

Chemisches Zentralblatt.

1924 Band II.

Nr. 9.

27. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Albert Scheurer und **Martin Bategay**, *Emilio Noelting. Sein Leben, Sein Werk. 1851—1922.* Nachruf auf den Direktor der Chemieschule von Mühlhausen. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 90. 333—43.) JUNG.

Wilhelm Hillers, *Unterrichtsversuche und Beobachtungen zur Dichteänderung und Entmagnetisierung bei der Umlagerung des α -Eisens in β -Eisen.* Vf. beschreibt Versuchsarrangierungen zur Demonstration der bei der Umwandlung von α - in β -Fe (u. umgekehrt) stattfindenden Energieänderungen, bei denen drei verschiedene Fe-Sorten (2 Stahlsorten u. Weicheisen) in Form von Drähten durch den elektr. Strom allmählich auf $770 \pm 50^\circ$ erhitzt u. die stattfindenden Glüherscheinungen in ihrem Verlauf beobachtet werden. Ferner wird die Entmagnetisierung beim Übergang vom α - in das β -Fe durch die Versuchsordnung dargetan. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 37. 76—85. Hamburg.) BÖTTGER.

Bernhard Batscha, *Über einen Versuch mit Thoriumemanation.* Durch eine $\text{Th}(\text{OH})_4$ enthaltende Kugelröhre wird mittels eines Handblasbalges Luft geleitet; der Luftstrom wird in eine Glasglocke geführt, die durch einen doppelt durchbohrten u. mit den erforderlichen Glasröhren versehenen Kork verschlossen ist, u. unter der ein geladenes Elektroskop mit Gradbogen steht. Man beobachtet während 53 Sek., der Halbwertszeit der ThEm , das Zusammenfallen der Blättchen u. kann hieraus das Exponentialgesetz erkennen, nach dem das Abklingen der Aktivität erfolgt. Durch einen Vorvers. überzeugt man sich, daß Luft, die durch eine zweite Kugelröhre ohne ThEm geblasen wurde, keine merkliche Entladung des Elektroskops bewirkt. Das $\text{Th}(\text{OH})_4$ wird durch Fällen von $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ -Lsg. mit NH_3 gewonnen, die man entweder aus dem fertigen Salz oder aus der durch Zusammenschmelzen von Glühstrumpfabfällen mit der 6fachen Menge von NaHSO_4 gewonnenen Schmelze herstellt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 37. 117—18.) BÖ.

E. Winterhalder, *Quantitative Synthese des Quecksilberchlorids zum Nachweis des Gesetzes der konstanten Gewichtsverhältnisse.* Es wird eine Vorr. beschrieben, mittels deren sich das Vol. des zur Umwandlung einer abgewogenen Menge Hg in HgCl_2 erforderlichen Cl bestimmen läßt. Das Hg befindet sich in einem kleinen Schiffehen in einer Glasröhre, die an dem einen Ende verjüngt u. daselbst mit der das Cl enthaltenden Bürette, an andern Ende durch einen durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen u. mittels eines Hahnrohrs mit einer Pipette verbunden ist. Nachdem die das Hg enthaltende Glasröhre u. ein Teil der Pipette mit Cl gefüllt sind, wird der oben an der Bürette befindliche Hahn geschlossen, der zur Pipette führende geöffnet, das Hg erhitzt, nach dem Erkalten der Glasröhre Cl aus der Bürette in die Röhre nachgefüllt usf., bis das gesamte Hg in HgCl_2 umgewandelt ist. Schließlich wird das Vol. des verbrauchten Cl abgelesen. Als Sperrfl. dient gesätt. NaCl -Lsg.; der Pfropfen wird durch eine dicht gewickelte Rolle aus einem Streifen von Asbestpapier vor der Wrkg. des Cl geschützt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 37. 119—20. Villingen i. Baden.) BÖTTGER.

Charles Moureu und **Charles Dufraisse**, *Autoxydation und antioxygene Wirkung. Katalytische Eigenschaften des Schwefels und seiner Verbindungen.* IX. (VIII. vgl. MOUREU, DUFRAISSE u. PANIER DES TOUCHES, S. 274.) Die Unters. antioxygener VI. 2.

Wrgg. wird auf S-Verbb. ausgedehnt. S selbst verhält sich bzgl. seiner antioxygenen Wrgg. auf C_6H_6CHO ebenso akt. wie Hydrochinon (vergleichende Kurven im Original). Es wird eine kurze Übersicht gegeben über die aus der Literatur bekannten verzögernden oder beschleunigenden Wrgg. von S-Verbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1861—64.)

HABERLAND.

Wilhelm Biltz und **Erwin Birk**, *Über die Koppseche Volumenregel bei kristallisierten Stoffen und über „gleichrümige“ Komplexverbindungen.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 93; C. 1924. I. 1340.) Aus der Betrachtung der Volumina einer Reihe von Halogeniden ergibt sich, daß das Molekularvol. von kristallisierten Halogeniden zahlreicher Metalle meist mittleren Edelkeitsgrades nahe gleich der Summe der Atomvolumina der Metalle u. der Nullpunktsatomvolumina der Halogene ist. Die Halogenide von Hg, Sb, Be, U u. C haben zu hohe, die von Nd, Pr, La zu niedrige Voll.; die stark bas. seltenen Erden wirken also kontrahierend, Halbmetalle u. edlere lockernd. Unter Zugrundelegung der Nullpunktsvolumina gilt die erweiterte Koppseche Regel auch für die Ammoniakate von Mn, Fe, Co^{II} , Ni, Zn, Cr^{III} . Eine Ausnahme bilden die Hexamine der Kobalti- u. Chromreihe, hier sind die Molekularvolumina der Luteosalze gleich denen der Hexaminkobalto- bzw. chromosalze, d. h. daß in den Luteosalzen die Bestandteile besonders eng, oder daß sie in den entsprechenden Salzen der zweiwertigen Elemente besonders weit gelagert sind. Beschreibung des App. zur Messung der D. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 83. 177; C. 1913. II. 2099. Die Dichtebest. wurden bei 25° ausgeführt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 134. 125—36. Hannover, Techn. Hochsch.)

JOSEPHY.

Charles A. Kraus, *Die Eigenschaften der Elemente im elektronnegativen Zustand.* Die Eigenschaften von Verbb. hängen weitgehend von der Elektroaffinität ihrer Elemente ab, die man in positive u. negative einteilen kann. Eine Anzahl von Elementen jedoch reagiert je nach den Umständen in beiden Richtungen u. wird amphoter genannt. Hierzu gehören insbesondere Metalle von wenig elektropositivem Charakter, die in ihren Verbb. mit den Alkalien u. Erdalkalien als negativer Bestandteil wirken. Trägt man z. B. in eine Lsg. von Na in fl. NH_3 Pb ein, so geht es in Lsg., während die blaue Farbe der Na-Lsg. in grün umschlägt. Beim Verdunsten des Lösungsm. bleibt ein metallisches Na-Plumbid zurück. Es ist l. in fl. NH_3 u. leitet den Strom elektrolyt. Nach längerem Kontakt mit Pb hat es die konstante Zus. Na_4Pb_6 u. bei der Elektrolyse zwischen Pb-Elektroden wird anod. 2,25 Äquivalent Pb abgeschieden, das an der Kathode wieder in Lsg. geht. Man kann danach auf eine Dissoziation in $4 Na^+$ u. Pb_6^{4-} schließen. Versetzt man die Lsg. des Plumbids mit Pb-Salz, so scheidet sich Pb ab nach $2Pb^{2+} + Pb_6^{4-} = Pb_2 \cdot Pb_6$. Analoge Verhältnisse liegen bei anderen Metallen, z. B. bei Sn vor, das mit Na in NH_3 rote Lsgg. gibt. Auch gegen KNH_2 reagieren manche Metalle negativ, z. B. $3Sn + 4KNH_2 = K_4Sn + 2Sn(NH_2)_2$ u. die amphotere Aminobase reagiert dann weiter mit KNH_2 unter B. von Ammonosalz. Ähnliche Rkk. wurden bei Sb, Bi, S, u. Tl beobachtet. Auch gegen W. können Metalle amphoter wirken, z. B. zers. Na-Stannid W. nach $Na_4Sn + 4H_2O = 4NaOH + SnH_4$ u. $SnH_4 = Sn + 2H_2$; d. h. das Salz der sehr schwachen Säure SnH_4 wird hydrolysiert; die Säure ist außerdem im freien Zustand nicht beständig u. zerfällt spontan in die Komponenten. Die Lsg. von Sn in KOH unter H_2 -Entw. verläuft in den Stadien 1. $3Sn + 4KOH = 2Sn(OH)_2 + K_4Sn$, 2. Zerfall des K_4Sn nach den obigen Gleichungen. In 1. reagiert das Sn zur Hälfte elektropositiv u. zur Hälfte negativ; es wird auf die Analogie mit der Einw. von Cl_2 auf KOH unter B. von KCl u. KClO hingewiesen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 45. 12 S. Worcester [Mass.], Clark Univ. Sep.)

HERTER.

F. W. Aston, *Tabelle der Elemente und ihrer Isotopen.* Massen der Isotopen, nach ihrer Intensität geordnet: H 1,008. He 4. Li 7,6. Be 9. B 11,10. C 12.

N 14. O 16. F 19. Ne 20, 22, (21). Na 23. Mg 24, 25, 26. Si 28, 29, (30). P 31. S 32. Cl 35, 37, (39). Ar 40, 36. K 39, 41. Ca (40, 44). Ni 58,60. Zn (64, 66, 68, 70). As 75. Br 79, 80. Kr 84, 86, 82, 83, 80, 78. Rb 85, 87. J 127. X 129, 132, 131, 134, 136, (128, 130?). Cs 133. Hg (197—200), 202, 204. (Proc. Physical Soc. London 34. 197. 1922.)

BECKER.

T. H. Littlewood, *Über die Diffusion von Lösungen*. Vf. ermittelt die Konz. einer Lsg. in einem Glasgefäß, an dessen Seitenwänden sich eine Skala in mm-Teilung befindet, mittels eines opt. Verf., indem er indirekt die Brechungsindices von Lsgg. verschiedener Konz. vergleicht. Die Meßgenauigkeit dieser Methode liegt bei Konz. von 0,5 Gew.-%. Mit Hilfe dieses Verf. ist es möglich, aus den in verschiedenen Zeitintervallen erhaltenen Resultaten über die Konz. in verschiedenen Höhen eines Gefäßes den Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Es ist eine ausführliche mathemat. Ableitung der Berechnung angeführt. Die so erhaltenen Meßergebnisse stimmen gut mit den auf anderem Weg erhaltenen. (Proc. Physical Soc. London 34. 71—76. 1922.)

BECKER.

William George Palmer, *Die Verwendung eines Kohrers zur Untersuchung von Adsorptionsschichten*. Vf. läßt in einer Gasatmosphäre zwei W- oder Pt-Drähte sich lose berühren u. mißt die kleinste Spannung, bei welcher ein durch den Kontakt dieser Drähte geschlossener Kondensator entladen wird. Diese Spannung, welche bei verschiedenen Gasen in der Größenordnung von einigen Volt liegt, ist ein Maß für die Desorptionsenergie der an der Oberfläche der Drähte adsorbierten Gasschicht. Unterhalb dieser Spannung tritt kein Strom durch den Kreis durch, da die adsorbierte Gashaut den Kontakt beider Drähte verhindert. Die Energie, welche nötig ist, um diese adsorbierte Gasschicht zu entfernen, ergibt sich pro Flächeneinheit der Kontaktstelle zu $[(K-1)(E/300)^2]/8\pi d$ erg, wenn E das gemessene krit. Potential, bei welchem der Stromkreis geschlossen wird, K die DE. der Gasschicht u. d die Dicke der Gasschicht zwischen beiden Drähten ist. Unter der Annahme, daß die an einem Draht adsorbierten Schichten monomolekular sind u. $d = 2\sigma$ ist (σ = Moleküldurchmesser), gelangt man zu K . Da σ aus der Sutherlandschen Konstanten u. aus den Rankineschen Messungen berechnet werden kann, ergab sich die DE. aus den Beobachtungen des Vfs. bei den Adsorptionsschichten von O_2 zu 3,0, H_2 1,75, CO 4,0, NO 3,35, NH_3 2,34, SO_2 3,3, H_2O 3,5, C_2H_6 3,37, C_2H_4 3,26, C_2H_2 2,88. Die Abweichung der DE. des Wasserfilms von Eis (3,2) führt Vf. darauf zurück, daß in den adsorbierten Filmen die Moll. dichter gepackt sind. Die berechnete latente Verdampfungswärme des Gasfilms liegt in derselben Größenordnung wie die Verdampfungswärme des verflüssigten Gases beim Kp. Die Desorptionsenergie ist für W-, Pt- u. Kohledrähte teilweise recht verschieden, was Vf. auf das voneinander etwas abweichende elektropositive Verh. der Drähte zurückführt. Bei W-Drähten beträgt die Desorptionsenergie in cal. bei H_2O 40,000; O_2 10,800; CO 32,000; SO_2 8,010; NH_3 7,300; NO 950; H_2 166; NO_2 , CO_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 sämtlich sehr klein. Die Haftfestigkeit des Gases am Metall scheint zum Teil auf chem. Ursachen zurückzuführen zu sein. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 106. 55—68. Cambridge.)

BECKER.

J. Howard Mathews und **Alfred J. Stamm**, *Adsorption und Oberflächenspannung an der Grenze Flüssigkeit-Flüssigkeit*. Die Oberflächenspannung der binären Flüssigkeitgemische *Dimethylanilin-Heptan* u. *Dimethylanilin-Bzl.* wurden für verschiedene Konz. der einzelnen Bestandteile gegen W. bei 25° bestimmt, nachdem bestätigt war, daß die DD.²⁵ dem Mischungsgesetz folgen. Bzgl. des App. muß auf die Beschreibung in Original verwiesen werden. Es ergab sich, daß bei Zufügung der Komponente mit der niederen Spannung (Dimethylanilin) zu der anderen ein beträchtlicher Unterschied in der Spannung der Grenzschicht erzeugt wird, während andererseits bei Zugabe des Bestandteils mit größerer Spannung

die der Grenzschicht wenig geändert wird, da er in den Tropfen geht. Dieses läßt sich nach LANGMUIR durch die polaren Gruppen der Fl. erklären. Die Gibbssche Adsorptionsgleichung $\Gamma = -1/RT \cdot \partial \sigma / \partial \ln c$, welche den Zuwachs in Mol pro qcm in der Zwischenschicht des Systems angibt, wurde unter der Annahme, daß für nicht assoziierte u. nicht dissoziierte Fl. die Oberflächenspannungen dem Mischungsgesetz folgen, auf die Daten der Vf. angewandt. Unter der weiteren Voraussetzung, daß die Konzentrationsgesetze auch für molekulare Dimensionen gelten, ergibt sich in Übereinstimmung mit der Langmuirschen Theorie für die Adsorption folgendes: bis zu Konz., bei denen eine vollständige Oberflächenschicht gebildet wird, ist die Adsorption ein Mol. dick; die vollständige Oberflächenschicht wird bei den untersuchten Systemen nur bei hohen Konz. gebildet, was auf Grund der Polarität erklärt werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1071—79. Madison [Wis.], Univ.) JOSEPHY.

A. O. Rankine und C. J. Smith, *Über die viscosen Eigenschaften und den Moleküldurchmesser des Silicans*. Vf. untersuchen nach einer bereits früher verwendeten Methode (Philos. Magazine [6] 42. 601; C. 1922. I. 799) das Verhältnis der Zähigkeiten von SiH_4 zu trockener Luft. Nach entsprechender Korrektur ergibt sich die relative Viscosität des aus Mg_2Si hergestellten u. durch Ausfrieren von Si_2H_6 gereinigten SiH_4 $\eta \cdot 10^{-4}$ bei 0° zu 1,078, bei 15° zu 1,134, bei 100° zu 1,436 (für Luft $\eta = 1$). Weiter wurde die mittlere Stoßfläche des SiH_4 -Mol. bei der molekularen Wärmebewegung berechnet. Es ergab sich dieselbe zu $\bar{A} = 0,989 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Vergleicht man diesen Wert mit jenem des Ar sowie anderer einfacher H-Verbb., so ergeben sich folgende relative Zahlen für die Stoßflächen: Ar 1,00; HCl 1,04; H_2S 1,19; PH_3 1,41; SiH_4 1,53. Daran schließen Vf. Betrachtungen über den Feinbau des SiH_4 -Mol. im Vergleich zu anderen H-Verbb. Es scheinen die neutralen Kerne aller dieser Verbb. die gleichen Dimensionen zu haben. Die Differenzen in den Flächen, welche bei den Stößen der molekularen Wärmebewegung maßgebend sind, scheinen bei den einzelnen Moll. von äußeren Einflüssen herzurühren, die von den angelagerten H-Atomen ausgeübt werden. In den angeführten Verbb. besitzt das Zentralatom die stabile Anordnung des Ar-Atoms. Es werden soviel H-Atome angelagert, als das Zentralatom Elektronen aufnehmen muß, um die Ar-Konfiguration zu erhalten. Da in der effektiven Größe der stabilen Elektronenanordnungen keine meßbaren Unterschiede bestehen, muß die von Ar bis SiH_4 zunehmende Größenänderung der Moll. durch die an das Zentralatom angelagerten H-Kerne bedingt sein. (Proc. Physical Soc. London 34. 181 bis 186. 1922.) BECKER.

