Violettfärbung ein, die auf Zusatz von wenig PbO₂ dunkelviolett wird. — Die vom Dulcin befreite Lsg. säuert man stark mit H₂SO₄ (1:5) an, schüttelt zweimal mit je 100 ccm Ä. etwa je $\frac{1}{2}$ Stde. aus, wäscht die vereinigten äth. Auszüge zweimal mit je etwa 10 ccm W. u. filtriert die äth. Lsg. durch ein trockenes Filter. Man verdunstet dann den Ä., nimmt, wenn Salicylsäure zugegen ist, den Rückstand in sehr verd. Lauge — meist genügen 5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH — auf u. erhitzt auf dem Wasserbade unter Zugabe von 5%ig. KMnO₄-Lsg., bis die Rotfärbung mehrere Min. sowohl in alkal., wie auch nach dem Ansäuern in saurer Lsg. bestehen bleibt. Man zerstört überschüssiges KMnO₄ mit SO₂-Lsg. u. schüttelt dreimal mit der gleichen Raummenge Ä. aus. Von dieser äth. Lsg. oder, wenn keine Salicylsäure zugegen war, von den ursprünglichen 200 ccm mit Wasser gewaschenem Ä. verdunstet man die Hauptmenge des Ä. u. den Rest vorsichtig nach Zugabe von 1 ccm W. Zum Nachweise des *Saccharins* dient die Überführung in Salicylsäure u. deren Nachweis. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.-u. Genußmittel 46. 217—23. 1923. Berlin.) RÜHLE.

Pietro Sarcinelli, Frankreich (Seine), *Verfahren, um Behälter aus armiertem Zement absolut dicht zu machen und gegen die zerstörenden Einflüsse gärender Flüssigkeiten zu schützen.* Man überzieht die Innenwand des Behälters mit einer dünnen, gleichmäßigem Schicht aus Zement u. bewirft diese, während sie noch feucht ist, mit einem Gemisch aus Koksstaub u. Eisenfeilspänen, erhitzt dann diese Schicht u. übersieht sie mit einer h. fl., aus Guttapercha, Paraffin u. Pech bestehenden M. — Es wird ein glatter, glänzender Übersug erhalten, der auch von den bei der Gärung von Bier u. dgl. entstehenden Säuren nicht angegriffen wird. (F. P. 560990 vom 13/1. 1923, ausg. 13/10. 1923.) OELKER.

Herbert Langwell, Stockton-on-Tees, England, *Essigsäure durch Vergären von Cellulose.* Das Vergären von cellulosehaltigen Rohstoffen erfolgt mit in Stalldünger, Teichschlamm, faulendem Abwasserschlamm, Boden oder Küchenabfällen enthaltenden Bakterien, bei 70° nicht übersteigenden Temp., unter Lüftung der Maische, sowie unter Zusatz von Neutralisierungsmitteln, Nährstoffen u. leicht vergärbaren l. Kohlenhydraten, die zur Einleitung der Gärung dienen. — Man gibt z. B. in einen von außen auf 60° beheizten Kessel unter kräftigem Rühren belüftetes W., Sulfitbreihaltstoff, gefälltes CaCO₃, Glucose u. eine aus Stalldünger, NH₄Cl, NaCl u. K-Phosphat bestehende Bakterienkultur. Man läßt hierauf 12 bis 24 Stdn. stehen, bis die Cellulosefasern an die Oberfläche steigen. Hierauf wird langsam geführt u. während 1—2 Stdn. Luft in feinen Bläschen durch die Fl. gepreßt. Der Vorgang wird bis zur Beendigung der Gärung wiederholt u. aus dem Gemisch die entstandene *Ca-Acetatlg.* abgeschieden. (A. P. 1443881 vom 29/9. 1919, ausg. 30/1. 1923) SCHOTTLÄNDER.

Herbert Langwell, Stockton-on-Tees, England, *Vergären von Cellulose.* (F. P.

24578 vom 1/4. 1921, ausg. 16/9. 1922. Zus. zu F. P. 504445. Can. P. 234367 vom 4/4. 1921, ausg. 18/9. 1923. — C. 1921. IV. 277 [E. P. 161294.] SCHOTTL.

Alfred Wohl, Danzig-Langfuhr, *Gewinnung gärkräftiger Preßhefe in der Lufthefefabrikation.* (Oe. P. 94836 vom 14/3. 1921, ausg. 10/11. 1923. D. Prior. 15/1. 1915. — C. 1924. I. 1456.) OELKER.

Standard Development Co., New York, übert. von Hyyrn E. Buo, Roselle, New Jersey, *Entwässern von Alkohol.* Man vermischt den A. mit einem KW-stofföl, dessen Kp. höher liegt als der des A., erhitzt die Mischung mit Kalk u. dest. den A. ab. Kerosen, Naphtha, Gasöl usw. können für diesen Zweck verwendet werden. Das Destillat wird fraktioniert, wenn es sich darum handelt, reinen absol. A. zu gewinnen, oder es wird als solches, d. h. zusammen mit dem übergegangenem KW-stoff, als *Motorreibmittel* benutzt. (E. P. 208449 vom 3/3. 1923, ausg. 10/1. 1924. A. P. 1455072 vom 21/10. 1921, ausg. 15/5. 1923.) OELKER.

Société E. Barbet et Fils & Cie, Frankreich (Seine), *Verzuckerung von Mehlen jeder Art zwecks Erzeugung von Alkohol.* Man entfernt aus den Mehlen vor dem Verzuckerungsprozeß die stickstoffhaltigen Substanzen u. setzt sie der Maische vor der Vergärung wieder zu. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die stickstoffhaltigen Substanzen, wenn sie bei der Verzuckerung in den Mehlen verbleiben, mit der Glucose huminartige, nicht vergärbare Stoffe bilden u. infolgedessen die Ausbeute an A. verringern, während sie den Gärprozeß fördern u. deshalb der Maische vor diesem Prozeß wieder zugeführt werden müssen. (F. P. 559843 vom 2/7. 1921, ausg. 22/9. 1923.) OELKER.

Robert Haße, Berlin, *Herstellung von kohlen säurehaltigen Flüssigkeiten, wie Berliner Weißbier o. dgl.* Ein Gemisch von Jung- u. Altbier wird vollständig vergoren, worauf das reife Bier nach Ablassen des hefehaltigen Teiles in einem Vorlaufgefäß auf ungefähr $1\frac{1}{2}$ Atm. entspannt u. unter Vermeidung jeglicher Filtration unter diesem Druck auf Flaschen gefüllt wird. — Das so hergestellte Bier macht so gut wie keine Nachgärung mehr durch u. ist infolgedessen unbegrenzt haltbar. (D. B. P. 391738 Kl. 6b vom 14/1. 1922, ausg. 11/3. 1924.) OELKER.

Auguste Lepetit, Frankreich (Morbihan), *Herstellung von Apfel- und anderen Weinen.* Die nicht vergorenen Säfte (Moste) werden durch ein Filter geleitet, welches vorzugsweise aus gelatinierter u. komprimierter Cellulose besteht, wodurch koagulierbare Pektasen, Hefen u. Diastasen zurückgehalten u. Säfte von stabiler Zus. erhalten werden, die sich ohne Trubbildung u. Abscheidung dicker Hefend. vergären lassen u. alle wertvollen l. Bestandteile enthalten. (F. P. 557329 vom 11/10. 1922, ausg. 7/8. 1923.) OELKER.