C. J. Smith, *Eine Experimentaluntersuchung über die Viscositätseigenschaften von Wasserdampf*. Vf. wendet die Methode von RANKINE (Proc. Royal Soc. London Serie A. 88. 575; C. 1913. II. 925) zur Messung der Zähigkeit des Dampfes einer leicht flüchtigen Fl. an, indem er den Dampfdruck in zwei geschlossenen, miteinander durch eine enge Capillare kommunizierenden verbundenen Gefäßen bestimmt, wobei jedes dieser Gefäße eine andere Temp. besitzt. Ein Maß für den Dampfdruck ist das Flüssigkeitsvol. in diesen beiden Gefäßen. Aus der kinet. Gastheorie läßt sich dann mit Hilfe der Meyerschen Verdampfungsformel die Viscosität des Dampfes berechnen.
$$\mu = \frac{\pi r^4}{16 l} \cdot \frac{(p_1^2 - p_2^2) t}{p_1 v_1}. \quad (\mu = \text{Viscosität, } r = \text{Radius u. } l = \text{Länge der Capillare, } t = \text{Zeit, in welcher das Volumen } v_1 \text{ des überhitzten Dampfes durch die Capillare diffundiert, } p_1 \text{ u. } p_2 \text{ sind die Dampfdrucke an beiden Enden der Capillare.})$$
 Als mittlerer Wert der Viscosität von Wasserdampf ergab sich bei $100,0^\circ$, $151,2^\circ$, $207,1^\circ$ u. $261,3^\circ$ $\mu \cdot 10^{-4} = 1,27$, $1,45$, $1,68$ u. $1,90$. Mit Hilfe der Sutherlandschen Konstanten $C = 650$ ergibt sich bei 0° $\mu \cdot 10^{-4} = 0,88$. Die Stoßfläche der molekularen Wärmebewegung wird zu

$A = 0,49 \cdot 10^{-15}$ cm² berechnet. Wie früher bei den H-Verbb. SiH_4 , PJH_3 , H_2S , HCl u. Ar , deren Zentralatome sämtlich die gleiche Ar ähnliche Elektronenanordnung besitzt (vgl. vorst. Ref.), läßt sich auch eine Reihe von H-Verbb. aufstellen, deren Zentralatom Ne ähnliche Elektronenanordnung hat. Auch in der Reihe Ne , HF , H_2O , NH_3 , CH_4 nimmt die Stoßfläche mit zunehmender Anzahl der angelagerten H-Atome zu. Das gleiche ist in der Reihe Kr , HBr , H_2Se , AsH_3 der Fall u. hat auch hier die im vorst. Ref. besprochenen Ursachen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 106. 83—96.)

BECKER.

C. J. Smith, *Ein experimenteller Vergleich der Viscositätseigenschaften von a) Kohlendioxyd und Stickoxyd, b) Stickstoff und Kohlenmonoxyd.* Vf. mißt nach einer früher beschriebenen Methode (RANKINE u. SMITH, Philos. Magazine [6] 42. 601; C. 1922. I. 799) die Viscosität von CO_2 , N_2O , CO u. N_2 . Die absol. Werte der Zähigkeit, welche mit Hilfe der Sutherlandschen Konstanten C berechnet wurden, waren einerseits für CO_2 u. N_2O , andererseits für CO u. N_2 innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die Viscosität $\mu \cdot 10^{-4}$ ist in folgender Tabelle angegeben:

	0°	15°	100°	C
CO_2 u. N_2O	1,366	1,441	1,845	274
CO u. N_2	1,665	1,737	2,118	118

Diese Werte stimmen gut mit Messungen anderer Autoren überein. Weiter wurde die mittlere Stoßfläche bei der molekularen Wärmebewegung berechnet. Für CO_2 u. N_2O ist $A = 0,834 \cdot 10^{-15}$ cm², für CO u. N_2 ist $A = 0,767 \cdot 10^{-15}$ cm². Dieses gleiche Verh. von CO_2 u. N_2O sowie von CO u. N_2 konnte aus dem gleichen Mol.-Gew. u. der gleichen Anzahl der Außenelektronen geschlossen werden u. steht mit anderen physikal. Eigenschaften in Einklang. (Proc. Physical Soc. London 34. 155—65. 1922.)

BECKER.

Pelayo Poch Aguila, *Über das Katalysierungsvermögen der Mineralwässer.* Viele Autoren schreiben die Beschleunigung der Zers. von verd. H_2O_2 durch Mineralwässer den kolloiden Stoffen in jenen Wässern, namentlich dem $Fe(OH)_3$ zu. Doch können die Kolloide nicht die alleinige Ursache sein. Vf. stellt sich künstliche Mineralw. her und prüft die katalyt. Wrkg. der einzelnen Salze u. ihrer Gemische in verschiedenen Konz. bei 37 u. 11,5°. KCl ist auf 1% ig. H_2O_2 wirkungslos, ebenso $MgSO_4$, hingegen katalysiert $NaHCO_3$ stark, etwas weniger $FeSO_4$, das H_2O_2 chem. verbraucht. Bei Zusatz von $NaHCO_3$ zum H_2O_2 werden sich kleine Mengen von wenig haltbaren Persalzen bilden, die die Zers. zunächst etwas hemmen. Ferrisulfat wirkt langsamer als Ferrosulfat; kolloides $Fe(OH)_3$ ein wenig langsamer als die entsprechende Menge Ferrisulfat. $MnSO_4$ wirkt wenig, während die Mn-haltigen unl. Sedimente H_2O_2 heftig zersetzen. K_2SiO_3 hat eine merkliche Wrkg. Die katalyt. Wrkg. eines Mineralw. muß sich aus den Einzelwrkkg. der Salze zusammensetzen u. kann nicht einseitig den kolloiden Stoffen zugeschrieben werden; daß kolloide Kieselsäure, ferner $Fe(OH)_3$ eine gewisse Wrkg. ausüben, steht andererseits fest. Bei den l. Salzen ist die Wrkg. der Konz. proportional. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 22. 207—22. Madrid, Univ.)

W. A. ROTH.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

W. Herz, *Die moderne Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen und Atomen.* Zusammenfassende Darst. der bisherigen u. neuesten Anschauungen auf dem Gebiete der Isotopie, über den Bau der Atome u. die neuen Elementdefinitionen. (Arch. der Pharm. 262. 183—204.)

HORST.

H. Stanley Allen, *Über Whittakers Quantenmechanismus.* Vf. bespricht die Gedankengänge WHITTAKERS (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 42. 129; C. 1923. I. 1058) über einen Quantenmechanismus des Atoms, welcher die quantenhafte Energieabsorption u. Energieemission wiedergibt. Vf. zeigt, daß man bei Anwendung dieser

Hypothese zu den stat. Quantenkräften des Langmuirschen Wasserstoffatoms mit ruhendem Elektron gelangen kann, welche mit der Bohrschen Theorie in Einklang stehen. (Proc. Physical Soc. London 34. 198—202. 1922.) BECKER.

Franz Simon und Clara von Simson, *Die Krystallstruktur des Argons*. (Vgl. Naturwissenschaften 11. 1015; C. 1924. I. 870.) Die röntgenograph. Best. des Argitters bei der Temp. des fl. H_2 hatte ergeben, daß Ar kub. flächenzentriert mit einer Würfelkantenlänge $a = 5,42 \pm 0,02 \text{ \AA}$. kristallisiert. $D_{40 \text{ abs.}} = 1,65 \pm 0,02$. Der Atomradius berechnet sich nach BRAGG zu $1,92 \text{ \AA}$., während der mittlere Ionenradius von K^+ u. Cl^- , welche die gleiche Elektronenanordnung haben, $1,56 \text{ \AA}$. beträgt. Daraus schließen die Vff., daß der Atomradius von den Kräften abhängig ist, welche zwischen den Atomen wirken. Er ist um so kleiner, je größer bei gleicher Elektronenanordnung die anziehenden Kräfte sind. Aus den Krystallstrukturdaten, der Sublimationswärme am absol. Nullpunkt $U = 1840 \text{ cal/Mol}$. u. dem Wert $\beta \nu_m = 85$ berechnen die Vff. die Kompressibilität in absol. Einheiten zu $X = 21 \cdot 10^{-12}$ u. eine Abhängigkeit des Potentials der anziehenden Kräfte mit der $m = 9$. Potenz, der abstoßenden Kräfte mit der $n = 15$. Potenz des reciproken Atomabstandes. Die für die Zustandsgleichung fester Körper wichtige Größe $\gamma = -d \ln \nu / d \ln V$ wird unter Berücksichtigung obiger Werte zu $\gamma \approx 4,5$ berechnet. Mit dem bei Metallen gebräuchlichen Anziehungsexponenten $m = 3$ ergibt die Berechnung der Zustandsgrößen beim Ar als einem typ. Vertreter nicht polarer Bindungen keine befriedigenden Resultate. (Ztschr. f. Physik 25. 160—64. Berlin, Univ.) BECKER.

Walter Gerlach, *Über die Struktur des „schwarzen Diamants“*. Vf. untersucht schwarze Diamanten nach dem Debye-Scherrer-Verf. Es ergab sich unabhängig vom äußeren Aussehen das typ. Diamantgitter, ohne daß fremde Linien, die einer zweiten kristallisierten Substanz zuzuschreiben gewesen wären, auftraten. Aus der Form der Interferenzlinien konnte man schließen, daß die „Carbonados“ aus einer großen Anzahl regellos durcheinander liegenden kleiner Diamanten bestehen. Die Zwischenschichten dieser kleinen Kryställchen können mit fein verteiltem Kohlenstoff ausgefüllt sein, dessen Schichtdicke so dünn ist, daß er noch keine Krystallinterferenzen zu geben braucht. Ob dies „amorpher Kohlenstoff“ oder Graphit ist, kann daher nicht entschieden werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 137. 331—32. Frankfurt a. M. Univ.) BECKER.

E. R. Jette, G. Phragmén und A. F. Westgren, *X-Strahlenstudien über die Kupfer-Aluminiumlegierungen*. (Journ. Inst. Metals 31. 193—215. — C. 1924. I. 2771.) LÜDER.

N. H. Kolkmeijer, J. M. Bijvoet und A. Karssen, *Die Krystallstruktur von Quecksilbersulfid*. Nachdem die rote rhomb. Modifikation des HgS von MAUGUIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1483; C. 1923. III. 291) untersucht worden war, bestimmen die Vff. die Krystallstruktur des schwarzen HgS , welches man als Nd. bei der Fällung dieser Verb. erhält. Die Unters. nach der Pulvermethode ergab, daß das schwarze HgS ein kubisch flächenzentriertes Gitter vom Zinkblendentypus besitzt, dessen Kantenlänge $a = 5,85 \text{ \AA}$ ist. Für 4 Moleküle im Elementarparallelepiped berechnet sich $D = 7,69$. Der kleinste Abstand Hg zu S beträgt $2,53 \text{ \AA}$. Daraus ergibt sich der Atomradius des Hg zu $1,51 \text{ \AA}$. (Koninkl. Acad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 327—29. Utrecht. Amsterdam.) BECKER.

H. W. Gonell, *Röntgenspektrographische Beobachtungen an Cellulose*. III. Vf. zeigt an einer Anzahl Celluloseaufnahmen (Ginster, Maulbeerbaum, Hydrocellulose aus Ramie) gewisse anomale Interferenzerscheinungen, welche von einem deformierten Krystallgitter, teilweise aber auch von einer zweiten kristallisierten Substanz herrühren können. (Ztschr. f. Physik 25. 118—20. Berlin-Dahlem.) BECKER.

H. Mark und K. Weißenberg. *Zum Raumgitter des Triphenylmethans.* (Vgl. Ztschr. f. Physik 17. 317; C 1924. I. 177. BECKER u. ROSE, Ztschr. f. Physik 17. 352; C 1924. I. 177.) Bemerkung zu der Neubestimmung des Raumgitters des Triphenylmethans von BECKER. (Ztschr. f. Physik 24. 65; C. 1924. I. 148.) (Ztschr. f. Physik 24. 68. Berlin-Dahleim.) BECKER.

W. H. Bragg, *Die Struktur organischer Krystalle.* (Vgl. Mineral. Magazine 19. 316; C. 1923. III. 114.) Vf. bestimmt nach dem Spektrometervf. unter Verwendung einer Ionisationskammer durch Reflexion an einer Anzahl von Krystallstrukturflächen die absol. Abmessungen einiger organ. Verb. Zur Festlegung des Elementarparallelepiped werden die kristallograph. Daten zu Hilfe genommen. Es ergab sich: *Naphthalin*, monoklin prismat., $a = 8,34$, $b = 6,05$, $c = 8,69$ Å, $\beta = 122^\circ 49'$, n (Anzahl der Moll. im Elementarparallelepiped) = 2, Koordinaten der Molekülschwerpunkte (000), $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. *Anthracen*: monoklin prismat., $a = 8,7$, $b = 6,1$, $c = 11,6$ Å, $\beta = 124^\circ 24'$, $n = 2$; (000), $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. α -*Naphthol*: monoklin prismat., $a = 13,1$, $b = 4,9$, $c = 13,4$ Å, $\beta = 117^\circ 10'$, $n = 4$; (000), $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$. β -*Naphthol*: monoklin prismat., $a = 5,85$, $b = 4,28$, $c = 8,7$ Å, $\beta = 110^\circ 48'$; in Ermangelung größer Krystalle konnte es nur nach der Pulvermethode untersucht werden. Wahrscheinlich ist es ähnlich dem α -Naphthol gebaut. *Acenaphthen*: rhomb., $a = 8,32$, $b = 14,15$, $c = 7,26$ Å, $n = 4$; (000), $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$. α -*Naphthylamin*: rhomb., $a = 8,62$, $b = 14,08$, $c = 7,04$ Å, $n = 4$. *Benzoesäure*: monoklin prismat., $a = 5,44$, $b = 5,18$, $c = 21,8$ Å, $\beta = 97^\circ 05'$, $n = 4$. Um die Koordinatenschwerpunkte im Gitter festzulegen, geht Vf. so vor, daß er außer dem gemessenen Intensitätsverhältnis der einzelnen Spektren zur Konstruktion der Gitter noch die Abmessungen des Benzolrings benützt, ähnlich wie er beim Aufbau anorgan. Gitter mit den Atomradien operierte. Unter Zugrundelegung des Atomradius des Kohlenstoffs aus der Diamant- oder Graphitstruktur ergibt sich z. B. die Länge des Naphthalinrings zu 8,42 Å, jene des Anthracenrings zu 10,88 Å. Bei vergleichenden Betrachtungen der zugehörigen Elementarparallelepipede ist dann ersichtlich, wie die Moll. von den gegebenen Abmessungen in diesen gelagert sein müssen. Es liegen also bei Naphthalin u. Anthracen die Moll. in Krystall parallel zur c -Achse. Für Acenaphthen, α -Naphthol u. α -Naphthylamin ergeben analoge Betrachtungen, daß die Moll. in Richtung der Flächendiagonalen der (001), bzw. (100) u. (001)-Ebenen liegen müssen. — Diese Betrachtungsweise erleichtert die Strukturbest. komplizierterer organ. Verb. in so fern, als nicht die Koordinatenschwerpunkte eines jeden einzelnen Atoms zu berechnen sind, sondern lediglich die Molekülgröße aus der chem. Konstitutionsformel u. den bekannten Atomradien des C, O, H, N. Dann braucht man nur durch Symmetriebetrachtungen der Lage dieses Molekülschwerpunktes im Gitter festzulegen. (Proc. Physical Soc. London 34. 33—50. 1922.) BECKER.

W. H. Bragg, *Die Krystallstruktur des Anthracens.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. unterwirft gut ausgebildete Anthracenkrystalle einer Neubest. u. findet die genaueren Werte $a = 8,58$, $b = 6,02$, $c = 11,18$ Å., $\beta = 125^\circ 0'$, $n = 2$, $D_{\text{berechnet}} = 1,255$. Da die Symmetrienummer der monoklin prismat. Krystallklasse 4 ist, muß ein Mol. die Symmetrienummer 2 haben. Wahrscheinlich besitzt das Anthracenmol. ein Symmetriezentrum. Der Unterschied der c -Achsen des Anthracens u. Naphthalins beträgt 2,5 Å. Dieser Betrag entspricht genau der Breite eines Benzolringes. (Proc. Physical Soc. London 35. 167—69. 1923.) BECKER.

G. A. Sutherland und L. H. Clark, *Über die mittlere Weglänge von β -Strahlen in verschiedenen Metallen.* Vf. messen nach einer von BRAGG (Philos. Magazine [6] 20. 385; C. 1910. II. 1185) angegebenen Arbeitsweise die von den γ -Strahlen des $RaBr_2$ in *Pb*, *Su*, *Zn*, *Cu*, *Fe*, *Al* ausgelösten β -Strahlen. Die Voraussetzung dieser Messung ist, daß die Anzahl der ausgelösten β -Teilchen von der pro Volum-

einheit des Metalls absorbierten γ -Strahlung u. von der Reichweite des sekundären β -Strahls in dem Metall abhängt. Bei genügend großer Schichtdicke der untersuchten Metalle ist daher die gemessene Ionisation proportional Kd (K = Absorptionskoeffizient der γ -Strahlen, d = Reichweite der β -Strahlen; unter diesen ist die wirklich durchlaufene Zickzacklinie des Teilchens zu verstehen). Es ergab sich, daß für schwere Atome die so gemessene Reichweite, das ist der genannte Zickzackweg des β -Teilchens, größer ist als für die leichten Atome, was auf eine viel stärkere Streuwirkg. hochatomiger Substanzen schließen läßt. Die früheren Resultate von BRAGG wurden voll bestätigt. (Proc. Physical Soc. London **34**. 51 bis 54. 1922.)

BECKER.

Arthur H. Compton und **Y. H. Woo**, *Die Wellenlänge von Molybdän K α -Strahlen, wenn diese durch leichte Elemente gestreut werden.* (Vgl. CLARK, DUANE, Proc. National Acad. Sc. Washington **9**. 419; C. 1924. I. 1151. CLARK, DUANE u. STIFLER, Proc. National Acad. Sc. Washington **10**. 148; C. 1924. II. 153.) Vf. nehmen das Spektrum der Streustrahlung von *Li, B, C, H₂O, Na, Mg u. Al* unter einem Winkel von 120 bis 128° zum Primärstrahl auf. Als primäre Strahlung benutzen sie K-Mo-Strahlung bei 65000 V u. 40 Milliampère. Das Spektrum zeigte bei allen Streustrahlen den gleichen Charakter. Ein Maximum lag bei dem theoret. Wert der primären K-Mo-Strahlung, ein zweites Maximum innerhalb der Fehlergrenze bei jenen Werten, welcher theoret. aus der Quantentheorie der Streuung folgt, indem diese eine Änderung der Wellenlänge von $0,024(1 - \cos \theta)$ verlangt. (Vgl. COMPTON, Physical Review [2] **21**. 483; C. 1924. I. 395.) Außerdem wurden noch bei *Na, Mg u. Al* kleine Maxima der Tertiärstrahlung festgestellt. Damit halten Vf. die Comptonsche Streutheorie für bewiesen. (Proc. National Acad. Sc. Washington **10**. 271—73. Chicago, Univ.)

BECKER.

A. Dauvillier, *Vorläufige Messungen der Intensität in den Spektren hoher Frequenz der Elemente.* Vf. berechnet die Intensitätsverhältnisse $\alpha_1/\alpha_2, \beta_1/\beta_2, (\alpha_1 + \alpha_2)/(\beta_1 + \beta_2), (\beta_1 + \beta_2)/\gamma$ der Linien der K-Serie u. findet die beiden ersten einander gleich u. das der letzten konstant gleich 5. Danach sind die Niveaus, welche Strahlen der K-Serie hervorrufen, mit 2 oder 4 Elektronen besetzt. Eine ähnliche Beziehung wie für die K-Serie gilt für die L₁-Serie. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1522—24.)

JOSEPHY.

Edwin C. Kemble, *Quantelung im Raum und die relativen Intensitäten der Komponenten von infraroten Absorptionsbanden.* Mathematisch. (Proc. National Acad. Sc. Washington **10**. 274—79. HARVARD Univ.)

BEHRLE.

L. S. Ornstein und **H. C. Burger**, *Strahlungsgesetz und Intensität von Mehrfachlinien.* Messungen von DORGELO (Ztschr. f. Physik **22**. 170; C. 1924. I. 2565) der Intensität von Komponenten mehrfacher Spektrallinien wurden von DORGELO u. BURGER (Ztschr. f. Physik **23**. 258; C. 1924. I. 2862) in einigen empir. Regeln zusammengefaßt. Vf. diskutieren nun die theoret. Bedeutung dieser Regeln, indem sie die Intensitäten in Beziehung zu dem statist. Gewicht der Zustände u. zu den aus der Strahlungstheorie entnommenen Begriffen der Aus- u. Einstrahlungswahrscheinlichkeit setzen. Die empir. gewonnenen Regeln über die Intensitäten der Mehrfachlinien sind dann als eine einfache Beziehung zwischen den Ausstrahlungswahrscheinlichkeiten, bezw. Einstrahlungswahrscheinlichkeiten zu verstehen. (Ztschr. f. Physik **24**. 41—47. Utrecht, Univ.)

BECKER.

H. Stanley Allen, *Das Bandenspektrum des Wasserstoffs.* Vf. stellt die ersten beiden Glieder des Nebenspektrums des Wasserstoffs, welche von demselben molekularen System herrühren, durch eine Formel dar, indem er die Quantentheorie auf die Bandenspektren anwendet. Dies ermöglicht die Berechnung des Trägheitsmoments des H₂-Mol. in guter Übereinstimmung mit dem Sommerfeldschen Wert zu $J = 1,761 \cdot 10^{-41}$ g/qcm für den Anfangszustand und $J = 1,827 \cdot 10^{-41}$ g/qcm für

den Endzustand des Mol. Die Einzelheiten der theoret. Ableitung sind ausführlich angegeben. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 106. 69—82. ST. ANDREWS UNIV.) BECKER.

G. H. Dieke, *Banden im Viellinienspektrum des Wasserstoffs*. Bei der geringen Trägheit des H₂-Mol. muß das Bandenspektrum des Wasserstoffs ein komplizierteres Aussehen haben als andere solche Spektren. Verf. sucht noch mehr Linien als LENZ (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 632; C. 1920. I. 104) u. seine Vorgänger zu Banden zusammenzufassen. Die Gruppe im Rot besteht aus 6 Banden, die im Grün aus 4, die im Blau aus 5. Die Schwingungszahlen der einzelnen Linien kann mit einer nach Blau zu abnehmenden Sicherheit nach der Formel $Q(m) = A + C \cdot m'^2 - D \cdot m'^4$ berechnet werden. In der Gleichung ist $\nu = A + C \cdot m'^2$, wo m' die Werte 1,5, 2,5 usw. annimmt; D hängt vom Trägheitsmoment, der Frequenz der Kernoszillationen bei sehr kleinen Amplituden u. von der Quantenzahl für die Oszillationen ab. Die Bandenlinien zeigen keinen Zeeman-Effekt. Die ersten Linien jeder Bande der roten Gruppe werden bei kondensierten Ladungen schwächer, bei schwächerem Druck stärker; ersteres weist deutlich darauf hin, daß die Banden dem neutralen H₂-Mol. zugehören. — Das Trägheitsmoment des H₂-Mol. im Endzustande berechnet sich aus den kürzeren, als positiv angenommenen Ästen zu $0,82 \cdot 10^{-40}$, während LENZ $0,19 \cdot 10^{-40}$ angibt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 390—400.) W. A. ROTH.

E. Gehrcke und **E. Lau**, *Die Intensitätsverteilung der Komponenten von H_α*. Vff. zeigen, daß die beiden experimentell gemessenen Komponenten von H_α in ihrer Intensitätsverteilung mit der theoret. Gaußschen Fehlerkurve hart zusammenfallen. Während die Spitzen u. mehr als die Hälfte des Anstiegs der theoret. u. experimentellen Kurven sich decken, verlaufen die Füße etwas verschieden. Doch ist diese Abweichung aus der Versuchsanordnung zu erklären. Daß die Intensitätsverteilung der Wasserstoffkomponente H_α mit der Gaußschen Fehlerkurve übereinstimmt, ist mit der Ansicht in Einklang, daß die Intensitätsverteilung jeder Komponente durch den Dopplereffekt der leuchtenden Teilchen bestimmt ist. (Ann. der Physik [4] 74. 574—76. Charlottenburg, Physikal. Techn. Reichsanstalt.) BECKER.

A. L. Narayan und **D. Gunnaiya**, *Absorption von Lithium-Dampf*. (Vgl. Physical Review [2] 23. 46; C. 1924. I. 1633.) Vff. messen das Absorptionsspektrum des Li-Dampfes bei etwa 800° zwischen 7281 u. 6186 (18 Banden) u. zwischen 5137 u. 4618 A° (16 Banden u. Linien). (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 106. 51—54. Vizianagram.) BECKER.

Robert S. Mulliken, *Der Isotopeneffekt im Linien- und Bandenspektrum*. Vf. wendet sich gegen die theoret. Deutung des Linienspektrums des Hg u. Bi von NAGAOKA, SUGIURA u. MISHIMA (Nature 113. 459; C. 1924. I. 2406) durch Isotopeneffekte u. führt eine Anzahl von Gründen dagegen an, welche teils theoret., teils experimenteller Natur sind. Auch erscheint es unwahrscheinlich, daß Bi 6 Isotope haben soll. Die Ergebnisse der Kanalstrahlenanalyse sprechen für ein einziges Isotopes. (Nature 113. 820. Cambridge, Harvard Univ.) BECKER.

L. Marchlewski und **A. Moroz**, *Über die Absorption des ultravioletten Lichtes durch organische Verbindungen*. IV. (III. vgl. S. 803.) Die Extinktionskoeffizienten von Oxyhämoglobin, Hämין, Hämatorporphyrin, HCl-Hämatorporphyrin, HCl-Mesoporphyrin, Phyllocyanin u. Phylloerythrin wurden im Bereich der Wellenlängen 210—500 μμ bestimmt u. in einer Tabelle u. einem Schaubild dargestellt. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 35. 705—9. Krakau, Univ.) A. R. F. HESSE.

H. Austin Taylor und **W. C. M. Lewis**, *Untersuchungen über chemische Reaktionsfähigkeit*. II. *Die Anthracen ⇌ Dianthracenreaktionen, photochemisch und thermisch*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 665; C. 1922. III. 1079.) Entsprechend der Ansicht, daß die Photopolymerisation von Anthracen durch blauviolett Licht bewirkt

wird, ergab sich, daß Anthracen in Phenethollsg. zwei Absorptionsbanden bei 445 u. 475 $\mu\mu$ zeigt. Unters. einer gleichen Lsg. in der infraroten Region des Spektrums (0,8—3,8 μ) ergab, daß Anthracen hier nur eine Bande bei 1,8 μ hat. Aus den spektrograph. Daten schließen Vff., daß bei der Photopolymerisation des Anthracens nur 1 Mol. aktiviert wird, das sich mit einem zweiten, nicht aktivierten, zu *Dianthracen* vereinigt. Anthracen-Dianthracensysteme, die fluoreszieren, verdanken diese Fluoreszenz einer Rückkehr des aktivierten Zustandes in den normalen. Das krit. Inkrement bei der therm. Depolymerisation des Dianthracens ergibt sich (Einzelheiten vgl. Original) zu 40000 cal pro Mol, woraus Vff. schließen, daß Dianthracen bei ca. 707 $\mu\mu$ absorbieren muß. Eine Absorptionsbande hat jedoch in diesem Bereich nicht festgestellt werden können; dagegen wurde sichere Photodepolymerisation bei Bestrahlung mit Licht von 707 $\mu\mu$ erreicht; geringere Wrkg. zeigte sich bei 800 u. 600 $\mu\mu$. Absorptionsbanden des Dianthracens wurden weder im Ultraviolett, noch bei 475—445 $\mu\mu$ oder 0,8—3,0 μ gefunden. Die Beobachtungen bestätigen die Richtigkeit der quantenmäßigen Behandlung therm. Vorgänge. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1606—14. Liverpool, Univ.) HABERLAND.

E. Gaviola und Peter Pringsheim. *Über den Einfluß der Konzentration auf die Polarisation der Fluoreszenz von Farbstofflösungen.* (Vgl. Ztschr. f. Physik 16. 71; C. 1923. III. 588.) Vff. zeigen, daß bei der Messung des Polarisationsgrades mit Hilfe eines kompensierenden Glasplattensatzes bei einer stärkeren Polarisation nicht die übliche einfache Drudesche Formel (Lehrbuch der Optik) angewandt werden darf, sondern daß infolge der Mehrfachreflexion ein Korrektionsglied angebracht werden muß, das mit zunehmendem Polarisationsgrad ebenfalls rasch ansteigt. Nach dieser Methode wird die Polarisation des Fluoreszenzlichtes von Lsgg. von *Eosin*, *Uranin* u. *Umbelliferon* in Glycerin bei Erregung mit linear polarisiertem Licht gemessen. Dabei zeigte sich der Polarisationsgrad insofern von der Konz. des Farbstoffs abhängig, als er in sehr konz. Lsgg. bis gegen Null sinkt u. in verd. Lsgg. einem oberen Grenzwert zustrebt, welcher von der Viscosität des Lösungsm. abhängt. Diese Depolarisation bei hohen Konz. kann nicht durch Reabsorption in der Lsg. verursacht sein, wie z. B. bei der Resonanzstrahlung von Gasen. Die Gründe hierfür werden von den Vff. eingehend erörtert. Es müssen vielmehr noch nicht erklärbare Störungen durch die dann zu dicht benachbarten leuchtfähigen Moleküle angenommen werden. Bemerkenswert erscheint noch, daß bei Flüssigkeitsgemischen als Lösungsm. die Zähigkeit allein für den Polarisationsgrad nicht maßgebend sein kann. Denn während in einer wasserfreien Glycerinlsg. ein Polarisationsgrad von 45% erreicht wird, kann in wasserhaltigen Glycerinlsgg. bei -50° , wo die Zähigkeit bedeutend höher ist als in reinem Glycerin bei Zimmertemp., eine derartig hohe Polarisation nicht erreicht werden. Es müssen dann noch andere Faktoren, wie Beeinträchtigung der Löslichkeit des Farbstoffs, Anlagerung von W. an die Farbstoffmoll. u. andere mitspielen. (Ztschr. f. Physik 24. 24—36. Berlin. Univ.) BECKER.

Edmond Bayle und René Fabre, *Untersuchung der Fluoreszenz der Alkaloide der Gruppe des Isochinolins und des Tetrahydroisochinolins: Papaverin, Narcotin, Hydrastin und ihre Abbauprodukte.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 632; C. 1924. I. 1745.) Farbe u. Intensität der durch die Hg-Linie 3650 erzeugten Fluoreszenz wird angegeben für *Papaverin*, *Hydrastin*, *Narcotin*, *Narcein*, *Veratrum-säure*, *Opiansäure*, *K-Opiat*, *Hydrastinin*, *Cotarnin*, die Chlorhydrate von *Hydrastin*, *Hydrastinin* u. *Cotarnin* u. *Hydrastininsulfat*. *Hydrastinsulfat* zeigt keine Fluoreszenz; es zers. sich langsam, nach einer Stde. in der Kälte, sofort nach dem Kochen oder Einw. von H_2O_2 tritt die Fluoreszenz des Hydrastininsulfats auf. Mit Hilfe der Kurven kann die Reinigung der Alkaloide sehr genau verfolgt u. zwischen 5 aufeinanderfolgenden Krystallisationen unterschieden werden, von denen schon

die ersten den F. der reinen Verb. zeigten. (C. r. d. l'Academie des sciences 178. 2181—83.)

HERTER.

Karl F. Lindman, *Über eine von einem asymmetrisch-tetraedrischen und von einem spiralförmigen Molekülmodell erzeugte Drehung der Polarisationssebene der elektromagnetischen Wellen*. Vf. versucht die Theorie von OSEEN (Ann. der Physik [4] 48. 1; C. 1915. II. 1167) über die Drehung der Polarisationssebene in Krystallen u. Fl. nachzuprüfen. Diese Theorie geht aus von der Wechselwirkung zwischen elektr. Resonatoren u. verwendet ein Molekülmodell, das an den Ecken eines irregulären Tetraeders vier isotrope Resonatoren trägt. Die Frage, ob dieses Modell wirklich die Polarisationssebene zu drehen im stande ist, wird vom Vf. mit Hilfe Hertzscher Wellen beantwortet, indem er ein Tetraeder aus Kupferkugeln von 3,5 cm Radius aufbaut u. Wellen von 17,6 cm Wellenlänge benutzt. Dabei zeigte sich, daß das verwendete Molekülmodell die Polarisationssebene der verwendeten Wellen nach rechts um einen Betrag dreht, der von der Orientierung des Tetraeders zu den einfallenden Wellen abhing. War eines der das Tetraeder begrenzenden gleichschenkligen Dreiecke gegen den Oszillator oder gegen den Empfänger gekehrt, so hing die Drehung von der Stellung des Tetraeders zu der Schwingungsebene nicht merklich ab. Dagegen war eine starke Abhängigkeit wahrnehmbar, wenn eins der ungleichseitigen Dreiecke der asymmetr. Tetraeders diese Stellung einnahm. Weiter wurden Verss. unternommen, indem ein reguläres Tetraeder mit ungleich großen Resonatoren versehen wurde, welches dem üblichen Modell des asymmetr. Kohlenstoffatoms entsprechen würde. Ein solches reguläres Tetraeder zeigt im Gegensatz zu dem irregulären Tetraeder keine Drehung der Polarisationssebene. — Ein Modell des Bragg'schen Quarzgitters mit spiralförmiger Anordnung der Atome zeigt eine Drehung der Polarisationssebene der Wellen nach links oder rechts, je nachdem die Wellenlänge kleiner oder größer war als die Eigenwellenlängen der Resonatoren ($\lambda = 25,2$). Auf jeder Seite von der Eigenwellenlänge hatte die Drehung einen Extremwert. Nach der Seite der kürzeren Wellen war er größer als nach der Seite der längeren Wellen. (Ann. der Physik [4] 74. 541—73. Åbo [Finnland]. Univ.)