Eduard Jalowetz, Wien, *Weinartiges Getränk aus Malz.* Man verzuckert Malz bei Temp., wie sie bei der Spiritusfabrikation üblich sind (58—62°), läßt die Würze nach Zusatz einer Milchsäurereinkultur säuern, pasteurisiert bei Temp., die gerade zur Abtötung der Milchsäurebakterien ausreichen, u. vergärt dann die Fl. mit geeigneten Heferassen. (Oe. P. 94940 vom 5/4. 1922, ausg. 26/11. 1923.) OE.

Erwin Klein, Peekskill (V. St. A.), *Herstellung von Essig.* (Oe. P. 94841 vom 30/9. 1922, ausg. 10/11. 1923. A. Prior. 21/1. 1916. — C. 1922. II. 399.) OE.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Bruno Hassel, *Wege zur Beseitigung des Schmutzes aus extrahierten Ölen und Fetten.* Beschreibung der in der Industrie angewendeten Verff. (Chem.-Ztg, 48. 92. Plau i. Meckl.) JUNG.

E. J. Lush, *Die Kinetik der Hydrierungen.* (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 219; C. 1923. IV. 677.) Vf. untersucht die *Hydrierung von Cottonöl* besonders hinsichtlich der B. von Isoölsäure. Bei 190° wird kräftig Isoölsäure gebildet. Gesätt. Fettsäuren entstehen erst nach dem Sinken der Jodzahl unter 75. Bei 150°

sinkt die B. von Isoölsäure auf Kosten der gesätt. Säuren. Bei 110° beträgt der Gehalt an Isoölsäure bei der Jodzahl 82 nur 3%. Druckänderungen zwischen 0 u. 50 Pfund pro Quadratzoll üben keine nennenswerte Einw. auf die Zus. des Hydrierungsprod. aus. — Vf. gibt einen App. an, in dem er die Einw. des Druckes auf den Anteil der Hydrierung durch Best. des absorbierten H₂ mißt. In einer Reihe von Verss. an Cottonöl, Palmkernöl, Cocosöl u. Erdnußöl bestimmt Vf. bei steigenden u. sinkenden Drucken die Jodzahl sowie die Quotienten: absorbiertes H₂/P u. absorbiertes H₂/√P. Während die H₂/P-Werte mit steigendem Druck sinken, sind die H₂/√P-Werte nahezu konstant. Vf. folgert, daß bei techn. Hydrierungen die Ausbeute an hydriertem Öl einer bestimmten Jodzahl der Quadratwurzel des Druckes proportional ist. — Beim Hydrierungsprozeß nimmt Vf. 3 Stadien an. 1. H₂ löst sich im Öl u. diffundiert zur Katalysatoroberfläche. 2. H₂ kondensiert sich auf der Ni-Oberfläche u. wird hier evtl. beim Verdampfen aktiviert. 3. Der aktivierte H verbindet sich mit den Äthylenbindungen des ungesätt. Öles. — Die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit im 2. Stadium entspricht allein der beobachteten Konstanz des Verhältnisses H₂/√P. Beeinflussung im 1. Stadium würde Konstanz von H/P, eine solche im 3. Stadium Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck voraussetzen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 53—56. Chelsea.)

K. LINDNER.

—, *Das Sojabohnenöl, seine Erzeugung, Eigenschaften und Anwendungen.* Vf. bespricht die Gewinnung des Öles in der Mandschurei, Japan u. China aus den Samen von soja hispida oder glycine soja. Der Ölgehalt u. das Wachstum der Bohnen hängen sehr von Klima u. Boden ab. Bei der Produktion entsteht als Nebenprod. bei der Ölpresung der Sojakuchen, der infolge des hohen Eiweißgehaltes (42,7%) ein gutes Futtermittel darstellt. Bei der Extraktion mit flüchtigen Lösungsm. entsteht Sojamehl, das als Düngemittel Verwendung findet. Vf. gibt die Zus. des Sojaöls u. die wichtigsten Konstanten an. D. 0,9240; E. —15 bis —8°; Jodzahl 140; VZ. 192; SZ. 0,41 u. Brechungsindex bei 20° 1,4750. E. der Fettsäuren 21,2°; F. 28°. Die Identifizierung gelingt durch Einw. von U-Acetat in einer Chlf.-Lsg. von Gummiarabicum, wobei eine gelbe Emulsion entsteht, während Leinöl Braunfärbung hervorruft. Sojaöl findet Verwendung für die Herst. von Seifen, Farben als Ersatz für Leinöl u. Rapsöl, Linoleum, Firnis, für Ernährungszwecke sowie für die Gewinnung von Lecithin, dessen einiger pflanzlicher Rohstoff es ist. Das *gehärtete Sojaöl* hat die Konstanten: F. 68°; VZ. 191°; Jodzahl 15,2. (Chem. Trade Journ. 74. 187—89.)

K. LINDNER.

J. Davidsohn, *Über Kottonölraffinerien und Soapstock.* Vor der Raffination von rohem Kottonöl mit Natronlauge im großen ist eine Best. der freien Fettsäuren vorzunehmen. Dann sind Vorverss. zur Ermittlung der nötigen Menge NaOH-Lsg. auszuführen. Die Stärke der Lauge richtet sich nach dem Säuregehalt des rohen Öls, sie beträgt für Öle mit 0,5—1% Fettsäuren 12° Bé, mit 1—2% Fettsäuren 14° Bé u. mit 2—3% Fettsäuren 16° Bé. Bei größeren Mengen freier Fettsäure ist Waschen mit warmem W. oder Salzlsg. zur Entfernung des Seifengeschmackes erforderlich. Das gewaschene Öl wird durch eine Filterpresse getrieben u. evtl. mit Fullererde gebleicht. Zur Herst. von Tafelöl werden durch Abkühlen die festen Triglyceride abgeschieden u. durch Filtrieren von fl. Öl getrennt. Zur Darst. von Brennölen genügt die Raffination mit H₂SO₄. (Seife 9. 100—2. Berlin-Schöneberg.)

K. LINDNER.

A. P. West und Antonio I. de Leon, *Oxydation von Lumbang- und Leinsamenöl und der wichtigsten Verbindungen im Lumbangöl.* Lumbangöl scheint als trocknendes Öl dem Leinsamenöl gleichwertig u. von ähnl. Zus. Bei der Einw. von Luft auf die Öle wird ein Teil flüchtig. Beim Blasen bei 75° ist anfangs die

O₂-Absorption u. die Entw. flüchtiger Prodd. wie auch die Gesamtmenge von gebundenem O größer beim Lumbangöl, nimmt aber weiterhin bei Leinsamenöl schneller zu, so daß die Gesamtmenge des gebundenen O nach 100 Stdn. hier größer ist. Es wird angenommen, daß in beiden Ölen sich Autokatalysatoren bilden. Die in ihnen neben den ungesätt. Glyceriden vorhandenen gesätt. Glyceride wirken hemmend auf die Absorptionsgeschwindigkeit, der erheblich größere Gehalt des Leinöls an ihnen erklärt dessen anfängliches Zurückbleiben, während sich dann die inzwischen erfolgte Anhäufung der Autokatalysatoren geltend macht. Bei längerem Blasen wird der Brechungsindex beider Öle etwas erhöht, die J-Zahl beträchtlich erniedrigt. Von den verschiedenen ungesätt. Glyceriden wird das der Linolensäure schneller als das der Leinölsäure, dieses schneller als das der Ölsäure oxydiert. (Philippine Journ. of Science 24. 123—40. 1 Tafel. Univ. of the Philippines.) SPIEGEL.