BECKER.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

H. E. Haring und **W. Blum**, *Stromverteilung und Niederschlagskraft (throwing power) bei der Elektrolyse*. Bei der Unters. der Stromverteilung auf eine gegebene Kathode hat man zu unterscheiden 1. die primäre Stromverteilung, die nur von den Dimensionen der Elektroden u. ihrem Abstand abhängt, 2. die sekundäre Stromverteilung, die eine Funktion der Zus. des Elektrolyten ist, u. 3. die Metallverteilung, welche durch 2. u. die Wirksamkeit der Kathode bestimmt ist. Unter „Niederschlagskraft“ („throwing power“) wird die in % angegebene Abweichung des Metallverteilungsverhältnisses von dem Verhältnis der primären Stromverteilung verstanden. Sie ist von großer Bedeutung für die Elektroplattierung unregelmäßig geformter Gegenstände, da nur bei guter Niederschlagskraft des Elektrolyten die unzugänglicheren oder dem Strom abgewandten Teile der Kathode einen dichten Metallüberzug erhalten, ohne daß auf den anderen Teilen übermäßig viel abgeschieden wird. Ihre Abhängigkeit von dem Verhältnis der Änderung des Kathodenpotentials mit der Stromdichte, vom Widerstand der Lsg. u. von der kathod. Wirksamkeit bei verschiedenen Stromdichten wird mathemat. abgeleitet. Verss. an CuSO_4 - u. $\text{CuNa}(\text{CN})_2$ -Lsgg. verschiedener Zus. mit u. ohne Verwendung von Zusatzagenzien ergaben mit den berechneten gut übereinstimmende Resultate. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 313—45. 1923. Washington; Bureau of Standards.)

HERTER.

W. D. Treadwell und **Hans Stern**, *Eine Bestimmung des Abscheidungspotentials von Aluminium in wäßriger Lösung*. Das Abscheidungspotential von Al^{+++} in wss.

Lsg. läßt sich nicht direkt bestimmen, da H⁺ statt Al⁺⁺⁺ entladen wird. Direkt bestimmbar ist die Zers.-Spannung geschmolzener Al-Salze; Vff. benutzen Schmelze aus AlBr₃ + KBr, die im Gleichgewicht mit AlBr₃-Phase noch unter 85° fl. bleibt, also Beobachtung bei ähnlichen Temp. wie für wss. Lsgg. ermöglicht. Aus der Kette Al, AlBr₃, KBr, Br₂/Pt wird so die Zers.-Spannung von wasserfreiem AlBr₃ bei 100° zu 1,76 Volt bestimmt, was genau der Bildungswärme von 12295 cal. entspricht. Die Zers.-Spannung von AlBr₃ in wss. Lsg. muß größer sein, da hier auch die freie Energie der Ionenhydratation überwunden werden muß; deren Wert, in Volt umgerechnet, muß zu dem aus der Salzschmelze gefundenen hinzuaddiert werden. Grundsätzlich ist die freie Hydratationsenergie aus der Tension des Hydrates zu finden; da sich diese aber, für die erste der von Vff. angenommenen Hydratationsstufen, nämlich die Addition von 3H₂O, aus der Gesamthydratationswärme (A = U gesetzt) zu 15,4 · 10^{-21,2} mm berechnet, so entzieht sie sich der Beobachtung. — Es bleibt also nur die Näherungsrechnung aus der Wärmetönung der Hydratation; diese ergibt sich, aus BERTHELOTS Lösungswärme von 85300 cal minus der von Vff. bestimmten Verdünnungswärme des Hexahydrats von 270 cal, zu 85030 cal., was 1,23 V entspricht. Demnach muß die Zers.-Spannung von AlBr₃ in W. 1,76 + 1,23 = 2,99 V betragen. Durch Abziehen des Normalpotentials von Br, d. h. 1,07 ergibt sich das Normalpotential von Al zu 1,92 Volt. Aus AlCl₃ wird es zu 1,97 V, aus AlJ₃ zu 1,77 V gefunden; hier ist, auf Grund der Übereinstimmung beim AlBr₃, die Zers.-Spannung des wasserfreien Salzes einfach aus der Bildungswärme berechnet. — Das Normalpotential E_H von amalgmiertem Al beträgt nach HEYROVSKY (Journ. Chem. Soc. London 117. 27; C. 1920. III. 121) — 1,373 Volt. Hier ist nicht der Vorgang Al → Al_{(H₂O)₆⁺⁺⁺, sondern Al + 3H₂O → Al(OH)₃ + ³/₂H₂ + 93000 cal. potentialbestimmend. Man sollte glauben, daß bei genügender Stromdichte dieses Abscheidungspotential des H an amalgmiertem Al sich über den Al-Wert von 1,92 V sollte hinauftreiben u. dann also Al aus wss. Lsg. elektrolyt. abscheiden lassen. Da dies prakt. nie gelingt, so nehmen Vff. an, daß die Dehydratisierung des Al⁺⁺⁺, die der Entladung vorangehen muß, zu langsam vor sich geht, als daß hohe Stromdichten ausgenutzt werden könnten.}

Der Elektrolyt wird bereitet durch Lösen von KBr in fl. AlBr₃ (Darst. aus Al u. Br₂-beladenem N₂ bei 300°); 2 Phasen, untere ca. 2¹/₃ AlBr₃ + 1 KBr, gut leitend, obere AlBr₃, nicht leitend. Bei Elektrolyse (Pt-Anode unten, Al-Kathode von oben) B. von Al-Baum an der Kathode; dabei verschwindet die AlBr₃-Phase, bei Polwechsel bildet sie sich wieder; also reversibel. — Bei Verwendung von mehr KBr verschwindet die AlBr₃-Phase; wird KBr zugegeben, bis es als Bodenkörper bleibt, so entsteht K₃AlBr₆. — Zur Potentialmessung dient ein U-Rohr, in dessen längerem Schenkel ein Pt-Draht als Anode eingeschmolzen ist u. über dem Elektrolyten Br₂ als Sonderphase schwimmt, sodaß der Elektrolyt hier an der Anode an Br₂ gesätt. ist; im kürzeren Schenkel Pt-Draht als Kathode u. fl. AlBr₃ als Sonderphase, siehe oben. Zunächst wird durch Elektrolyse an der Kathode Al abgeschieden, dann das Potential dieser Kette nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode bestimmt. (Helv. chim. Acta 7. 627—37. Zürich, Techn. Hochsch.) ARNDT.

M. Knobel und D. B. Joy, Der Einfluß der Temperatur auf die Überspannung. Die Wasserstoffüberspannung an Kathoden aus Ag, Cu, Ni, Pb, glattem u. platinisiertem Pt wurde zwischen 0 u. 75° gemessen. Die Resultate waren gut reproduzierbar. Es ergab sich ein Abfall der Überspannung mit steigender Temp., der anscheinend die Neigung hatte, bei niedrigen Stromdichten größer zu werden. Eine Ausnahme bildete platinisiertes Pt, an dem die Überspannung zwischen 0 u. 75° prakt. konstant war. — Die EK. der Kette H₂ | 2nH₂SO₄ | HgSO₄ | Hg wurde zwischen 0 u. 90° bestimmt. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 443—450. 1923. Cambridge [Mass.] Techn. Inst.) HERTER.

Edward J. Weeks, *Die Wasserstoff-Überspannung von Metallen und ihre charakteristischen Eigenschaften. II. Überspannung und Schmelzpunkte.* (I. vgl. S. 591.) In saurer Lsg. ist die H-Überspannung eines Metalls um so höher, je niedriger der F. des Metalls ist. Die höchste Überspannung 0,69 liefert Hg F. 35°, die niedrigste 0,00 Rh, F. über 3000°. (Chem. News 129. 17. Aldgate, Sir JOHN CASS Inst.)

JOSEPHY.

Willard J. Sutton und **Alexander Silverman**, *Das elektrische Leitvermögen von Natriumchlorid in geschmolzenem Glas.* Kolloidale Suspensionen erzeugen in Glas Opaleszenz; durch Lsg. von Chloriden u. Sulfaten in der Schmelze werden die Kolloide ausgefällt, was vermutlich von einer Dissoziation der Salze herrührt. Vf. haben das elektr. Leitvermögen von Natron-Kalk-Glas in der Schmelze allein u. mit Zusatz von NaCl gemessen. Die Messungen wurden nach KOHLRAUSCHS Methode zur Best. des Leitvermögens von Elektrolyten ausgeführt u. zwar in einem Reagenzrohr aus Porzellan, das in seinem unteren Teile zwei flache Pt-Elektroden enthielt. Das gemessene Glas enthielt 67,37% SiO₂, 16,74% CaO, 0,41% Al₂O₃, 0,09% Fe₂O₃ u. 15,6% Na₂O. Unter 750° ist das Leitvermögen sehr klein, beginnt dann aber beträchtlich anzusteigen. Die Formel für das spezif. Leitvermögen $C = a + bt + ct^2$, in der *a*, *b* u. *c* Konstanten u. *t* die Temp. sind, gab im Bereich von 800—1100° mit den Verss. ziemlich gut übereinstimmende Resultate. Bei Zusatz von NaCl zur Schmelze (1,41% war die höchstmögliche Menge) steigt das Leitvermögen bis um 10%. NaCl ist demnach in einer Glasschmelze dissoziiert, jedoch weniger als in einer NaCl-Schmelze. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 7. 86—104. Pittsburgh, Univ.) MO.

Robert Kremann, **Hugo Ortner** und **Rudolf Markl**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. 1. Mitt. Die Elektrolyse von Sb-Zn-Legierungen.* Faßt man die homöopolaren u. heteropolaren Verbb. nicht als prinzipiell, sondern nur als graduell unterscheidbar auf, so darf man auch bei homöopolaren Verbb. im Zustand der Lsg. oder Schmelze die Existenz polar verschiedener Teile ihrer Komponenten vermuten. Mag deren Konz. noch so gering sein, es muß unter dem Einfluß einer Potentialdifferenz eine elektrolyt. Leitung mit Masse-transport zustande kommen. Für den Fall von Metallegierungen, deren Komponenten im fl. Zustande zu wirklichen Verbb. zusammentreten, werden bei Anwendung hinreichender Stromdichten Konzentrationsänderungen, die weit außerhalb der Meßfehlergrenze liegen, beobachtet. Der Effekt wird durch einen stationären Zustand zwischen Verschiebung der Konz. durch Elektrolyse u. Rückdiffusion definiert. Er steigt mit zunehmender Stromdichte u. scheint sich einem Grenzwert zu nähern, der ffr jedes Metallpaar charakterist. ist. Die betreffende Legierung wird im fl. Zustand in erwärmte Capillaren von 0,9 bis 1,6 mm lichter Weite u. 10 bis 38 cm Länge lunkerfrei eingezogen. An den Enden werden knapp passende Cu-Drähte als Elektroden eingeschmolzen. Nach Beendigung jeder Elektrolyse werden die erkalteten Capillaren in Stücke von 5 bis 10 mm Länge zerschnitten, die Abschnitte vom Kathoden- zum Anodenende hin fortlaufend nummeriert u. nach Befreiung vom Glase analysiert. An unbehandelten Röhren wird jeweils die Homogenität der Füllung kontrolliert. Als Maß für den Elektrolyseeffekt wird die höchste auftretende Differenz der prozentualen Zus. an den Endstellen der geschmolzenen Legierung gewertet.

Kremann u. **Markl** ermittelten zunächst in einer Reihe von Vorverss., daß bei einer Sb-Zn-Legierung mit 20 bis 30% Sb der erwartete Effekt tatsächlich eintritt, u. zwar in dem Sinne, daß sich Sb zur Anode, Zn zur Kathode verschiebt. Es wurden angewendet Temp. zwischen 450 u. 550°, Stromdichten zwischen 2,5 u. 5,85 Amp./mm² bei Versuchsdauern von 16 bis 37 Stdn. Unter dem F. bleibt der Effekt aus. — **Kremann** u. **Ortner** zeigen dann, daß unter allen den Elektrolyseeffekt bestimmenden Faktoren der Einfluß der Stromdichte dominiert. Als

Temp. wird bei diesen entscheidenden Verss. $620 \pm 20^\circ$ gewählt. Die verwendete Legierung enthält 53—61% Sb. Es ergab sich für die:

Stromdichte	0,526	2,212	3,760	5,640	7,594	Amp./mm ²
ein Effekt von	26,3	47,0	64,4	71,20	75,0	%

(Monatshefte f. Chemie 44. 401—15.) GOLTERMANN.

Robert Kremann und Aribert Brodar, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen*. 2. Mitt. *Die Elektrolyse von Blei-Wismutlegierungen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die verwendete Legierung enthielt 42% Pb entsprechend einem F. von 117°. Die Versuchstemp. betrug ca. 240°, die Versuchsdauer ca. 72 Stdn. Es ergab sich für die:

Stromdichte	0,455	1,62	1,85	2,2	3,9	5,0	5,31	10,0	Amp./mm ²
ein Effekt von	6,7	10,3	12,1	16,8	28,86	33,9	36,12	42,0	%

Rohrlänge u. Querschnitt sind im Intervall der verwendeten Dimensionen (15 bis 30 cm, 0,78—3,80 mm²) u. die Temp. zwischen 140° u. 440° ohne Einfluß auf den Effekt. Auch hier ist unter dem F. der Legierung keine Elektrolyse zu erzielen. (Monatshefte f. Chemie 44. 383—99. Graz, Univ.) GOLTERMANN.

Ernst Zachmann, *Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit metaldampfhaltiger Flammen mit Einführung einwandfreier Feldmessungen*. Vf. arbeitet eine genaue Bestimmungsmethode der Leitfähigkeit Li-, Na- u. K-metaldampfhaltiger Flammen aus, indem er sämtliche bei früheren Verss. aufgetretenen Fehlerquellen eliminiert. Als solche sind insbesondere Elektrodenwrkgg. anzusehen. Es werden eine Anzahl von Elektrodenanordnungen geprüft u. angegeben, bei welchen keine sekundären Effekte eintreten u. bei denen der Strom, der durch eine Elektrode in die Flamme eintritt, ohne Verluste durch die andere Elektrode wieder austreten kann. Über der gesamten Länge der Strombahn muß die Stromdichte gleich sein. Außerdem muß eine Stelle vorhanden sein, wo die Anzahl der negativen u. positiven Elektrizitätsträger gleich ist u. mithin Neutralität in der Flamme herrscht. In solchen Stellen herrscht ein Feldminimum. Um das Sondenmeßverf. elektr. Felder auch bei kleinen Feldstärken einwandfrei anwenden zu können, wird eine etwas modifizierte Meßmethode angegeben u. die Fehlerquellen diskutiert. Auch die Leitfähigkeitsmessungen bei konstantem Feld werden ausführlich, insbesondere in bezug auf Meßfehler, erörtert. Als Resultat zahlreicher Verss. ergab sich, daß 1. die Leitfähigkeit der Alkalimetallflammen proportional der Quadratwurzel aus der Metallkonz. der Flamme ist; 2. daß sie proportional der Quadratwurzel aus dem At.-Gew. des Metalls ist; 3. daß die elektr. Leitfähigkeit, die durch den Dampf eines Alkalimetalls erzeugt wird, von der gleichzeitigen Anwesenheit eines anderen Metalls nicht beeinflußt wird; 4. daß die elektr. Leitfähigkeit der Metaldampfflammen einen hohen Temperaturkoeffizienten besitzt.

	Metallatome im ccm	Spezif. Leit- fähigkeit in 10 ⁶ 1/Ω	Temp. ° abs.
reine Leuchtgasflamme	—	0,5—0,8	—
1/100-n. Na-Leuchtgasflamme	6,28·10 ¹²	10—15	2000
1-n. Na-	6,28·10 ¹⁴	100—140	2000
1-n. Na-Alkoholfamme	7,56·10 ¹⁴	200	2050

Diese Ergebnisse vergleicht der Vf. mit den Resultaten früherer Arbeiten u. bespricht die Ursachen der teilweisen Abweichungen. (Ann. der Physik [4] 74. 461—517. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochschule.) BECKER.

C. A. Taylor und Wm. H. Rinkenbach, *Die spezifischen Wärmen von Trinitrotoluol, Tetryl, Pikrinsäure und ihren molekulären Komplexen*. Die Best. der spezif. Wärme geschah mittels des von DEWAR (Chem. News 92. 181 [1905]) beschriebenen

App., indem man die zu prüfende Verb. auf fl. O₂ fallen ließ, u. die infolge der höheren Temp. der zu untersuchenden Substanz verdunstende O₂-Menge bestimmte. Nachstehende Gleichungen geben die zu errechnenden Werte für Temp. von -182,8 bis x°: für *Trinitrotoluol* y (spezif. Wärme) = $0,188 + 0,00066027 x - 0,000000872 x^2$; für *Tetryl*: $y = 0,000136239 x - 0,00000012915 x^2 + 0,188$; für *Pikrinsäure*: $0,176 + 0,00318985 x + 0,00000029886 x^2$; für Komplex *Tetryl-2-Trinitrotoluol* $y = 0,181 + 0,000579489 x - 0,0000002137 x^2$; Komplex *Tetryl-Pikrinsäure* $y = 0,190 + 0,0003522 x$. Aus den so berechneten Werten ergibt sich, daß das Koppesche Gesetz für *Trinitrotoluol*, *Tetyl* u. *Pikrinsäure* keine Gültigkeit hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1504—10. Pittsburgh, Bureau of Univ.)

HABERLAND.

Ernst Cohen, W. D. Helderman und A. L. Th. Moesveld, *Die wahre spezifische Wärme von Lösungen. Cadmiumjodid, Ammoniumnitrat und Zinksulfat*. Vff. bestimmen mittels eines adiab. elektr. Calorimeters die spezif. Wärmen von wss. Lsgg. von CdJ_2 , NH_4NO_3 u. $ZnSO_4$ bei verschiedenen Konz. In sehr guter Übereinstimmung lassen sich mit 0,05% Abweichung die gemessenen spezif. Wärmen in Abhängigkeit von der Konz. der Lsg. durch folgende empir. Formeln darstellen:

CdJ_2 bei 19°, $w = 0,992 - 0,0085097 c - 0,0000424 c^2 + 0,00000056 c^3$.

NH_4NO_3 bei 32,3°, $w = 1,00507 - 0,00392087 c + 0,0000051003 c^2 - 0,0000000566 c^3$.

$ZnSO_4$ bei 19°, $w = 0,992 - 1,290 c + 0,773 c^2$.

(Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 358—64. Utrecht, VAN'T HOFF Lab.)

BECKER.

W. A. Koehler und J. H. Mathews, *Die Benetzungswärme von Bleisulfat*. Es wurde versucht, eine Beziehung zwischen der Größe der Oberfläche u. der Benetzungswärme von $PbSO_4$ aufzustellen, wenn dieses mit $PbSO_4$ gesätt. W. befeuchtet wird. Der $PbSO_4$ -Nd. wurde im Vakuum getrocknet, die Oberfläche mit Hilfe eines radioakt. Isotopen des Pb, mit ThB, nach der Methode von PANETH u. VORWERK (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 445; C. 1922. III. 857) bestimmt. Die Wärmetönung wurde in einem adiab. Calorimeter gemessen (Beschreibung u. Abb. des App. im Original), doch ergab sich, daß die Wärmetönung beim Befeuchten von $PbSO_4$ mit an diesem gesätt. W. Null ist innerhalb der Fehlergrenzen, denn sie war kleiner als $1,69 \times 10^{-4}$ cal pro qem für 110 Stdn. bei 224° u. 0,005 bar getrocknetes $PbSO_4$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1158—67. Madison [Wis.], Univ.) JOSEPHY.

A₃. Kolloidchemie.

Shanti Swarup Bhatnagar, Krishna Kumar Mathur und Dasharath Lal Shrivastava, *Die mechanische Beschaffenheit von Koagulaten und ihre Beziehung zur Theorie der vollständigen Koagulation*. I. Aus kolloidalen Lsgg. mit nur einer Teilchengröße entstehen Koagulate mit ebenfalls nur einer Teilchengröße. Mit Hilfe eines in geeigneter Weise abgeänderten Elutriators kann man Teilchen verschiedener Größe eines Koagulats voneinander trennen. Liegt ein Sol mit nur einer Teilchengröße vor, so verhalten sich die Elutriationsgeschwindigkeiten für die Teilchen der Koagulate, die aus dem Sol durch 1, 2 u. 3-wertige Elektrolyte gefällt werden, angenähert wie 1:2:3. Es wurden Sole von Antimonsulfid, Mangansuperoxyd u. Kupferferrocyanid mit $NaCl$, $BaCl_2$ u. $AlCl_3$ gefällt. (Journ. Physical Chem. 28. 387—96. Hindu Univ., Benares.)

GERH. JUNG.

A. Semler, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie X. Versuche über chemisches Verhalten und Färbungen der ionogenen Komplexe des As_2S_3 -Sols*. (IX. vgl. PAULI u. SEMLER, Kolloid-Ztschr. 34. 145; C. 1924. I. 2671.) Die Färbungen der As_2S_3 -Sole variieren zwischen rotorange bis zu rein citronengelb. Die Farbe der Hydrosole hängt im allgemeinen vom Dispersitätsgrad ab; feinteiligere Hydrosole erscheinen gelb, gröbere rot. — Auch die Koagulate weisen verschiedene Färbungen

auf, die vom Vf. im Gegensatz zu anderen Autoren nicht auf verschiedene Modifikationen des As_2S_3 zurückgeführt werden, sondern Beimengungen von sulfarseniger Säure u. deren Salzen zuzuschreiben seien. Als Stützen für diese Auffassung dienen dem Vf. neben Verss. über die Verfärbung der Koagulate beim Erhitzen vergleichende Leitfähigkeitsmessungen, die ergeben, daß von Koagulaten aus As_2S_3 -Solen mehr elektrolyt. wirksame Substanz ablösbar ist, als von einem künstlichen As_2S_3 -Präparat. Außerdem zeigten Fällungen, die aus As_2S_3 -Hydrosolen mittels verschiedener Kationen erhalten wurden, oft die Farben wie die sulfarsenigen Salze der betreffenden Basen. (Kolloid-Ztschr. 34. 209—13. Wien, Univ.) THIESSEN.

Alois Erlach und Wo. Pauli, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie*. XI. *Zur Analyse und Konstitution der Silbersalze*. II. (X. vgl. vorst. Ref.) Die Vff. erhielten aus gel. reinen Ag_2O u. reinstem Elektrolytwasserstoff kein Silberhydrosol. Die B. wurde aber möglich, entweder durch Zufügung von Alkali zum Silberoxyd oder durch Verwendung von Kippwasserstoff. Im zweiten Falle war stets Schwefel als Bestandteil des Silberkoagulates feststellbar. Sämtliche Sole waren negativ geladen u. ließen sich durch Dialyse bis zu Leitfähigkeiten von $3,5 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm reinigen. — Sie enthielten alle noch Ag_2O in wechselnden Mengen, bis zu 70%. Dieses konnte durch Red. mit H_2 in der Pt-Schale entfernt u. als Ag niedergeschlagen werden, ohne daß eine Veränderung der Farbe oder der Stabilität der Hydrosole festgestellt wurde. — Vff. halten das Vorhandensein von AgO' oder ähnlicher negativer Silberkomplexe als notwendig für die Aufladung der Solteilchen. Durch Rk. der Ag_2O -Lsg. mit Hydrosulfidionen, die durch den Kippwasserstoff zugeführt werden, tritt eine weitere B. negativer ionogener Komplexe ein. Die fördernde Wrkg. des zugesetzten Alkalis auf die Solbildung führen die Vff. auf die B. negativer Argentatkomplexe zurück, in denen Ag das Zentralatom u. das Alkalimetall das Außenion wird. Da das Silberoxyd aus dem Hydrosol entfernt werden kann, ohne daß eine Veränderung der Leitfähigkeit, $[H]$ u. Stabilität des Sols festgestellt wurde, nehmen Vff. an, daß das Ag_2O die Solteilchen nicht bedeckt, sondern in den ionogenen Komplex eingelagert ist u. dortselbst, wenigstens primär, durch H_2O ersetzt werden kann.

Vff. beschreiben einen App., der sich ihnen bewährt hat für die *Mikrobestimmung von Sulfidschwefel*. Er besteht im wesentlichen aus zwei einseitig zugeschmolzenen Glasröhren, die rechtwinklig miteinander verbunden sind. In den einen Schenkel wird der zu untersuchende Körper mit einem Korn Zink u. etwas Platindraht gebracht, in den anderen Schenkel wird etwas 1:1 verd. Salzsäure gefüllt. Darauf wird der App. geschlossen. Durch Kippen wird die Salzsäure zu dem Inhalt des ersten Schenkels gebracht. Bei vorhandenem Sulfid kann der entstehende H_2S durch eine feine Düse austreten u. ein darüber angebrachtes Bleiessigpapier färben. — Weiter wurde ein neuer Dialysator, der *Faltdialysator* beschrieben. Dieser kann einfach durch geeignetes Zusammenfalten von Pergamentpapier hergestellt werden. Da man ihm leicht eine nahezu beliebige Oberflächenausdehnung geben kann, ist er für die Dialyse von sehr verschiedenen Flüssigkeitsmengen geeignet. (Kolloid-Ztschr. 34. 213—24. Wien, Univ.) THIESSEN.

Reinhold Fürth, *Eine neue Methode zur Herstellung von Metallsolen*. Zwischen Metalldrähten wird im gut verschlossenen, abgedichteten Porzellantiegel ein Lichtbogen erzeugt (Gleichstrom ca. 100 V, 5—10 Amp.). Der zerstäubte Nd. an den inneren Tiegelwänden ist in Fl. z. B. W. u. organ. Lösungsm. unter B. von Metallsolen aufnehmbar. — Der Nd. von *zerstäubtem Ag* ergab beim Behandeln mit W. ein ziemlich beständiges Hydrosol mit vielfarbigen Ultramikronen. Auch *zerstäubtes Pt* gab Hydrosole. *Au* u. *Cu* ergaben keine haltbaren *Hydrosole*. — *Zerstäubtes Ag* gab mit A. u. Bzl. keine haltbaren *Organosole*; beim Behandeln mit Glycerin ergibt sich ein relativ haltbares *Glycerinosol*. — Vf. schreibt dem Verf.

eine besondere Bedeutung zu für die Darst. von Kolloiden aus unedlen Metallen, da man die Zerstäubung in einem Edelgas erfolgen lassen kann. Auch die Herst. von Metallkolloiden in organ. Lösungsm. ohne Abscheidung von Kohlepartikeln dürfte nach der beschriebenen Methode mitunter zu erreichen sein. (Kolloid-Ztschr. 34. 224—27. Prag, Deutsche Univ.)

THIESSEN.

Robert Wintgen und Hans Löwenthal, *Über die Abhängigkeit der gegenseitigen Fällung von Gelatine und kolloidem Chromoxyd in ihren Hydrosolen von der Äquivalentaggregation der Chromoxydmizellen, ein Beitrag zur Theorie der Chromgerbung.* (Vgl. S. 812.) Nur bei Mischung ganz bestimmter Mengen (Äquivalentaggregatgewichten) einer Gelatinelsg. u. eines Chromoxydsols tritt Ausflockung ein; bei Überschuß des einen oder des anderen Reagenzes dagegen nicht. Bei gleichem Gehalt an Chromoxyd, aber verschiedenem Dispersitätsgrad verschiebt sich der Fällungspunkt. Man braucht um so weniger, je höher der Dispersitätsgrad ist. Chromoxyd in besonders hohem Dispersitätsgrad, das ganz frei von krystalloiden Chromverb. ist, vermag in eine Gelatinegallerte einzudiffundieren u. diese zu gerben. Weniger disperse Sole vermögen dies nicht. (Kolloid-Ztschr. 34. 289—95.) LIES.

Robert Wintgen und Hans Löwenthal, *Beobachtungen bei der Fällung des kolloiden Goldes durch kolloides Chromoxyd.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei bestimmten Mengenverhältnissen (Äquivalenzpunkt) der beiden Sole tritt die Auflockerung am raschesten ein. Vermehrung des einen oder des anderen Sols verzögert sie. Ultramikr. zeigte sich 75 Sek. nach der Mischung lebhaft Brownsche Bewegung. Nach 3 Min. sah man die ersten, noch lebhaft bewegten Doppelteilchen. Sie bestanden aus 2 Einzelteilchen, die noch ziemlich weit von einander entfernt waren. Nach 5 Min. hatten sich die Doppelteilchen stark vermehrt. Ihre Bewegung war schwächer. Zugleich waren mehrere der Teilchen locker zusammengetreten. Dann bildeten sie etwas dichtere Pakete, von denen sich zuweilen noch ein Einzelteilchen ablöste, um sich mit einem anderen Paket zu vereinigen. Erst nach Stdn. hörte die Bewegung in dieser langsam koagulierenden Mischung vollkommen auf. (Kolloid-Ztschr. 34. 296. Göttingen.)

LIESEGANG.

E. Keightley Rideal und Charles Georges Lewis Wolf. *Die Zerstörung von Lab durch Bewegung: Ein Fall von Katalyse an der Luft-Flüssigkeitszwischen-schicht.* Verss. der Vf. über das Zusammenballen von angesäuerten u. nicht angesäuerten Labsgg. führten diese zu dem Schluß, daß Labsgg. beim Schütteln eine chem. Veränderung erfahren. Der Sitz dieser chem. Rk. ist in der Grenzfläche Luft-Fl. Sie findet dort zwischen dem capillaraktiven Lab u. einem capillaraktiven Reagens statt, welches in Labsgg. vorkommt. Diese Rk. ist durch die Orientierung der Moll. zur Flüssigkeitsoberfläche erleichtert. Dieser capillaraktive Bestandteil des Labs kann durch Dialyse oder durch Absorption an Fullererde oder trockener Stärke gewonnen werden, indem er von deren Oberfläche durch Zusatz eines höher aktiven Stoffes, wie Allylalkohol oder Saponin entfernt wird. Dieser capillaraktive dialysierbare Stoff kann in gewöhnlichen Labsgg. durch aktive organ. Säuren, wie Butter-, Caprin-, Pelargonsäure oder durch Phenol ersetzt werden. Polare Gruppen, wie $-NH_2$, $-OH$ (Alkohol) sind inaktiv. Auch die capillarinaktive H_2SO_4 hat keinerlei Wrkg. Dialysiertes Lab wird teilweise koaguliert, kann aber dann unter dem Einfluß von H_2SO_4 oder schwacher organ. Säuren wieder peptisiert werden. Anilin übt nur eine schwach peptisierende Wrkg. aus. Während des Reaktionsverlaufs in der Zwischenschicht Luft-Lsg. wird die Oberflächenspannung stark vergrößert u. die $[H]$ der Lsg. vermindert. Der dialysierbare aktive Stoff hat ähnliche Eigenschaften wie eine Fettsäure u. kann durch Überführung in ein Salz (Zusatz von NaOH) inaktiv gemacht werden. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 106. 97—117. Cambridge, Univ., ADDENBROOKES Hospital.)

BECKER.

Sh. S. Joshi, *Die Oberflächenspannung von Öl- in Wasser- und Wasser- in Öl-Emulsionen*. I. Die untersuchten Emulsionen wurden mit Ricinus-, Oliven- und Kerosinöl hergestellt. Die Öle wurden zur Herst. der Öl-Emulsionen in einem äth. Lösungsm. gel. u. in dieser Form in W. gebracht. Nach kräftigem Schütteln wurde das Lösungsm. abdest., bis die Oberflächenspannung konstant blieb. Der nicht emulgierte Anteil des Öles wurde im Scheidetrichter entfernt. — Die *Oberflächenspannung* wurde einerseits bestimmt durch Messung der *capillaren Steighöhe* unter Abschluß der Luft u. mit Mikroskop. Ablesung. Andererseits wurde nach der Methode von FERGUSON durch Messung der Kraft, die nötig ist, um eine Linse mit bekanntem Krümmungsradius von der Oberfläche der Emulsion loszureißen, gearbeitet. Die Oberflächenspannungen der Öl- in Wasser-Emulsionen, wobei das Dispersionsmittel reines W. u. eine Lsg. von Na-Oleat war, erwiesen sich als prakt. ident. mit der des Dispersionsmittels in reinem Zustande u. unabhängig von der Natur der dispersen Phase; diese Systeme verhalten sich also bzgl. ihrer Oberflächenspannungen ähnlich wie kolloide Lsgg., mit festen Teilchen. Öl, Schmutz oder andere Verunreinigungen beeinflussen die Oberflächenspannung der berührenden Fl. nur, wenn sie frei u. nicht emulgiert im System vorhanden sind. (Kolloid-Ztschr. 34. 197—201.)

THIESEN.

Shr. S. Joshi, *Die Oberflächenspannung von Öl- in Wasser- und Wasser- in Öl-Emulsionen*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei beiden Emulsionsarten ist die Oberflächenspannung identisch mit derjenigen des Dispersionsmittels. So war sie bei einer Emulsion von W. in Ricinus- oder Olivenöl, unter Anwendung von Na-Oleat als Emulgiermittel gleich derjenigen des betreffenden Öls. Beim Umschlag der einen Emulsionsart in die andere tritt eine plötzliche Änderung der Oberflächenspannung ein, welche eine genaue Best. des Umschlagpunktes ermöglicht. (Kolloid-Ztschr. 34. 280—83. Benares.)

LIESEGANG.

Tetsutaro Tadokoro und **Yukihiko Nakamura**, *Über den Unterschied zwischen der Adsorptionskraft der Kohle aus gewöhnlicher und aus Klebestärke*. Klebestärke u. gewöhnliche Stärke von Reis u. 2 Hirsesorten von Hokkaido wurden nach Waschen mit 0,3%ig. NaOH u. W. bei 460° in 2 Stdn. verkohlt. Durchgehends zeigten die Kohlen aus Klebestärke größere Adsorptionskraft gegenüber J-KJ-Lsg. Diese wurde durch Imprägnierung der Stärke vor der Verkohlung mit KCl u. CaCl₂ erhöht, mit Ca(NO₃)₂ u. Tannin nicht verändert, mit J-KJ-Lsg. eher vermindert. Durch Erwärmen homogenisierte 1%ig. Stärkeaufschwemmungen wurden durch Zusatz von Tannin ausgeflockt. Die aus den getrockneten Gelen erhaltenen Kohlen zeigten erhöhte Adsorptionskraft, auch hier größer bei Klebestärke. (Journ. of biochem. 2. 239—50. 1923. Sapporo, Hokkaido Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 144 bis 145. 1924. Ref. ZITTEL.)

SPIEGEL.