J. Leimdörfer, *Über Kernseifen*. Vf. zieht die heutige Definition des Begriffes „Kernseife“ der früheren vor. Die Bedingung, daß Kernseifen aus dem Siedeprozess entstehen u. durch Aussalzung aus ihrer Lsg. abgeschieden werden, wird bei vielen Seifen nicht erfüllt, die trotzdem hochwertige Prodd. sein können. Vf. weist nach, daß z. B. k. gerührte Cocosseifen besser sein können als gesottene K-Na-Talgkernseife. Besondere Schwierigkeiten macht auch bei der alten Definition die Erkennung des Unterschiedes zwischen Leimseifen u. Kernseifen. (Seifensieder-Ztg. 51. 131—32. 150—51.) K. LINDNER.

Fritz Hermann Zschacke, *Sulfofettsäure-Seifen*. (Vgl. KIND u. ZSCHACKE, Textilber. üb. Wissensch., Ind. u. Handel 4. 277; C. 1923. IV. 161.) Vf. stellt bei Lsgg. von Türkischrotöl schlechtes Schaumvermögen, sowie bei Verwendung von hartem W. die langsame B. von Kalkseife fest. Beim Kochen hellen sich die Kalkseifenlsgg. etwas auf, um beim Erkalten wieder trübe zu werden. Auch gemischte Lsgg. von Seife u. Türkischrotöl zeigen erst Schaumbildung, wenn der Schwellenwert für den Anteil der nicht sulfurierten Fettsäure erreicht ist. Auch saure Türkischrotöle zeigen nur geringe Schaumbildung u. setzen den Schaum von Seifenlsgg. stark herab. Vf. prüft weiter die Entstehungsbedingungen für Ca- u. Mg-Sulfoleate. Die Trübungen entstehen sehr langsam, u. durch Sieden werden klebrige Ndd. erhalten. 0,5 g Sulfofettsäure scheiden 2,64 mg CaO bzw. 3,6—9,06 g MgO aus. Die Abscheidungen sind also geringer als bei gewöhnlichen Fettsäuren, aber ihrer klebrigen Beschaffenheit wegen von der Textilfaser viel schwerer zu entfernen. Vorteilhaft ist die langsame Rk. mit den Härtebildnern u. in verd. Lsgg. die kolloidale Beschaffenheit der Ca- bzw. Mg-Sulfoseifen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 73—75.) K. LINDNER.

P. Heermann, *Das Paratoluolsulfochloramidnatrium als Bleichmittel*. (Vgl. KRAIS, S. 259.) Das p-Toluolsulfochloramidnatrium zeichnet sich vor Hypochlorit u. Perborat durch geringere Selbstersetzungsgeschwindigkeit in der Kälte u. Hitze aus. Es kann deshalb in stehenden Bädern verwendet werden. Auch gegenüber Faseracceptoren ist es verhältnismäßig indifferent u. bildet nur in geringem Grade Oxycellulose. Wegen seiner im Vergleich zu Hypochlorit geringeren Bleichgeschwindigkeit ist es weniger für Intensivbleichungen als für mildere An- u. Nachbleichungen geeignet. Gegenüber Perborat zeigt das p-Toluolsulfochloramidnatrium sowohl in der Kälte wie in der Hitze erhöhte Bleichgeschwindigkeit. Die koprotropen Eigenschaften sind unverkennbar, es wirkt nicht nur bleichend, sondern auch reinigend. (Melliands Textilber. 5. 181—84.) SÜVERN.

Welwart, *Savonettöl und Savonade*. Vf. gibt die Konstanten des *Savonettöles*, einer harzbaltigen Fettsäure, an. D. 0,965, SZ. 150—165, VZ. 155—170, Jodzahl 105, AZ. 4,9. Das Öl verseift sich wie Olein mit NH₃. Alkalicarbonaten u. -hydroxyden. Es dient zur Herst. von Seifen, Seifenpulver, Textilölen, Bohrölen.

Die Seifen besonders mit hydrierten Phenolen finden Verwendung in der Textilindustrie. — *Savonade* entsteht aus Savonetteöl, Methylhexalin u. NH₃. Es dient als Emulsionsvermittler für zahlreiche Lösungsm., Mineralöle usw. (Seife 9. 102. Wien.) K. LI.

Oskar Steiner, *Einheitliche Begriffsbestimmungen in der Fettchemie*. I. Vf. befürwortet die Beurteilung der Fette, insbesondere der Abfallfette nach dem Gehalt der Gesamtfettsäuren in % bezw. nach dem Gehalt an Neutralfett u. dem der freien Fettsäuren in %. (Seifensieder-Ztg. 51. 138—39. Osnabrück.) K. LINDNER.

Hans von Nabell, *Einheitliche Begriffsbestimmungen in der Fettchemie*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. schlägt vor, das Wort „Verseifbarkeit“ durch „seifensiederisch Verwertbares“ zu ersetzen, wodurch z. B. das seifensiederisch wertvolle Glycerin mit erfaßt wird. Er erörtert die notwendigen analyt. Bestst. (Seifensieder-Ztg. 51. 139.) K. LINDNER.

Jakob Lund, *Die Beziehungen zwischen den Fettkonstanten* (vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 44. 113; C. 1923. IV. 422). Die von WOLFF (S. 2030) abgeleiteten Beziehungen zwischen Molekularrefraktion u. den Fettkonstanten stellen eine Stütze der vom Vf. aufgestellten Beziehungsgleichung dar, die Vf. jedoch bereits in seiner älteren Arbeit verwertet hat. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 30. 285. 1923. Frederiksstad.) K. LINDNER.

Rob. Jungkunz, *Methoden für die indirekte Bestimmung der Fettsäuren in Seifen*. Die analyt. Best. von Seifen, zu deren Fettansatz Palmfette benutzt wurden, macht infolge der Flüchtigkeit bezw. Wasserlöslichkeit der betreffenden Fettsäuren Schwierigkeiten. Vf. bespricht die bekannten indirekten Methoden kritisch. Er führt mit Cocosfettsäuren Kontrollverss. nach den Einheitsmethoden zur Unters. von Fetten, Ölen, Seifen u. Glycerinen (Verlag J. SPINGEE, Berlin 1910. 551) aus, die Verluste von 1,7—3,3% zeigen. Für Analysen, bei denen 1% Verlust keine Rolle spielt, empfiehlt Vf. das Ausätherungsverf. verbunden mit Vortrocknen des Ätherauszuges u. vorsichtiger Abdampfung u. Trocknung bei 55°, also die direkte Best. Von den indirekten Methoden, die sich allein für exakte Analysen eignen, prüft Vf. die Methoden von HEFELMANN u. STEINER u. LUNGE. Der Ätherauszug wird mit alkoh. KOH- bezw. NaOH-Lsg. genau neutralisiert u. die Lsg. in der Pt-Schale zur Trockne gedampft. Da die Na-Seifen ihren Feuchtigkeitsgehalt schneller abgeben als die K-Seifen, ist das Verf. LUNGES vorteilhafter. Es genügt hier 4std. Trocknung, während die K-Seifen bei 8std. Trocknung nicht konstant sind. (Seifensieder-Ztg. 51. 149—50. 165—66. 182 bis 183. Basel.) K. LINDNER.

S. Fachini und **S. Somazzi**, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Glycerins und Trimethylenglykols*. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 109—12. Mailand. — C. 1924. I. 2031.) K. LINDNER.

Louis Perin, Frankreich (Seine), *Extraktion von Ölen aus ölhaltigen Samen u. dgl.* (F. F. 559079 vom 24/11. 1922, ausg. 8/9. 1923. — C. 1924. I. 1459.) OELKER.

Charles Auguste Fankhauser, Genf, *Auspressen von Ölen und Fetten aus öl- oder fetthaltigen Massen*. (Oe. P. 94944 vom 18/3. 1921, ausg. 26/11. 1923. Schwz. Prior. 3/2. 1920. — C. 1922. IV. 902.) OELKER.

The Oil Refining Improvements Company, Limited, Glasgow, und **John James Hood**, London, *Reinigen von Ölen, Wachsen u. dgl.* Die reinigende Wrkg. des Al₂(OH)₆ oder des Bauxits hängt von dem Verhältnis der DE. des zu reinigenden Öles u. der Verunreinigungen ab, ist die DE. bei beiden annähernd gleich, so wirken die Reinigungsmittel schlecht. Man behandelt daher die zu reinigenden Öle vorher mit HNO₃, H₂SO₄ u. filtriert dann über Bauxit oder geglühtem Magnesit. Man kann den Bauxit vorher mit Fe-, Ni-, Cu-, Mn-Salzen versetzen, glühen u. dann als Reinigungsmittel verwenden; oder man setzt zu dem Bauxit eine Lsg. von

Al₂(NO₃)₆ u. glüht. Man kann die Öle auch in Fl. mit hoher DE. lösen u. dann über Bauxit filtrieren. Zur Entfernung der schwefelhaltigen Verunreinigungen leitet man vor dem Filtrieren Luft u. Cl₂ oder Chloroxyde durch die Öle. (E. P. 206535 vom 4/5. 1922, ausg. 6/12. 1923. F. P. 561500 vom 27/1. 1923, ausg. 23/10. 1923. E. Prior. 4/5. u. 22/7. 1922.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigsbafen a. Rh., *Hydrogenisation oder Dehydrogenisation von Kohlenstoffverbindungen* nach D. R. P. 378806; C. 1923. IV. 741, darin bestehend, daß man im Falle der Verwendung von Salzen der Sauerstoffsäuren wie derjenigen des P, Mo, Wo, Se u. dgl. als salzbildende Basen die Erdalkalien einschließlich des Li benutzt. — Man gibt z. B. zu einer Suspension von NiCO₃ in einer Lsg. von NH₄-Wolframat Ba(NO₃)₂, filtriert, trocknet u. reduziert bei 300°; mit dieser M. kann man *Sesamöl* bei 120° härten. In 2 weiteren Beispielen werden Kontaktmassen für die Härtung von *Fischöl* bzw. *Cottonöl* angeführt. (D. R. P. 391673 Kl. 12o vom 13/12. 1913, ausg. 10/3. 1924. Zus. zu D. R. P. 307580; C. 1918. II. 573.) FRANZ.

E. Merok (Erfinder: **Paul Langenkamp**), Darmstadt, *Bleichen von Fetten und Ölen*, dad. gek., daß H₂O₂ von mehr als 30 Gew.-% zur Anwendung kommt. — Es wird ermöglicht, tiefdunkle Öle in kürzester Frist auf Goldgelb zu bleichen. (D. R. P. 391553 Kl. 23a vom 21/11. 1922, ausg. 8/3. 1924.) OELKER.

The Sharples Specialty Company, Philadelphia, Pa., *Gewinnung von neutralem Öl aus Ölrückständen*. (Oe. P. 94945 vom 22/3. 1921, ausg. 26/11. 1923. A. Prior. 21/5. 1917. — C. 1923. IV. 890) OELKER.

Naamlooze Vennootschap Ant. Jurgens' Margarinefabrieken, Nijmegen, *Ausmelseln und Reinigen von Fässern*. Um aus Fässern leicht schmelzbare oder mehr oder minder dickfl. Stoffe zu entfernen oder die Fässer zu reinigen, führt man in die Fässer fein verteilte h. Luft durch eine Leitung ein, welche während des Schmelzens der Stoffe automatisch durch den von den h. Luftstrahlen ausgeübten Druck weiter in das Innere der Fässer vorbewegt wird. (Holl. P. 9257 vom 11/12. 1920, ausg. 15/10. 1923.) OELKER.

William A. Schiepe, Berlin, *Herstellung von Kunstbutter u. dgl. von naturbutterähnlichem Geschmack und Geruch*, dad. gek., daß man den zur Verwendung kommenden Fetten u. Ölen während ihrer Verarbeitung oder den fertigen Prodd. ein Gemisch von Kumarin oder Heuduft mit Vanillin, gegebenenfalls unter Mitverwendung anderer Duftstoffe, wie Tolubalsam, Perubalsam, Moschus usw., in geringer Menge einverleibt. — Ein richtiges Butteraroma kann nur durch Zusammenstellung einer Anzahl von Duftstoffen erzielt werden. (D. R. P. 382451 Kl. 53 h vom 11/12. 1921, ausg. 2/10. 1923.) RÖHMER.

C. E. Rost & Co., Dresden, *Vor- und Nachpressen von Seifenstücken*, dad. gek., daß das Seifenstück durch die Seifenpresse selbsttätig erst schwächer, dann nach dem Entlasten stärker gepreßt wird. (D. R. P. 391694 Kl. 23 f vom 22/3. 1923, ausg. 11/3. 1924.) OELKER.

Lucien Lévy Grunwald und **Albert Strauß**, Frankreich (Seine), *Seifenstück mit unzerstörbaren Etiketten, Markenzeichen usw.* Man überieht die auf das Seitenstück aufgeleimte Etikette oder die in bekannter Weise auf dem Seifenstück erhalten angebrachten Schriftzeichen mit einer dünnen Schicht von mit Ceresin gemischtem Paraffin u. danach mit einem in W. unl. durchsichtigen Firnis, z. B. aus Celluloseacetat oder mit Formaldehyd behandelter Gelatine. — Die Schriftzeichen usw. bleiben bis zum völligen Verbrauch der Seife sichtbar. (F. P. 559 622 vom 9/12. 1922, ausg. 19/9. 1923.) OELKER.

Jacques Henri Plé, Frankreich, *Seife*. Um gewisse Teile von Seifenstücken beim Gebrauch vor der Auflösung zu schützen, z. B. die Teile, welche mit Aufschriften, Markenzeichen u. dgl. versehen sind, bedeckt man diese Teile mit einer

durchsichtigen Überzugsmasse, welche in W. unl. oder so swl. ist, daß die Auflösung nicht vor dem vollständigen Verbrauch der Seife erfolgt. (F. P. 560 033 vom 19/12. 1922, ausg. 26/9. 1923.) OELKER.