James C. Philip und **John Jarman**, *Die Adsorptionsfähigkeit der Holzkohle für gelöste Stoffe in Beziehung zur Verkohlungs-temperatur*. Zur Feststellung der günstigsten Bedingungen für die Herst. akt. Holzkohle u. zur Beantwortung der Frage, ob eine Holzkohlensorte, die für eine gewisse Substanz die größte Adsorptionsfähigkeit hat, diese auch für andere Substanzen besitzt, wurde Birkenholz bei bestimmter Temp. verschieden lang verkohlt. Schüttelverss. mit wss. Lsgg. von Jod, Oxalsäure, Methylenblau, Brechweinstein u. Chininsulfat ergaben, daß die Temp. zur Erzeugung aktivster Holzkohle nur von der Natur der adsorbierten Substanz abhängt. Verlängerung der Verkohlungszeiten bei derselben Temp. ergeben nur geringe Änderungen der Adsorptionsfähigkeit. (Journ. Physical Chem. 28. 346—50. Imp. Coll. of Sc. and Techn. London.)

GERH. JUNG.

K. C. Sen, **P. B. Ganguly** und **N. R. Dhar**, *Studien über Adsorption*. V. *Koagulation negativ und positiv geladener Eisenhydroxydsols und negativ geladenen Antimon-sulfidsols durch Elektrolyte*. (IV. vgl. DHAR u. SEN, Journ. Physical

Chem. 27. 376; C. 1923. III. 880.) Bei der Koagulation negativ u. positiv geladenen *Eisenhydroxydsols* u. negativ geladenen *Mangansuperoxyd-* u. *Antimonsulfidsols* in verschiedenen Konz. durch Elektrolyte gilt die Regel, daß, je größer die Konz. des Sols, um so größer die Konz. des Elektrolyten sein muß, die zur Koagulation nötig ist, ohne Rücksicht auf die Valenz des fallenden Ions. (Journ. Physical Chem. 28. 313—32. Allahabad Univ.) GERH. JUNG.

K. C. Sen und N. R. Dhar, *Studien über Adsorption. VI. Die Koagulation des negativ geladenen Chromhydroxyds und der Einfluß von Ionen, die dieselbe Ladung wie die Kolloidteilchen tragen.* (V. vgl. vorst. Ref.) Bei Zugabe von NaOH zu einem Gemisch von $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ u. As_2O_3 mit nachfolgender Dialyse durch Pergament entsteht ein negatives Sol von $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Das Ion, welches hierauf den stärksten peptisierenden Einfluß ausübt, wirkt auf das entsprechende positive Sol am stärksten flockend. Auch hier bestätigte sich das Gesetz, daß der Koagulationswert jedes Elektrolyten mit der Verminderung der Konz. des Kolloids abnimmt, unabhängig von der Natur u. Valenz des flockenden Ions. (Kolloid-Ztschr. 34. 262—69. Allahabad.) LIES.

S. S. Bhatnagar und Mata Prasad, *Die elektrische Leitfähigkeit einiger monovalenter Salze der höheren Fettsäuren in nichtwässrigen Lösungen und im geschmolzenen Zustande.* Die Herst. der Seifen geschah durch Zusammenmischen von alkoh. Lsgg. von KOH u. NaOH mit Öl-, Palmitin- u. Stearinsäure in molaren Verhältnissen. — Die Leitfähigkeit der geschmolzenen Seifen wurde bei verschiedenen Temp. mit Gleich- u. Wechselstrom gemessen. Auftreten von Polarisationserscheinungen spricht dafür, daß nicht metall., sondern elektrolyt. Leitung vorliegt. — Das Leitvermögen der Lsgg. obiger Seifen in Äthyl-, Propyl- u. Butylalkohol nimmt ab mit steigendem C-Gehalt des Alkoholmol., also im gleichen Sinne, in dem die DE. abnimmt. — Die Lsgg. in Amylalkohol, Pyridin u. Toluol zeigten keine Leitfähigkeit. Die Lsgg. der K-Salze haben bei bestimmten Verdünnungen eine größere Leitfähigkeit als die entsprechenden Na-Salze. — Die Äquivalentleitfähigkeit der Seifenlsgg. in Alkoholen nimmt mit der Verd. zu. Die Lsgg. der genannten Seifen in verschiedenen Alkoholen gehorchen nicht dem gewöhnlichen Verdünnungsgesetz. — Wenn man die Äquivalentleitfähigkeiten der von den Vf. untersuchten Seifenlsgg. vergleicht mit den Leitfähigkeiten derselben Seifen, wobei die Verd. durch Mol. in Litern ausgedrückt wird, so ergeben die Kurven gerade Linien u. keine Anomalien, wie sie an wss. Lsgg. von Seifen verschiedentlich beobachtet wurden. (Kolloid-Ztschr. 34. 193—96. Benares, Hindu Univ.) THIESSEN.

Mata Prasad, *Viscositäten einiger einwertiger Salze höherer Fettsäuren in organischen Lösungsmitteln.* Die Viscositäten von $\frac{1}{30}$ -n.— $\frac{1}{100}$ -n. Lsgg. der *Palmitate* u. *Stearate* von Na u. K u. von *K-Oleat* in A. u. n. Butylalkohol sowie von *K-Oleat* in i-Butylalkohol werden gemessen u. als Korrekturen der Leitfähigkeiten der betr. Verb. (vgl. vorst. Ref.) benutzt. Die Übereinstimmung der nach den Formeln verschiedener Autoren erhaltenen Werte wird diskutiert. Tabellen im Original. (Journ. Physical Chem. 28. 636—43. Benares [Indien], Univ.) HERTER.

B. Anorganische Chemie.

Jean Piccard, *Das Sauerstoffatom und seine Koordinationsstellen.* Während Vf. früher (Helv. chim. Acta 4. 407. 5. 72. 245; C. 1921. III. 1219. 1922. I. 731. 1063) für das O-Atom 3, in gleichseitigem Dreieck angeordnete, Koordinationsstellen annahm, schreibt er ihm nunmehr deren 4 zu, die tetraedr. wie beim C angeordnet sind, was einen Winkel zwischen je zweien von $109^\circ 28'$ ergibt (früher 120°). EUCKEN berechnet den Winkel zwischen den H in dem H_2O -Mol. aus deren Rotation zu 110° (Jahrb. R. E. 16. 408 [1920]); die kleine Differenz von $32'$ dürfte auf der abstoßenden Kraft der beiden H-Kerne beruhen, deren Wrkg. also auffällig gering

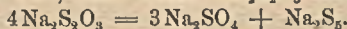
ist. — Vf. begründet die Annahme von 4 Koordinationsstellen, von denen allerdings meist nur 3 bestätigt werden, durch die Addition von Triphenylmethyl, das geradezu ein Koordinationsstellenzähler ist, an Alkyloxyde, wobei an 1 Mol. Äther 2 Mol. Triphenylmethyl addiert, im ganzen also 4 Stellen besetzt werden. — Die geforderte Koordinationszahl 4 für O hat nichts zu tun mit der älteren, heute hinfalligen Formulierung der Oxoniumverb. mittels 4-„wertigem“ O. (Helv. chim. Acta 7. 800—802. Lausanne, Univ.) ARNDT.

E. A. Fisher, *Das Gefrieren des Wassers in Capillarsystemen: Eine kritische Erörterung.* Dilatometr. Unterss. verschiedener Forscher ergaben, daß ein Teil des W. in Bodenproben u. anorgan. Hydrogelen selbst bei -78° nicht gefriert. Der hieraus gezogene Schluß, daß dieses W. physikal. adsorbiert oder chem. gebunden wird, ist nach Ansicht des Vfs. nicht bündig. Vielleicht hat das W. in sehr feinen Capillarröhren eine anomale D. (Journ. Physical Chem. 28. 360—67. Leeds Univ.) GERH. JUNG.

Lord Rayleigh, *Die nichtleuchtende Oxydation des Phosphors in einer Sauerstoffatmosphäre.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 104. 322; C. 1924. I. 1901.) Vf. zeigt, daß bei einem gegebenen Druck u. bei einer bestimmten Temp. die langsame Oxydation des P ohne Leuchterscheinung vor sich geht. Während die Oxydation des P bei tieferen Partialdrucken des O_2 unter Lumineszenzerscheinungen vor sich geht, nimmt das Leuchten bei Erhöhung des Druckes ab. Dabei ist das Verhältnis des an der P-Oberfläche absorbierten Sauerstoffs bei Rkk. mit u. ohne Leuchterscheinung verschieden. Wird das über einer bestimmten P-Menge stehende O_2 -Vol. vergrößert, dann nimmt die Oxydation stark zu. Mit Hilfe photograph. Methoden wird dabei festgestellt, daß diese langsame Oxydation ohne Lichtentwicklung vor sich geht. Aus diesen experimentellen Ergebnissen schließt Vf., daß diese nichtleuchtende langsame Oxydation nicht an der Phosphoroberfläche, sondern in der Gasatmosphäre zwischen P-Dampf u. O_2 vor sich geht. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 106. 1—8.) BECKER.

E. J. Weeks und **J. G. F. Druce**, *Fester Arsenwasserstoff.* Vff. beschreiben eine weitere Methode zur Darst. von festem Arsenwasserstoff, die darin besteht, daß $AsCl_3$ in wss. HCl gel. mit einer Lsg. von $SnCl_2$ in Ä. reduziert wird. Es resultiert derselbe braune amorphe Körper, wie er nach Elektrolyse von NaOH-Lsg. mit As-Kathode aus der Kathodenfl. herausfiltriert werden kann (vgl. Chem. News 128. 54; C. 1924. I. 1164), swl. in W. (gemessene Löslichkeit bei 20° : 0,35 g im Liter) organ. Lösungsm. u. Säuren bis auf konz. HNO_3 u. h. verd. HNO_3 u. Königswasser. Beim Erhitzen an der Luft erfolgt bereits nahe 100° Oxydation. Die Analyse ergibt die Formel As_2H_2 . Verss., auf analoge Weise die entsprechenden Hydride von Bi u. Sb herzustellen, sind ergebnislos geblieben. (Chem. News 129. 31—32. Sir John Cass Techn. Inst. Aldgate, Battersea Grammar School.) GOLTERMANN.

Picon, *Einwirkung der Luftleere und der Wärme auf das Hyposulfit und das Sulfit des hydratisierten Natriums.* Bei Zers. des $Na_2S_2O_3$ durch Erhitzen entstehen nur Spuren von Na_2SO_4 , es findet vielmehr Zers. nach $Na_2S_2O_3 = S + Na_2SO_3$ statt. Auch diese Rk. geht nur langsam vor sich bei 345° sind nach 3 Stdn. nur etwa 2% Sulfit u. 1,5% Sulfat gebildet. Nach 6 Stdn. bei 380° ist $Na_2S_2O_3$ vollständig in 19,09% S, 69,45% Na_2SO_3 , 8,54% Na_2SO_4 u. 2,6% Polysulfid zerfallen. Erhitzt man schnell über 400° , dann zerfällt $Na_2S_2O_3$ nach:



Diese Rk. ist bei 600° in 15 Min. quantitativ. Der 10. Teil des Polysulfidischwefels sublimiert in den kälteren Teil des App. Im Vakuum zers. sich $Na_2S_2O_3$ bei 300° bei Ggw. von W.-Dampf innerhalb 2 Stdn. kaum. Das wasserfreie Salz scheint an der Luft bei 100° 14 Tage beständig zu sein, bei 120° ist es nach einem Monat vollständig in SO_2 u. Na_2SO_4 zerfallen, welche sich durch Oxydation des S u. des Na_2SO_3

bilden. Vf nimmt neben der üblichen Konst. $(\text{NaS})(\text{NaO})\text{SO}_2$ auch noch die Konst. $\text{S} = \text{SO}(\text{ONa})_2$ an. — Sulfid zerfällt nach: $4\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$ bei 700° sehr schnell. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1548—50.) JOSEPHY.

Geoffrey N. Ridley, *Chromdioxyd*. CrO_2 wird erhalten 1. durch Red. von Chromaten bzw. CrO_3 mit NO , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CrCl_3 , SnCl_2 , SO_2 u. P u. unter Einw. des Lichtes auf die konz. wss. Lsg. von CrO_3 . — 2. aus CrO_3 durch Erhitzen auf 250° . — 3. aus Cr_2O_3 (bzw. $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) durch Erhitzen im Luft- oder O_2 -Strom auf 400° (bzw. 250°). Die trockenen Darstellungsmethoden liefern nicht unmittelbar reines Präparat, haben jedoch den Vorteil, schneller zu arbeiten u. für Massendarst. geeigneter zu sein. Vf. empfiehlt besonders Verf. 2. CrO_2 ist ein schwarzgrauer Körper, unl. in W., A., Ä., Aceton usw., geht beim Erhitzen auf 300° unter O_2 -Abgabe in Cr_2O_3 , im Cl_2 -Strom auf 250° in $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ über. HCl wird oxydiert. Mit H_2O_2 erfolgt Entw. von O_2 u. auf Zusatz von verd. H_2SO_4 Blaufärbung durch B. von Perchromsäure. Anhaltendes Erhitzen mit höchstkonz. Lsg. von NaOH schließt auf zu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ u. Na_2CrO_4 . Die Konst. ist wegen der letztgenannten Rkk. sehr wahrscheinlich $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$. (Chem. News 129. 35—36.) GOLTERMANN.

Arnold Deutscher, *Reinigung von Quecksilber*. Um die Länge der Säule der Waschfl. zu verringern, durch die das Hg bei seiner Reinigung hindurchfallen muß, überbindet Vf. die Mündung der etwa 15 cm langen Röhre eines Trichters mit 2—3fach gelegter fester Leinwand u. senkt den Trichter so weit, daß sich die Leinwand unterhalb der Oberfläche der Fl. befindet. Das ausfließende Hg bildet dann einen feinen, grauen Staub, der sehr schnell gereinigt wird, wenn er durch die in einem 40—50 cm hohen Standzylinder befindliche Waschfl. durchfällt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 37. 122. Wien.) BÖTTGER.

F. W. Bergstrom, *Die Reaktion zwischen Mercuricyanid und einigen Metallen in flüssigem Ammoniak*. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in fl. NH_3 gel. reagiert mit Al zunächst unter B. zweier Schichten. Aus der schweren farblosen Fl. wurde durch Entfernung des Lösungsm. ein weißes Pulver erhalten, das anscheinend die Zus. $3\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Al}(\text{CN})_3$ hatte. Bei länger Einw. der Komponenten aufeinander verschwindet diese dichtere Phase schließlich, u. es entsteht eine Lsg. von $\text{Al}(\text{CN})_3$. Hieraus scheiden sich nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temp. weiße Krystalle ab, Verb. $\text{Al}(\text{CN})_3 \cdot 5\text{NH}_3$. Wird die Lsg. in verschlossenem Gefäß bei -40° gehalten, so scheiden sich farblose oder weiße quadrat. Säulen ab, Verb. $\text{Al}(\text{CN})_3 \cdot 13$ oder 14NH_3 . Werden diese Krystalle gewöhnlicher Temp. ausgesetzt, so findet, noch bevor diese Temp. erreicht ist, Lsg. statt, nach längerem Stehen scheiden sich unbestimmte Krystalle ab, die wahrscheinlich andere Zus. haben als $\text{Al}(\text{CN})_3 \cdot 5\text{NH}_3$. Aus Verb. $\text{Al}(\text{CN})_3 \cdot 13(14)\text{NH}_3$ können durch allmähliche Entfernung von NH_3 erhalten werden: $\text{Al}(\text{CN})_3 \cdot 9\text{NH}_3$ u. $\text{Al}(\text{CN})_3 \cdot 6\text{NH}_3$, beide weiße, feste MM. Verb. $\text{Al}(\text{CN})_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{NH}_3$ wird aus der Verb. mit 5NH_3 erhalten durch Erwärmen auf 80° im Vakuum. Diese Verb. ist in starken Säuren u. Alkalien swl., Lsg. findet erst statt nach längerem Erhitzen; es ist anzunehmen, daß $\text{Al}(\text{CN})_3$ hierin irgendeine Umlagerung erlitten hat. — Analog Al bildet Mn bei gleicher Behandlung 2 fl. Phasen, von denen die dichtere wohl wieder die Zus. $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Mn}(\text{CN})_2$ hat. Die Rk. bleibt auch nach längerer Zeit an diesem Punkte stehen. $\text{Mn}(\text{CN})_2$ wurde nicht gebildet. Aus der dichteren Phase gelang die Isolierung einer farblosen Verb. $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Mn}(\text{CN})_2 \cdot 2-3\text{NH}_3$. — Die Einw. von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in fl. NH_3 auf Fe verläuft langsamer als mit Al u. Mn. Die erhaltenen Prodd. waren unl. oder swl. in fl. NH_3 u. bestanden aus einer gelbgrünen M., die mit gelber Substanz u. wenigen braunen Nadeln durchsetzt war. Die analyt. Unters. deutet auf sehr unreines $\text{Fe}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CN})_3$ (?) u. ein *Hg-Fe-Doppelcyanid*. Wasser wirkte auf das Prod. nicht ein, mit verd. HNO_3 entstanden dunkelgrüne *Eisencyanwasserstoffderiv.* — Mit Mg bildeten sich ebenfalls 2 Schichten, die nach längerem Stehen wieder verschwanden,

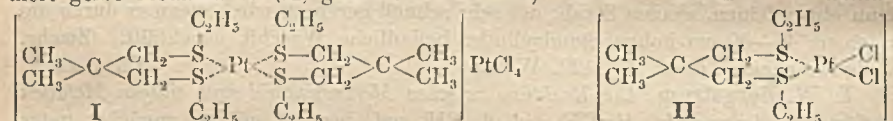
wobei ein amorpher grauer Nd. entstand, der aus $Mg(CN)_2 + \text{Krystall-NH}_3$ u. fein verteiltem Hg bestand. — Zn reagiert mit $Hg(CN)_2$ in fl. NH_3 unter B. von $Zn(CN)_2$ u. Hg. In diesem Falle bilden sich nicht zwei Schichten im Anfang. — Mit Sn entsteht eine Lsg., die hauptsächlich $Sn(CN)_2$ enthält, gleichzeitig bildet sich ein weißer, nicht näher untersuchter Nd. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1559—68. Stanford [Cal.], Univ.)