Grigori Petroff, Rußland, *Seifen*. Den Seifen werden bei ihrer Herst. als Füllmittel Hydro- oder Oxycellulose oder auch Salze der Oxycellulose zugesetzt. Es werden Seifen von erhöhter Waschkraft u. großer Haltbarkeit gewonnen. (F. P. 560 245 vom 22/12. 1922, ausg. 1/10. 1923.) OELKER.

Grigori Petroff, Rußland, *Seifen*. Um aus trocknenden oder halbtrocknenden Ölen feste Seifen herzustellen, unterwirft man diese Öle oder ihre sauren Ester oder Säuren einer Polymerisation unter Ausschluß der Luft bei An- oder Abwesenheit eines Katalysators. — Beispielsweise werden 100 Teile Leinöl nach Zusatz von 2 Teilen Calciumnaphtenat im geschlossenen Gefäß solange auf 160—170° erhitzt, bis das Öl eine Verseifungszahl von 200—202 u. eine Jodzahl von 115—120 zeigt. (F. P. 560 246 vom 22/12. 1922, ausg. 1/10. 1923.) OELKER.

Siegfried Zipser, Wien, *Zersetzung von Metallseifen, sowie zur Wiedergewinnung der dabei als Metallsalze abgespaltenen Metalle in einer zu Verseifungszwecken geeigneten Form.* (Oe. P. 95 223 vom 14/10. 1921, ausg. 10/12. 1923. — C. 1923. IV. 837.) OELKER.

Siegfried Zipser, Wien, *Erzeugung von Seifen der fixen Alkalien durch Umsetzung von Ammonseifen mit Alkalisalzlösungen.* (Oe. P. 95 224 vom 3/2. 1922, ausg. 10/12. 1923; 95 225 vom 23/3. 1922, ausg. 19/12. 1923. — C. 1923. IV. 1015.) OELKER.

C. Widmer, Zürich, *Herstellung von Leimseife, die kein freies Alkali enthält.* Es wird ein Ansatz, welcher mindestens ein Leimseife lieferndes Fett enthält, in A. mit höchstens der theoret. Menge NaOH verseift. Zweckmäßig verwendet man auf 1 Teil Fett 5 Teile A., den man nach der Verseifung ganz oder teilweise durch Abdestillieren entfernt. (Schwz. P. 102 284 vom 12/7. 1922, ausg. 16/11. 1923.) OELKER.

Peter Kriebitz, München, *Entfernung von Seife aus Schlamm von kohlensaurem Kalk.* Dem Kalkschlamm wird vor dem üblichen Ausziehen der darin enthaltenen Seife durch Behandeln mit W. an Stelle von Kokos- oder Palmkernölseife (vergl. Schwz. P. 99 287; C. 1924. IV. 957) Harzseife in solcher Menge zugesetzt, daß sie mindestens 20% des Gesamtseifengehaltes des Kalkschlammes beträgt. (Schwz. P. 102 282 vom 3/10. 1921, ausg. 16/11. 1923.) OELKER.

Deutsche Erdöl Akt.-Ges., Berlin, *Darstellung von Fettsäuren.* (D. R. P. 390 237 Kl. 12o vom 13/7. 1919, ausg. 15/2. 1924. — C. 1922. II. 1233.) FRANZ.

Kooperativa Förbundet, Förening U. P. A., Stockholm, *Herstellung von Alkalisalzen der höheren Fettsäuren in Pulverform, insbesondere Seifenpulvern.* Die Seifenherst. wird gleichzeitig mit der Pulverherst. dadurch bewirkt, daß die zur Seifenherst. verwendeten Ausgangsstoffe in fein verteilter Form vermittelt eines gasförmigen Druckmediums (Druckluft, überhitzter Wasserdampf) in einen Behälter derart eingeblasen werden, daß sie zusammentreffen u. gut durchgemischt werden, wobei eine fast augenblickliche Verseifung stattfindet u. ein trockenes Pulver erhalten wird. (Schwz. P. 102 286 vom 15/2. 1923, ausg. 16/11. 1923.) OELKER.

Fritz Hitz, Weißenhorn, Schwaben, *Herstellung von Kerzen.* Die in bekannter Weise durch wiederholtes Eintauchen der Dochte in die geschmolzene M. hergestellten u. auf die gewünschte Stärke gebrachten Kerzen werden durch eine unmittelbar am Eintauchbehälter angeordnete, auswechsel- u. verschiebbare, sowie beheizte Durchsiehvorr. hindurchgezogen, um eine gleichmäßige Stärke u. glatte Oberfläche der Kerzen zu erzielen. — Das Rollen auf einer glatten Unterlage mit einem Brett, wie es bisher üblich war, erübrigt sich. (D. R. P. 391 455 Kl. 23f vom 25/3. 1922, ausg. 8/3. 1924.) OELKER.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

E. V. Evans, *Eine Studie über den Abbau der Kohle durch Destillation*. Zur Grundlage seiner Betrachtungen macht Vf. die Wärmeenergie der Kohle, dieselbe in Energie des Koks, Teers u. des Gases aufteilend. Zur Veranschaulichung stellt Vf. zahlreiche räumliche Wärmemodelle (Abszisse $x : y : z$ wie Zeit : Heizwert : Gasmenge/Std.) u. Analysenmodelle ($x : y : z$ wie Zeit : % Gasanteil, z. B. % H_2 , CH_4 usw. : Heizwert) auf, an denen der Gang der Gasung u. der Einfluß einzelner Faktoren (wie Luftzutritt zur Kammer, Undichtigkeiten, Vakuum) auf dieselbe in bezug auf den Wärmeinhalt des Gases gezeigt wird. Prakt. folgt hieraus als Vorbedingung für wirtschaftliches Arbeiten ein guter Zustand der Retorten.

Ferner werden die Verss. u. App. dazu beschrieben u. in Tabellen zusammengefaßt, die das Maß der Verkokung in bezug auf Gas- u. Teer-Wärmeeinheiten (flüchtige W.-E.) betreffen. Vf. stellt bei zunehmender Geschwindigkeit der Wärmezuführung abnehmende Koksausbeute fest, bei zunächst abnehmender, dann wieder zunehmender Gasausbeute. Die gesamten „flüchtigen W.-E.“ nehmen mit abnehmender Erhitzungsgeschwindigkeit ebenfalls ab; eine schnelle Verkokung begünstigt die Ausbeute an Gas-Wärmeeinheiten, eine langsame die der Teer-Wärmeeinheiten, so daß bei schnellster Erhitzung die höchste Ausbeute an „flüchtigen Wärmeeinheiten“ erhalten wird.

Nach Ansicht des Vfs. entstehen die im Urteer vorhandenen Verb. durch Abbau des Cyclohexans, einerseits unter H_2 -Abspaltung über die Cyclohexene (C_6H_{10}), Hexadien, Butadien zu den Acetylenen führend, andererseits nach Umlagerung in Hexylen unter CH_2 -Abspaltung Olefine (Äthylen u. Homologe) bildend. Die arom. u. ungesätt. Verb. (Anthracen, Naphthalin, Hexane, Paraffine) entstehen durch Polymerisation u. Kondensation, Bzl. aus dem Cyclohexen über Dihydrobenzol unter H_2 -Verlust. Vf. gibt ein ausführliches Abbauschema. (Gas Journ. 185. 483—88. 550—59.) RASZFIELD.