HABERLAND.

C. H. M. Jenkins und D. Hanson, *Die Konstitution der Legierungen von Kupfer und Cadmium.* (Journ. Inst. Metals 31. 257—73. — C. 1924. I. 2574.) LÜDER.

Tomimatu Isahara, *Über das Gleichgewichtsdiagramm des Kupfer-Zinn-Systemes.* Der Inhalt ist nach Metal Ind. [London] 24. 253. (S. 300) wiedergegeben. (Journ. Inst. Metals 31. 315—48.) LÜDER.

L. Tschugajeff und S. Iljin, *Über komplexe Verbindungen des zweiwertigen Platins mit organischen Disulfiden und Polysulfiden.* Abhandlung V. Verfaßt von E. Fritzmann. (IV. vgl. S. 375.) Zur Darst. der Verb. des Pt mit Diäthylthio- β -dimethyltrimethylenglykoläther, $(CH_3)_2 \cdot C \cdot (CH_2S \cdot C_2H_5)_2$, ließ man das Disulfid des Pentaglykols auf K_2PtCl_4 in wss. Lsg. einwirken, rosa Nd. $PtC_6H_{20}S_2Cl_2$, unl. in den üblichen Lösungsm., geht beim Erwärmen in trockenem Zustand bei 114 bis 116° in die gelbe Modifikation, F. 218—219°, über, in wss. Lsg. findet die Umwandlung bei 70—80° statt. Die rote Modifikation (I) ist dimer u. bildet mit dem Salz der ersten Reisetzen Base beim Erwärmen das Magnussehe Salz, die monomere gelbe Modifikation (II) gibt diese Rk. nicht, l. in A. — Bei Einw. des Penta-



erythritäthylthioäthers, $C(CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5)_4$, auf K_2PtCl_4 entsteht bei Zimmertemp. $C(CH_2 \cdot SC_2H_5)_4 \cdot PtCl_2$ (III) erst weißgrau, dann gelb, am besten wird das Verhältnis 2 Mol. K_2PtCl_4 auf 1 Mol. Tetrasulfid gewählt, bei Sulfidüberschuß wird die Substanz unrein, zers. sich über 233° ohne zu schmelzen, unl., reagiert nicht mit dem Chlorid der ersten Reisetzen Base. Bei höherer Temp. entsteht ein Gemisch zweier Verbb., eine blaßgelbe, unl. in Chlf., ident. mit III, u. eine hellgelbe. $Pt \cdot C_{13}H_{28}S_4 \cdot Cl_2$, F. unter 100°, l. in Chlf. — Mit Acetylanglykoläthylthioäther, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH=CH \cdot S \cdot C_2H_5$, in einigen Min. rosa Nd., $[Pt \cdot 2C_2H_5 \cdot S \cdot CH=CH \cdot S \cdot C_2H_5] \cdot PtCl_4$, der in die gelbe Modifikation $[Pt \cdot C_2H_5 \cdot S \cdot CH=CH \cdot S \cdot C_2H_5 \cdot Cl_2]$ übergeht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 143—52.)

JOSEPHY.

L. Tschugajeff und C. Iwanoff, *Über komplexe Verbindungen des Palladiums mit organischen Mono- und Disulfiden.* Abhandlung VII. Verfaßt von E. Fritzmann. (V. vgl. vorst. Ref.) Vff. prüfen zuerst die Arbeiten von ARDELL (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 14. [1897]) u. von PHILLIPS (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 250. [1901]) u. finden Abweichungen in den angegebenen FF. $[PdCl_2 \cdot 2(C_6H_5)_2S]$ (I) aus einer w. Mischung von Chlf. u. P.A. umkrystallisiert F. 82° (nach ARDELL 78°) $[PdBr_2 \cdot 2(C_2H_5)_2S]$ (II) k. aus Chlf. umkrystallisiert F. 100° (nach ARDELL 98°) $[PdJ_2 \cdot 2(C_2H_5)_2S]$ (III) aus Mischung von P.A. u. Chlf. umkrystallisiert F. 104° (nach ARDELL 110°). In 100 g Isopentan lösen sich von (I) 0,56 g, von (II) 0,023 g, von (III) 0,32 g. — $[PdCl_2 \cdot C_2H_5SCH_2SC_2H_5]$ (IV) durch Rk. von 1 Mol $(NH_4)_2PdCl_4$ in 10%ig. wss. Lsg. mit 1 Mol $(C_2H_5SCH_2)_2$, hellgelber Nd. mit W. u. A. gewaschen bei 90—100° getrocknet aus sd. Chlf. umkrystallisiert, F. 180°. — $[PdBr_2 \cdot C_2H_5SCH_2CH_2SC_2H_5]$ (V) dunkelrot, aus Chlf. F. 159°. — $[PdJ_2 \cdot C_2H_5SCH_2CH_2S \cdot C_2H_5]$ (VI) aus Chlf. F. 154°. Die mittlere Löslichkeit in 100 g $CHCl_3$ ist von (IV) 0,138 g, von (V) 0,301 g, von (VI) 0,194 g; in 100 g Bzl. (IV) 0,023 g, (V) 0,037 g, (VI) 0,028 g. — Bei Unters. des Verh. der Pd-Komplexe gegen

CO ergab sich, daß die ammoniakal. Verbb. durch CO in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. schnell zers. werden. Die Sulfidverbb. lassen sich durch CO schwerer zersetzen, die Monosulfidverbb. leichter als die Disulfidverbb. Zugabe organ. Sulfide stauen den Zersetzungsvorgang. Der Löslichkeitsgrad der Verb. als auch der des CO ist von Einfluß auf die Red., z. B. werden nur Chloride zersetzt, Bromide u. besonders die labilen Jodide nicht, in Chlf. werden auch Chloride nicht reduziert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 153—160.)

JOSEPHY.

L. Tschugajeff und W. Malzschewsky, *Über Leitfähigkeit einiger Verbindungen des Platins mit Thioäthern*. Abhandlung VIII. Verfaßt von E. Fritzmann. (VII. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Leitfähigkeit u. den Ionisationsgrad der Verbb. des 2-wertigen Pt mit Äthylsulfid in wss., alkoh. oder methylalkoh. Lsg. Sie bestätigen die Beobachtungen von KLASON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1493. [1895]) u. zeigen, daß das α -Chlorid der Pt-Diäthylsulfidverb., das der Wernerschen eis-Konfiguration entspricht, nur geringe Leitfähigkeit besitzt u. in der Kälte nicht mit AgNO_3 reagiert, das β -Isomere, das aus der α -Form durch Angliederung von Thioäthern u. folgende Abspaltung dargestellt wird u. der trans. Konfiguration entspricht, besitzt größere Leitfähigkeit u. reagiert leicht mit AgNO_3 . Die größere Neigung des Cl zu Salzwechschwrg. im letzteren Fall, die auf den ersten Blick der Wernerschen Theorie widerspricht, nach der sich das ganze Mol. in der inneren Sphäre befindet, $[\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}]$, wird folgendermaßen erklärt, wenn die trans-Lagerung der Halogenide die bas. Eigenschaften des Mol. erhöht, so kann auch die Tendenz des Cl zur Ionisation durch allmählichen Übergang in die äußere Sphäre erhöht werden, was durch beständiges Anwachsen der Leitfähigkeit mit der Zeit bestätigt wird. Beide Isomeren entsprechen dem Wernerschen Typus der Nichtelektrolyte. Gibt man aber zur Lsg. der Isomeren in CH_3OH wachsende Mengen Thioäther, so steigt die Leitfähigkeit bis zu 2 Mol. schnell, dann langsamer u. nähert sich einem Grenzwert, der bei 8 Mol. Thioäther erreicht wird. Der Unterschied in der Leitfähigkeit beider Isomeren gleicht sich dabei bald aus. Der Anstieg bedeutet den Übergang des Nichtelektrolyten in den Elektrolyten $[\text{Pt} \cdot 4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}]\text{Cl}_2$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 385—91.)

JOSEPHY.

L. Tschugajeff und N. Wladimiroff, *Über Leitfähigkeit der Platinmonosulfidverbindungen in methylalkoholischer Lösung*. Abhandlung IX. Verfaßt von E. Fritzmann. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. wurden mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ u. $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ ausgeführt. Besonders bemerkenswert ist, daß der Grenzwert des Leitvermögens bei Zugabe von Sulfid in CH_3OH bei dem β -Isomeren sehr schnell erreicht wird, während für das α -Isomere mehr Zeit erforderlich ist. Beim Stehen der Lsgg. während 20—48 Stdn. steigt die molekulare Leitfähigkeit für das α -Isomere stark an, während sie für die β -Verb. etwas sinkt. Das verschiedene Verb. wird durch die Konfiguration der Verbb. erklärt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 392 bis 400. Petersburg, Univ.)

JOSEPHY.

Maurice Cook, *Das Cadmium-Blei-Zink-System*. (Journ. Inst. Metals 31. 297 bis 313. — C. 1924. II. 22.)

LÜDER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

W. Meigen und O. Scharschmidt, *Analysen einiger cadmiumhaltiger Zinkerze*. Vff. bestimmen die Zus. einiger Zinkerze von Wiesloch (Baden), die als besonders reich an Cd bekannt waren. Die Analyse erwies das Gegenteil. Cd wurde durch doppelte Fällung mit H_2S in H_2SO_4 -saurer Lsg. bestimmt. Bei geringen Mengen ist die Best. als Sulfat der als Pyrophosphat vorzuziehen. Zn wurde aus essigsaurer Lsg. mit H_2S gefällt u. in Oxyd übergeführt so gewogen. Es handelt

sich um einen ziemlich reinen Galmei, der nur etwa 0,017% CdO enthält. Die untersuchte Zinkblende (64,5% Zn) hatte etwa 0,18% Cd. — Drei weitere Zinkblenden stammten aus der Tsumeb-Mine im Otavi-Bergland. Auf Indium u. Gallium wurde in diesen mit Hilfe eines konkaven Rowlandgitters geprüft; doch konnte auf Grund eingehender Unterss. nur auf ihre Abwesenheit geschlossen werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 212—18.)

HORST.

Ch. Moureu, A. Lepape und H. Moureu, Radioaktivität einiger Thermalquellen von Madagaskar (Antsirabe-Becken) und von Réunion. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 123—29.)

BEHRLE.

L. Vegard, Der Ursprung des Nordlichtspektrums. (Naturwissenschaften 12. 616—18. — C. 1924. II. 169.)

BEHRLE.

G. Cario, Über die Entstehung des Nordlichtspektrums. Gegenüber VEGARD (vorst. Ref.) vertritt Vf. nach mit J. Franck ausgeführten Verss. die Ansicht, daß die gelbgrüne u. blaugrüne Linie des Nordlichts dem Sauerstoff zuzuschreiben ist. Vf. konnte bei geeigneten Anregungsbedingungen in reinem O₂ sogar bei Zimmer-temp. Spektrogramme erhalten, die bei Benutzung ähnlicher Dispersion wie bei VEGARD das gleiche Aussehen zeigten wie VEGARDS Platte, die er bei Bestrahlung von Stickstoffeis erhielt. Bei Verwendung eines Gemisches von O₂ u. N₂ kommen noch die von VEGARD beobachteten Kanten der Stickstoffbanden hinzu, u. die beiden Spektralbilder von Vf. u. VEGARD werden völlig identisch. — Vf. meint, daß der von VEGARD benutzte feste N₂ auch O₂ enthielt u. daß das von VEGARD beobachtete „Nachleuchten“ auf ein Leuchten der festen Substanz zurückzuführen ist. Er hält für bewiesen, daß die grüne Nordlichtlinie nicht durch Leuchten von in der Atmosphäre schwebenden N₂-Krystallen entsteht. (Naturwissenschaften 12. 618—19. Göttingen, Univ.)

BEHRLE.

D. Organische Chemie.

P. A. Levene und L. A. Mikeska, Über die Waldensche Umkehrung. I. (Vgl. Science 59. 168; C. 1924. I. 2240.) Um festzustellen, ob die Waldensche Umkehrung mit einem Wechsel der Polarität der Substituenten am asymm. C-Atom zusammenhängt u. auch auftritt, ohne daß dieser Wechsel durch Substitution erfolgt, haben Vf. das *l*-Methylhexylcarbinol zunächst in das entsprechende *d*-2-Bromooctan, C₈H₁₇Br, durch Dest. mit HBr (vom Kp. 124°) übergeführt. Kp.₁₈ 65—70°; [α]_D = +14,56°. Dieses liefert mit alkoh. KHS-Lsg. das *l*-2-Mercaptooctan, C₈H₁₈O₂S, Öl vom Kp. 64°; [α]_D = +8,64° (? soll wohl heißen —8,64°. D. Ref.). — Daraus mit HNO₃ (D. 1,42) *d*-Octan-2-sulfonsäure, isoliert als Ba-Salz, C₁₆H₃₄O₆S₂Ba, wl. in k. W. Die freie Säure zeigt [α]_D = +2,54°. — Bei der Einw. von SOCl₂ auf *l*-Octylalkohol in der Kälte wurde ein Öl erhalten, das bei der Dest. eine zwischen 50 u. 79° übergehende Fraktion von [α]_D = +14,75° mit 8,5% ionisierbarem Cl, wahrscheinlich aus C₈H₁₇SOCl stammend, u. eine Fraktion vom Kp. 79° u. [α]_D = +26,68°, *d*-2-Chlorooctan, C₈H₁₇Cl, lieferte. Mit sd. SOCl₂ liefert *l*-Octylalkohol das *d*-Dioctylsulfid, C₁₆H₃₄O₂S, vom Kp. 178—179° u. [α]_D = +14,89°. (Journ. Biol. Chem. 59. 473—78. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.)

OHLE.

V. Grignard und R. Jenkins, Über gemischte Organoaluminiumverbindungen. Monoäthyl- und Diäthylaluminiumjodide. Zur Prüfung der Frage, ob die Einw. von C₂H₅J auf Al in Abwesenheit von Lösungsm. nach der von SPENCER u. WALLACE (Journ. Chem. Soc. London 93. 1827 [1908]) angegebenen Gleichung: 2Al + 3C₂H₅J = (C₂H₅)₂AlJ + C₂H₅AlJ₂ erfolgt, wurden 7 g Al-Pulver mit 10 g C₂H₅J auf 72° unter Rückfluß erhitzt. Nach 10—15 Min. läßt man die Temp. allmählich fallen u. gibt nach u. nach 40 g C₂H₅J zu, worauf 1 Stde. auf 100—110° erhitzt wird. Das Reaktionsprod., eine leicht bewegliche Fl., erleidet Zers. bei

Dest. unter gewöhnlichem Druck (auch in N_2 -Atmosphäre). Durch Vakuumdest. in N_2 -Atmosphäre konnten isoliert werden: I *Diäthylaluminiumjodid*, $(C_2H_5)_2AlJ$, Kp.₄₋₅ 118—120°, an Luft sofort entzündlich; brennt mit roter Flamme unter Entw. brauner Dämpfe, wird durch W. explosionsartig zers., durch vorsichtige Zugabe von W. Zers. zu C_2H_6 ; D.²⁷ 1,609; kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Bzl. deutet auf *Verb.* $[(C_2H_5)_2AlJ]_2$. II *Äthyläthylaluminiumjodid des Al*, $C_4H_9AlJ_2$, viereckige Tafeln, Kp.₄ 158—160°, F. 35—37° (zugeschmolzenes, N_2 -gefülltes Röhrchen), ll. in wasserfreiem Bzl. u. Ä., entzündet sich nach kurzer Zeit an der Luft, brennt mit rötlicher Flamme, unter Entw. von J-Dämpfen; reagiert mit W. weniger heftig als voriges, hierbei wird ebenfalls C_2H_6 gebildet. Das Mol.-Gew. entspricht der doppelten Formel. Beide *Verbb.* sind l. in Ä. unter Wärmeentw. Wird Ä. nach einigen Stdn. im Vakuum entfernt, so bleiben *Monoätherate* als bewegliche Fl. zurück, die sich an Luft nicht spontan entzünden; in trockner Luft beständig, in feuchter Luft moussierend; Flamme gelb, Dämpfe weiß; reagieren heftig mit W. unter Gasentw. u. B. einer weißen in W. l. M.; durch N ebenfalls Zers., l. in wasserfreiem Bzl. u. Ä. *Verbb.* I u. II reagieren nicht mit CO_2 . I gibt in Bzl. mit Aceton in N_2 -Atmosphäre nur wenig *Mesityloxyd*. Mit C_6H_6CHO entsteht ein noch nicht identifiziertes Gemisch von *Verbb.* mit Kp.₁₃ 180—215°. — II In Ggw. von wenig C_2H_5J , reagiert mit $HgCl_2$ in der Kälte zunächst unter B. von HgJ_2 , danach von HgJ ; bei 140—150° entsteht sofort Hg. Ähnlich verhält sich I gegenüber $HgCl$. — Durch Einw. von C_2H_5Br auf Al entsteht anscheinend *Verb.* $(C_2H_5)_2AlBr_1C_2H_5AlBr_2$, Kp.₁₅₋₁₆ 120—125°. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 89—92.)
HABERLAND.