A. Thau, *Tiefemperaturverkokung mit Preßkoks-gewinnung*. Für das Preßkoksverf. nach SUTCLIFFE u. EVANS wird die Kohle nach sorgfältiger Aufbereitung durch Waschen oder Flotation auf 2—3% W. getrocknet, dann fein gemahlen u. ohne Bindemittelsatz bei einem Druck von 1260—1275 at. brikettiert. Die Verkokung findet in einem Schachtofen statt, dessen Schacht bei einer Leistung von 250 t Preßkoks eine Höhe von ca. 10,4 m und eine lichte Weite von 3,7 m hat. Der Dampfverbrauch beträgt 1 t Dampf auf 1 t Kohlenpreßlinge, deren Durchgang durch die Retorte ca. 8 Stdn. in Anspruch nimmt. 1 t Kohle mit 35% flüchtigen Bestandteilen ergab 700 kg Preßkoks mit 5% flüchtigen Bestandteilen, 24,3 kg (NH_4)₂SO₄, 68,2 kg Teer, 18 l Leichtöl u. 495 cbm Gas mit 3890 WE. Der Preßkoks ist von großer Festigkeit u. geringer Zerreiblichkeit, die Verbrennlichkeit ist sehr gut. Die Vorteile liegen in der Verarbeitung von Kohlen mit hohem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, während als Nachteil die kostspielige u. umständliche Aufbereitung der Kohle in Betracht kommt. (Glückauf 60. 191—95 Deuben.) FR.

F. Schütz, W. Buschmann und H. Wissebach, *Zur Kenntnis des Urteers*. IV. (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1967; C. 1923. IV. 894). Die Unters. der *Urteer-Neutralöle* wurde auf die bisher nicht untersuchten Fraktionen im Bereich der n. Paraffine C_9H_{20} — $C_{17}H_{34}$ ausgedehnt. Auch hier treten die gesätt. erdölähnlichen KW-stoffe stark zurück, während ungesätt. u. arom. KW-stoffe mit 80 bis 86% den Hauptanteil ausmachen. Zur Trennung der Gemische wurde wie früher (vgl. II. Mitt.) die H_2SO_4 -Methode benutzt. Annähernd rein isoliert wurden n-Nonan, n-Decan, n-Undecan u. n-Dodecan. Die anschließenden Fraktionen der Urteer-Neutralöle sind schon von anderer Seite untersucht worden, auch in ihnen betrug der Anteil an gesätt. Verb. nur 10—16%. Im ganzen sind bis jetzt 20 Homologe

der CH₄-Reihe in den Prodd. der Steinkohlenverschweigung erkannt worden. — Vff. haben inzwischen auch in ihrem Urteer, u. zwar in den Fraktionen von Kp. 200 bis 210°, einen geringfügigen Gehalt an *Naphthalin* festgestellt. Auch Homologe desselben sind vorhanden. — Die frühere Unters. der Teerbenzine bis Kp. 150° wurde ergänzt durch eine solche des Gemisches von *Teer-* u. *Gasbensin*. Der Anteil der gesätt. KW-stoffe beträgt auch hier nur rund $\frac{1}{4}$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 421 bis 423. Gelsenkirch. Bergw.-A.-G.)

LINDENBAUM.

Pradel, *Gewinnung von Urteer und Nebenprodukten im Kraftbetriebe*. Vff. bespricht einige Verff. zur Gas- u. Teergewinnung in Anlagen, die auf Kombination von Gasgenerator u. Dampfkesselfeuerung beruhen. (Wasser u. Gas 14. 262—67.) FR.

D. E. Garlick, *Kontinuierliche Teerentwässerung bei den Gaswerken der Glastonbury Corporation. Eine neue Einrichtung*. Vff. beschreibt eine von der Thermal Industrial and Chemical Research Co. gebaute Anlage zur ununterbrochenen Entwässerung von Rohteer. Der vorgewärmte Rohteer wird in die Dest.-Anlage gepumpt. Diese ist gefüllt mit einem Metall von niedrigem Schmelzpunkt, über dessen Oberfläche der Teer in sehr dünner Schicht fließt. Der entwässerte Teer fließt zum Kühler ab, Leichtöl u. Wasserdampf gehen am oberen Teil der Anlage ab zum Kondenser; das Leichtöl wird von da in Vorratsbehälter abgelassen. Der Durchsatz beträgt ca. 11 t in 24 Stdn., der Wassergehalt des gewonnenen Teers 3,6%, der Leichtölgehalt 3,2%. Die Anlage erfordert geringen Raum u. ist leicht zu kontrollieren. (Gas Journ. 164. 255. 1923.)

W. LINDNER.

I. A. F. C. de Pont, *Restlose Vergasung*. Beschreibung des *Systems Bamag*, bei dem die bei dem Blauwassergasbetrieb entstehende Wärme sinnreich auf die in einem Schacht über dem Generator befindlichen zu entgasenden Kohlen nach vorherigem Durchgang durch einen Wärmeakkumulator übertragen wird. Schema u. genauere Beschreibung im Original. (Het Gas 44. 71—72.)

GROSZFELD.

M. Keltling, *Die Vakuumdestillation des gesättigten Benzolwaschöls*. Vff. bringt auf Grund thermodynam. Berechnungen den Nachweis, daß eine Wirtschaftlichkeit von Benzolgewinnungsverff., die statt der Abtreibeapp. direkten Dampf allein zusammen mit Vakuum benutzen, nicht zu erwarten ist. Eine Bestätigung seiner theoret. Berechnungen findet Vff. in der Arbeit von NEUMANN (S. 1466). (Glückauf 60. 176—78. Bochum.)

RASZFELD.

S. Stonier, *Anlage zur Herstellung von Ammonsulfat*. Beschreibung der auf dem Talk-o'the Hill Colliery in Betrieb befindlichen Anlage. Das anfallende Sulfat wird in einem Trommelofen mit h. Ofengasen getrocknet, zur Neutralisation des Rohsalzes dient verd. NH₃-Lsg. (Gas Journ. 165. 433.)

RASZFELD.

Ferdinand Schulz, *Über die Raffination mit capillar aufgesaugter Schwefelsäure*. Vff. verwendete zur Raffination von Ölen konz. H₂SO₄, welche zu 100 bis 140% von trockener Kieselgur aufgesaugt war. Durch 10—15% dieser dem Öl zugesetzten Masse wurde nach der Filtration ein blankes Raffinat erzielt, welches eine ganz geringe Acidität zeigte. Er ist der Ansicht, daß die unbekannteren färbenden u. trübenden Bestandteile des Destillates unverändert oder vielleicht auch nach einer chem. Umwandlung von der H₂SO₄ aufgenommen werden u. zwar zum größten Teil in einer wahren oder kolloiden Lsg. oder mechanisch gebunden, teilweise vielleicht auch chem. gebunden werden. (Petroleum 20. 317—20. Prag.) FR.

H. I. Waterman und **F. Kortlandt**, *Die Behandlung von mexikanischem Asphalt und Paraffinwachs durch Erhitzen unter Druck mit Natriumformiat und Kohlenstoffmonoxyd und Wasser*. (Vgl. WATERMAN u. PERQUIN, S. 1884.) Auf Grund der Arbeiten von FRANZ FISCHER u. SCHRADER (Brennstoffchemie 2. 161. 257; C. 1921. IV. 374. 1117) wurden zunächst an mexikan. Asphalt Verss. mit Erhitzen mit Na-Formiat angestellt u. die Ergebnisse mit denen des Crackprozesses verglichen. Beide weichen nicht wesentlich voneinander ab, vielleicht weil die Zersetzungstemp.

des Formiats viel tiefer liegt als die für intensives Cracken des benutzten Materials erforderliche Temp., so daß bei dem geringen Umfange, den der Crackprozeß bei jener Temp. angenommen hat, der naszierende H wenig Gelegenheit zum Angriff findet. Ebenso wenig zeigte sich bei Paraffinwachs ein wesentlicher Unterschied in den Ergebnissen nach Cracken für sich u. mit CO u. W., wobei ein beträchtlicher Teil beider in CO₂ u. H₂ verwandelt wird. Der CO-Partialdruck war bei diesen Verss. viel geringer als bei denen von FISCHER u. SCHRADEE, nach den Ergebnissen ist aber anzunehmen, daß die Abweichungen bei höherem CO-Partialdruck nur dem dann entstehenden höheren Partialdruck von molekularem H₂ zuzuschreiben sind. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 249—57.) SPIEGEL.

H. I. Waterman und F. Kortlandt, *Durch Erhitzen von Mischungen von Braunkohle und Paraffinwachs in Gegenwart von Wasserstoff oder Kohlenstoffmonoxyd in geschlossenen Gefäßen verursachte Umwandlungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zu dem O-armen Paraffinwachs nehmen Braunkohlen, die zwecks gleichmäßiger Verteilung mit jenem gemischt wurden, H₂ schon bei niedrigen Drucken auf u. hat hier das Gemisch von CO u. W. noch stärkere Wrkg. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 258—61. Delft, Techn. Univ.) SPIEGEL.

Sedlaczek, *Über die Herstellung und Reinigung des Montanwachses.* Zusammenstellung der Patente über Darst. durch Dampfverschmelzung, Extraktion, Ausschmelzen unter Druck; vorübergehende Reinigung u. Anreicherung des Ausgangsprod. (Kunststoffe 14. 1—5.) DANNEEL.

Hans von der Heyden und Kurt Typke, *Einwirkung von Metallen und Metallkombinationen auf Transformatorenöl.* Vf. erhitzten auf dem Ölbad je 150 g Öl in einem 300 ccm fassenden Kolben mit eingelegten Metallplättchen von 25 × 30 mm unter teilweisem Einleiten von O₂ 70 Stdn. lang auf 120°. Nach dem Erhitzen wurden die Öle physikal. wie chem. untersucht. Der bei einer Anzahl von Verss. entstandene Schlamm bestand zum größten Teil aus Metallseifen, deutlich sichtbare Veränderungen der Metalle waren während der Versuchszeit nicht eingetreten, das blanke Cu lief nur an einzelnen Stellen an. Es ergab sich, daß Cu sowohl in blanker wie in oxydierter Form, sowie Kombinationen von Cu mit anderen Metallen einen ungünstigen Einfluß auf das Öl haben. Zn u. Al in Verb. mit oxydiertem Cu verhalten sich relativ günstig, während ihr Zusammenwirken mit blankem Cu eher ungünstig ist. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. (Petroleum 20. 320—25. Berlin-Oberschönweide.) FRANCKENSTEIN.

Hans von der Heyden und Kurt Typke, *Einige Bemerkungen zu dem Aufsatz von Dr. Casimir: „Über die Teerzahlbestimmung in Mineralölen“.* (S. 1300). Vf. erwähnen, daß die bei den Teerzahlbest. gebildete Seifenlauge ein selektives Lösevermögen für asphaltähnliche Stoffe besitze. Sie halten die ursprüngliche Kiblingsche Form der Teerzahlbest. für die beste. (Petroleum 20. 325.) FRACKST.

J. H. Styns, *Schwefelbestimmung in gebrauchter Eisenerde.* Von der bei 40° getrockneten Masse werden aus 5 g mittels CS₂ oder CCl₄ oder Trichloräthylen S + Öl ausgezogen. Das Extrakt wird mit 3 g Norit (medicinale) u. etwas CS₂ behandelt u. nach Verdunstung des CS₂ der Rest in Extraktionshülse Nr. 603 (33 × 80 mm) übergeführt. Die Hülse wurde vorher durch Eintauchen (offene Seite nach unten) in Kollodium undurchlässig gemacht u. getrocknet. Man füge dann 2—3 g Norit hinein, dann das geklärte Gemisch u. extrahiere langsam mit CaS₂. S geht durch, Öl bleibt zurück. Falls Öl nicht zu bestimmen ist, kann man auch 5 g Norit, darauf 5 g Eisenerde, darauf einen Wattebausch in die undurchlässig gemachte Hülse geben u. extrahieren. Het Gas 44. 69—70. Rotterdam.) GROSZP.

Aloys Schmolke, *Vereinfachte Arbeitsweise zur Bestimmung des Benzolgehaltes im Gase mit aktiver Kohle.* Beschreibung des vom Vf. auf Grund der Arbeiten von

RUFF (Kolloid-Ztschr. 32. 225—32; C. 1923. I. 1559) u. der bisher gesammelten Erfahrungen konstruierten App. u. der Arbeitsweise. Der App. ist von H. LENZ, Breslau, Rhedigerstraße 39, zu beziehen. (Gas- u. Wasserfach. 67. 77—78. Breslau) RASZFELD.

Minerals Separation Ltd., London, Schaumschwimmverfahren zur Aufbereitung fein verteilte Kohle enthaltender Stoffe. (D. R. P. 391851 Kl. 1a vom 8/2. 1921, ausg. 13/3. 1924. E. Prior. 18/2. 1920. — C. 1922. II. 829.) OELKER.

Charles Howard Smith, Short Hills (Essex, V. St. A.), Herstellung von Briquettes. (Oe. P. 92798 vom 1/3. 1920, ausg. 25/5. 1923. A. Prior. 15/11. 1916. — C. 1924. I. 1488.) RÖHMER.

Allgemeine Vergasungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin-Wilmersdorf, Gewinnung leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe aus Gasen (Naturgasen, vorgereinigtem Leuchtgas o. dgl.) nach D.R.P. 337054, dad. gek., daß dem künstlich gekühlten Gasstrom in dem Desintegrator künstlich gekühlte Waschmittel zugeführt werden. (D. R. P. 346112 Kl. 26d vom 23/12. 1916, ausg. 11/3. 1924. Zus. zu D.R.P. 337054, C. 1921. IV. 303.) KAUSCH.

Johannes Butten, im Haag, Füllen von Gasreinigerkästen, mit flachen Horden, durch welche das Gas hindurchgeleitet wird, 1. dad. gek., daß auf der M. eine gewellte Oberfläche durch das Einziehen dreieckiger Furchen in die flach ausgebreitete Masseschicht hervorgerufen wird. — 2. dad. gek., daß die Furchen parallel u. so nahe nebeneinander gezogen werden, daß die zwischen den Furchen stehenden Massestreifen im senkrechten Querschnitt die Gestalt eines Trapezes aufweisen, dessen obere Seite nicht breiter ist als etwa 5 cm. (D. R. P. 391515 Kl. 26d vom 5/1. 1922, ausg. 7/3. 1924.) KAUSCH.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder Johann Behrens, Bremen), Gewinnen von methan- oder äthylenreichen Gasgemischen sowie zum Zerlegen von CH₄- oder C₂H₄-haltigen Gasgemischen in CH₄ u. C₂H₄-haltige Gasgemische durch Leiten der Gasgemische über Adsorptionskohle u. darauf folgendes Erwärmen derselben, 1. dad. gek., daß die Adsorption bei einer unterhalb -20° liegenden Temp. stattfindet. — 2. dad. gek., daß zum Zuführen von Kälte in die Adsorptionskohle zwecks Neutralisierung der Adsorptionswärme ein Teil der vom C₂H₄ befreiten Gases von neuem tiefgekühlt u. dem C₂H₄-armen Gas beigemischt wird. (D. R. P. 391766 Kl. 26d vom 28/10. 1921, ausg. 11/3. 1924.) KAUSCH.

Hermann Klug, Frohnau b. Berlin, Gaswascher, besonders zur Teerausscheidung, dad. gek., daß entweder Waschtrommeln beliebigen Querschnittes u. mit durchlässigen Mänteln exzent. auf der Antriebswelle u. hintereinander gleichmäßig versetzt angeordnet sind, oder daß Trommeln, deren sonst beliebiger Querschnitt größere Breite als Höhe zeigt, zentrisch zur Antriebswelle u. hintereinander versetzt aufgekeilt sind. — Um bei dem Durchgang von Gasen durch den Wascher eine beliebige Wiederholung des Reinigungsvorganges zu erzielen, wird das Gas abwechselnd von außen nach innen u. dann wieder von innen nach außen von Trommel zu Trommel geführt. (D. R. P. 383794 Kl. 26d vom 18/10. 1921, ausg. 18/10. 1923.) RÖHMER.

Imre Szarvasy, Budapest, Behandeln von Gasen mit elektrischen Entladungen. (Can. P. 233713 vom 29/3. 1921, ausg. 21/8. 1923. — C. 1921. IV. 101 [E. P. 159843].) KAUSCH.

Gulf Refining Company, Pittsburg, V. St. A., Katalytische Umwandlung von hochsiedenden Ölen in niedrigsiedende, dad. gek., 1. daß das Öl in Ggw. eines fein verteilten Metalles, wie Al, unter Einleiten von HCl oder Cl₂ zum Sieden, d. h. auf etwa 175°, gebracht wird, wobei die Ölmenge während des Verf. auf annähernd

konstantem Volumen gehalten wird, u. die entstehenden Dämpfe während des Siedens ständig abzogen u. in entsprechendem Maße die Ölmenge durch Hinzufügung von frischem Öl wieder ergänzt werden; 2 daß die Ölmenge u. das darin enthaltene Metall während des Verf. einem kräftigen Böhren unterworfen wird, wobei das katalyt. Metall in Öl im schwebenden Zustand erhalten wird; 3. daß die Behandlung so lange fortgesetzt wird, bis der metall. Katalysator sich in Gestalt einer koksartigen M. absetzt, die entfernt u. unter Konstanthaltung der bisherigen Ölmenge durch Hinzufügung einer neuen Beschickung mit katalyt. Metall ersetzt wird. — Die hiernach gewonnenen niedrig kl. Öle sind ganz oder fast ganz gesätt., u. enthalten kein Cl. (D. R. P. 351379 Kl. 23b vom 22/12. 1914, ausg. 4/3. 1924.) FRANZ.

Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, Herstellung von kolloidem Asphalt- oder Pechdispersionen verschiedener Art nach Patent 385860, dad. gek., daß bei der Dispergierung ein Zusatz von Humussäure oder Humussäureverb. angewendet wird. — Der Zusatz erleichtert die Gewinnung der Dispersion u. erlaubt die Gewinnung komplizierterer Pechdispersionen. (D. R. P. 390434 Kl. 80b vom 28/3. 1922, ausg. 19/2. 1924. Zus. zu D. R. P. 325860; C. 1924. I. 718.) KÜHLING.

E. van Boyen, Salbke, Magdeburg, Einwirkung von Wachsen. Man erhitzt rohes Montanwachs unter beständigem Böhren mit einer Mischung von 10—20 Pfd. konz. HNO₃ u. 90—90 Pfd. H₂SO₄ auf 90—100° u. steigert dann nach erfolgter Oxydation die Temp., bis sich alle harzartigen Körper abgeschieden haben. — Man kann eventuell dem Montanwachs vor der Behandlung mit dem Säuregemisch Paraffin zumischen. (E. P. 209389 vom 14/9. 1923, Ausg. veröff. 27/2. 1924. Prior. 8/1. 1923.) OELKER.

Hugo Hütz, München, Raffinierung von Mineralölen. Urteeren u. dgl. nach D. R. P. 374928, dad. gek., daß man zwecks Gewinnung von Nebenprodd., wie organ. Säuren, phenolartigen Körpern, ungesättigten KW-Stoffen u. dgl., den nach dem Verf. des D. R. P. 374928 erhaltenen Filtrerrückstand in W. einträgt u., falls erforderlich, nach Ansäuern mit Wasserdampf behandelt oder aber das ausgeschiedene Öl lediglich destilliert. Die was. Lag. des nach dem Verf. des D. R. P. 374928 erhaltenen Prod. wird nach Abheben der Ölschicht auf die gleiche Weise behandelt. — Der abfiltrierte Rückstand, der z. B. aus galiz. Leuchtöl durch Erwärmen mit Na erhalten wurde, wird in W. eingetragen, das überstehende Öl abgehoben u. fraktioniert. Oder man trägt die aus Stein- oder Braunkohlenurteerdestillat mit Na durch dreistd. Erhitzen auf 200—230° erhaltene M. in W. ein, säuert die was. Lag. nach Abheben der Ölschicht, mit verd. H₂SO₄ an u. treibt mit Wasserdampf ab. (D. R. P. 391624 Kl. 23b vom 28/12. 1922, ausg. 8/3. 1924. Zus. zu D. R. P. 374928; C. 1923. IV. 346.) FRANZ.

Egon Dreves, Düsseldorf-Oberkassel, Vorrichtung zur Prüfung von Schmiermitteln, z. B. Ölen, unter Erzeugung eines ein Papierblatt durchdringenden Fettflecks gemäß Patent 389320, dad. gek., daß in einem das Papierblatt aufnehmenden u. in einen Wärmeschrank einsetzbaren, oben durch eine Glasplatte abschließbaren Kasten ein eine Ringscheibe tragender Kolben einschiebbar ist, durch welchen die mit den zu prüfenden Ölproben bestrichene Ringscheibe an das Papierblatt herangeführt u. ein ringartiger Fettfleck auf diesem gemacht wird. — Die Fleckbilder auf der Papieroberseite werden durch die Glasplatte hindurch beobachtet unter gleichzeitiger Beobachtung der Zeitdauer ihrer Entstehung mittels Stoppuhr. (D. R. P. 390005 Kl. 421 vom 25/10. 1921, ausg. 18/2. 1924. Zus. zu D. R. P. 389320; C. 1924. I. 1609.) KÜHLING.