H. J. Clarke und W. W. Hartman, *Darstellung von Thioessigsäure*. Die Darst. von CH_3COSH (Ausbeute 70%) gelingt gut durch Einleiten von H_2S in Acetanhydrid, das ungefähr 2% CH_3COCl , HCl oder CH_3COBr enthält. Anhydrid oder CH_3COCl allein reagieren nicht mit $H_2S \cdot CH_3COBr$ ist ein besserer Katalysator als CH_3COCl . Die Rk. verläuft in zwei Stufen; zur B. der ersten 20—30% Thioessigsäure ist nur der 10. Teil der Katalysatormenge erforderlich mit der die Rk. bis zu Ende verläuft. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1731—33. Rochester [N. Y.], Eastman Kodak Cy.)
HABERLAND.

R. Locquin und L. Leers, *Über einige neue Pinakoline*. Fortsetzung der vorigen Mitteilung (S. 614). Die röm. Ziffern beziehen sich auf die daselbst angeführten Formeln. — *Trimethylisopropylglykol* (I., $R = C_3H_7_{180}$) lieferte: *Semicarbazon*, F. 150°. Daraus *2,3,3-Trimethylpentanon-4* (II., $R = C_3H_7_{180}$), Kp.₇₆₀ 150—151°, D.₄⁰ 0,856. *Oxim*, Kp.₁₁ 104—105°, F. 41°. — Oxydation mit HNO_3 ergab *Dimethylisopropyllessigsäure*, $C_7H_{11}O_2$, Kp.₁₂ 104—105°, F. 41—42°. *Chlorid*, Kp. 148—150°. *Amid*, F. 129°. — Aus der Mutterlauge obigen Semicarbazons wurden mit Crismerreagens Spuren eines 2. Oxims vom F. 140—141° gewonnen, ident. mit dem *Dimethylpinakolinnoxim* (vgl. III., $R = C_3H_7_{180}$) von NEF (LIEBIGS Ann. 310. 323 [1900]) u. HALLER u. BAUER (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 185. [1910.]). Dieses Pinakolin (Kp. 133 bis 135°) gibt nur sehr schwer ein *Semicarbazon* vom F. 132°. — *Trimethylisobutylglykol* (I., $R = C_4H_9_{180}$) lieferte: *Semicarbazon*, F. 133°. Daraus *2,4,4-Trimethylhexanon-5* (II., $R = C_4H_9_{180}$), Kp.₇₆₀ 164—165°, D.₄⁰ 0,845. *Oxim*, Kp.₁₄ 110—111°, F. 61°. — Oxydation mit HNO_3 ergab *Dimethylisobutyllessigsäure*, $C_8H_{14}O_2$, Kp.₁₄ 114°. *Chlorid*, Kp.₁₄ 67°. *Amid*, F. 71°. — Das isomere *2,2,5-Trimethylhexanon-3* (III., $R = C_4H_9_{180}$) hat nach HALLER u. BAUER (l. c.) Kp. 157—158° u. F. des Oxims 77—78°. Vff. haben es ferner aus Pivalylchlorid dargestellt u. gefunden: *Semicarbazon*, F. 145°.

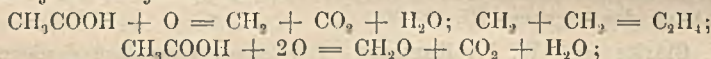
Die bisherigen Unterss. haben prakt. eine brauchbare Methode für die Pinakoline II. ergeben. — Theoret. lassen sie nicht erkennen, ob CH_3 oder R mehr Affinität beansprucht, denn in beiden Fällen läßt sich die ausschließliche B. von

II. erklären. Mit der Hypothese von MEERWEIN (LIEBIGS Ann. 419. 131; C. 1920. I. 153), daß die Valenzbeanspruchung der Alkyle period. abwechselt, u. den von diesem Autor gegebenen Zahlenwerten sind die Ergebnisse der Vff. nicht vereinbar. Denn wenn z. B. $C_3H_7I_{10}$ annähernd (0,8) dieselbe Affinität wie CH_3 besitzen würde, so müßte das betreffende Pinakon I. größere Mengen des Pinakolins III. liefern, was nicht der Fall ist. Bis auf weiteres muß man daher dem CH_3 eine Ausnahmestellung zuweisen u. auf numer. Schätzungen verzichten. Es ist weiter wahrscheinlich, daß der Ausfall der Pinakolinumlagerung von der verschiedenen Stabilität der theoret. möglichen Pinakoline bestimmt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 55—57.)

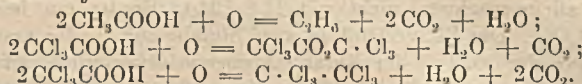
LINDENBAUM.

Ralph Edward Gibson, *Elektrolyse von Gemischen von Acetaten und Trichloracetaten*. Mischungen von CH_3COOK - u. CCl_3COOK -Lsgg. im Verhältnis 2 : 1 wurden bei 20° bei 2—3 Amp./qcm 45 Min. elektrolysiert. Es hatte sich nach dieser Zeit eine ölige M. abgeschieden, deren analyt. Unters. ergab, daß sie zu 1% aus Hexachloräthan, C_2Cl_6 , F. 183—184° (in zugeschmolzenem Röhrchen), 71% Trichlormethyltrichloracetat u. 24% Trichlormethylacetat bestand (Rest Feuchtigkeit). Das im Laufe der Elektrolyse an der Anode entwickelte Gas hatte folgende Zus.: 87% CO_2 , 8% C_2H_4 , je 1% O_2 , CO , C_2H_2 u. CH_2Cl_2 , sowie Spuren von $COCl_2$ u. Cl_2 . Der restliche Elektrolyt enthielt HCl u. CH_2O . CH_3OH oder Methyl ester waren nicht gebildet worden. Die gebildeten Prodd. kann man sich nach folgenden Rkk. entstanden denken:

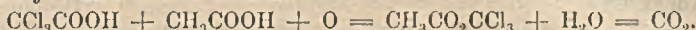
a) aus je 1 Mol. jeder Säure:



b) aus je 2 Mol. jeder Säure:



c) aus je 1 Mol. beider Säuren:



Die Hauptk. während der Elektrolyse sind nach den unter a) genannten Gleichungen verlaufen. Die elektrolyt. Zers. jedes der einzelnen Salze wird durch die Ggw. des anderen weitgehend beeinflußt. Daß hauptsächlich Prodd. nach a) gebildet werden, ist darauf zurückzuführen, daß bei alleiniger Elektrolyse von CH_3COOK infolge hoher Acetationenkonz. an der Anode die Rk. verläuft nach: 1. $2CH_3COO + H_2O = 2CH_3COOH + O \rightarrow 2. CH_3 \cdot CH_3 + 2CO_2 + H_2O$. Wird die Acetatkonz. durch Zugabe von CCl_3COOK jedoch herabgesetzt, so werden $2CH_3COOH$ nicht so leicht reagieren können, es werden vielmehr die beiden Rkk.: 3. $CH_3COOH + O = CO_2 + CH_3OH$ u. 4. $CH_3COOH + O = CH_2 + CO_2 + H_2O$ leichter möglich sein. Daß die Rk. 3 wenig merkbar wird, erklärt sich daraus, daß die $[OH^-]$ an der Anode im vorliegenden Falle minimal ist (vgl. HOFER u. MOEST, LIEBIGS Ann. 323. 286 [1902]). (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 44. 140 bis 152.)

HABERLAND.

A. v. Szent-Györgyi, *Studien über biologische Oxydation*. III. Über das Oxyd der SH-Gruppe und über die Oxydation durch Athylperoxyd. (II. vgl. S. 615.) Die in der vorigen Mitt. (I. c.) beschriebene Oxydation durch Thioglykolsäure konnte bei Verwendung frischer Chemikalien nicht bestätigt werden u. beruht wahrscheinlich auf Anhäufung von Peroxyden in der damals verwendeten Säure. Die Annahme der II. Mitt., daß das primäre Oxydationsprod. ein Hydroperoxyd sei, wird fallen gelassen. — Mit Athylperoxyd konnten oxydiert werden Glycerophosphorsäure,

*Ameisen- u. Essigsäure, Glykolsäure, inakt. Milchsäure, α -Buttersäure*¹⁾, *Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Glycerinsäure, Brenztraubensäure*, nicht oxydiert wurden CH_3OH , A., Äthylenglykol, Glycerin, Glucose, Aceton, die höheren Fettsäuren, die zweibas. aliphat. Säuren, Inulin u. β -Buttersäure.²⁾ (Biochem. Ztschr. 149. 188—90. Groningen, Univ.)

A. R. F. HESSE.

E. Darmais und **A. Honnelaitre**, *Elektrometrische Untersuchung der Acidität der Gemische von Apfelsäure und Molybdänsäure*. Wie früher (DARMOIS, Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 49; C. 1924. I. 1021) gezeigt wurde, läßt das polarimetr. Verh. von Gemischen der Zus. $(\text{MoO}_3)_n, \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ auf die Existenz zweier Serien von Verbb. mit $n = 0,5$ u. 2 schließen. Elektrometr. Best. von p_{H} der gleichen Gemische bestätigte die früheren Resultate, doch ist diese Methode an Empfindlichkeit der opt. weit unterlegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2183—85.)

HERTER.

Thomas Martin Lowry und **Percy Corlett Austin**, *Ursache der Rotationsdispersionsanomalien der Weinsäure*. Mit Bezug auf die Veröffentlichung von LONGCHAMBON (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 951; C. 1924. I. 2580) bemerken Vf., daß eine vollständige Umwandlung der α - in die β -Weinsäure nicht möglich ist. Die von LONGCHAMBON als β -Weinsäure aufgefaßte Verb. ist vielmehr eine Gleichgewichtsmischung von α - u. β -Säure. Letztere ist in freiem Zustande noch nicht erhalten worden. Auf Grund opt. Eigenschaften scheinen Brechweinstein u. Borweinsäure Derivv. der β -Säure zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1902 bis 1904.)

HABERLAND.

D. H. Brauns, *Fluoracetyl-derivate von Zuckern*. III. *Optische Rotation und Atomdimension*. (Fortsetzung.) (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2381; C. 1924. I. 1507.) Vf. hat, in Fortsetzung seiner früheren Unters., jetzt F-, Cl-, Br- u. J-Triacetyl-l-arabinose dargestellt. Die Differenzen der spezif. Rotation zwischen F-Cl-, Cl-Br-, Br-J-Derivv. stimmen, wie die im Original angeführte Tabelle zeigt, gut überein mit den von BRAGG berechneten Differenzen der Atomdurchmesser der Halogene. Die größere Abweichung zwischen dem Br- u. J-Deriv. ist darauf zurückzuführen, daß letzteres wenig beständig ist, die Werte für die Rotation aus diesem Grunde nicht ganz sicher sind. Die vom Vf. erhaltenen $[\alpha]_{\text{D}}$ -Werte für Chlor- u. Bromtriacetyl-arabinose stimmen weder hinsichtlich der Drehungsrichtung noch der Größe nach mit den früher von CHAVANNE (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 661 [1902]) ermittelten überein.

Versuche. *Fluortriacetyl-l-arabinose*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{F}$, Darst. aus β -Tetraacetyl-l-arabinose nach HUDSON u. BRAUNS (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1283; C. 1915. II. 322) mittels HF. Aus sd. W. Nadeln, F. 117—118°, nach dreimaligem Umkrystallisieren $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 138,02^{\circ}$ (0,6017 g in 24,9767 cem Chlf., 4 dm-Rohr) nach viermaligem Umkrystallisieren $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 138,18^{\circ}$; ohne Geruch u. Geschmack, ll. in organ. Mitteln, woraus jedoch schlecht umkrystallisierbar. — *Chlortriacetyl-l-arabinose*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{Cl}$, aus l-Arabinose durch Erhitzen mit überschüssigem CH_3COCl in Ggw. von ZnCl_2 ; aus Ä. Krystalle, F. 146—147°, ll. in organ. Mitteln außer PAc., Eigenschaften wie vorige. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 244,4^{\circ}$ (in Chlf.). — *Bromtriacetyl-l-arabinose*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{Br}$, aus Ä., F. 138—139°, weniger beständig als vorige, Eigenschaften ebenso wie vorige. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 287,11^{\circ}$ in Chlf. — *Jodtriacetyl-l-arabinose*, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{J}$, aus α -Tetraacetyl-l-arabinose in Eg. + HJ-Eg. bei gewöhnlicher Temp. Nach 1 Stde. auf Eis gegossen, mit Chlf. ausgeschüttelt; aus Ä. farblose Krystalle; äth. Lsg. wird beim Erwärmen gelb, schließlich dunkelbraun. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 339,06^{\circ}$ in Chlf., ziemlich unbeständig; im Vakuum über NaOH im Eisschrank längere Zeit beständig.

¹⁾ Gemeint ist wohl α -Oxyisobuttersäure. (D. Ref.) — ²⁾ Wohl β -Oxybuttersäure gemeint. (D. Ref.)

R. Riefenstahl, *Über den gegenwärtigen Stand der Ligninchemie.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 37. 169; C. 1924. I. 2511.) Berichtigung einiger Irrtümer des Vfs. über die Auffassungen SCHRAUTHS vom Ligninmolekül. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 544—45.)

JUNG.

G. H. Burrows, *Das Gleichgewicht zwischen Thioharnstoff und Ammoniumthiocyanat.* Es wurden 0,01 Mol. beider Verb. allein, gemischt oder in Propyl- oder Butylalkohol (25 g) gel., auf verschiedene Temp. in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Das Ergebnis zeigt die nachstehende Tabelle. Zwischen 132 u. 156° beträgt

Temp.	Erhitzungsdauer Stdn.	Lösungsmittel	% NH ₄ SCN im Reaktionsprodukt
132°	65	Propylalkohol	80,5
156	17	"	76,3
132	89	Butylalkohol	76,1
156	22	"	71,6
132	54	keins	66,4
156	19	"	73,3
156	17	"	73,1
182	2	"	76,0
182	6	"	77,6

die Umwandlungswärme von 1 Mol. NH₄SCN in 1 Mol. CS(NH₂)₂ annähernd 4000 cal. für die festen geschmolzenen Verb. Die abweichenden Werte, die Vf. gegenüber den von früheren Autoren veröffentlichten Werten (vgl. REYNOLDS u. WERNER, Journ. Chem. Soc. London 83. 1 [1903], sowie WADDELL, Journ. Physical Chem. 2. 525 [1898]) gefunden hat, erklären sich aus der angewandten Analysenmethode. NH₄SCN kann neben CS(NH₂)₂ mit AgNO₃ u. Eisenalaun nur bestimmt werden, wenn zuerst CS(NH₂)₂ mit Jodlsg. titriert u. der Gesamt-AgNO₃-Betrag um den der zugegebenen J-Lsg. entsprechenden Betrag vermindert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1623—27. Burlington [Vermont], Univ.) HABERLAND.

Alexander Lowy und Henry S. Frank, *Elektrolytische und chemische Chlorierung von Benzol.* Eine Mischung von C₆H₆ u. HCl (D. 1,06) wurde unter Rühren bei Temp. von 12—70° mit verschiedener Stromdichte elektrolysiert (App. vgl. Original) u. nach beendeter Elektrolyse über Nacht stehen gelassen. Nach Trennen beider Schichten wurde die wss. Schicht mit Bzl. durchgeschüttelt, die Bzl.-Lsgg. alkal. gemacht u. mit Wasserdampf dest. Der Rückstand der Dest. wurde mit A. extrahiert u. hieraus der in Alkali unl. Anteil bestimmt (höher chlorierte Prodd.); der in Ä. unl. Anteil wurde nach Ansäuern mit Ä. extrahiert u. als alkal. Teil bestimmt (teerige, phenolartig riechende M.). Aus den Tabellen des Originals lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Unter den gegebenen Bedingungen ist eine elektrolytische Chlorierung von C₆H₆ unter Rühren durch HCl (oder NaCl) möglich. Bis 60° steigt mit steigender Temp. die gebildete Menge C₆H₅Cl; die Ausbeute hieran wird durch die Rührgeschwindigkeit vergrößert. Ggw. von J erhöht die C₆H₅Cl-Menge. Höher chlorierte Prodd. bilden sich vor allem bei erhöhter Temp., bei der auch besonders starke anod. Oxydation des C₆H₆ zu CO₂ eintritt. Vermehrung der Stromdichte führt zu Vermehrung alkaliunl. Prodd. Wird die Chlorierung ohne Elektrolyse durchgeführt, nur durch Einleiten von Cl in C₆H₆ unter Rühren, so ergibt sich, daß bei trocknen Substanzen eine Chlorierung nicht stattfindet; W. wirkt als Cl-Überträger, höhere Chlorierungsprodd. wurden nicht gebildet. (Trans. Amer. Electr. Soc. 43. 107—17. 1923. Pittsburgh, Univ.) HABERLAND.

P. G. van de Vliet, *Untersuchungen über die Monochlortrinitrobenzole und den Austausch ihrer Substituenten.* Von den 6 möglichen Monochlortrinitrobenzolen sind bisher nur das 1-Chlor-2,4,6- u. -3,4,6-trinitrobenzol bekannt. Vf. hat Darstellungsmethoden auch für die noch fehlenden Isomeren ausgearbeitet, nur das 1-Chlor-

2,3,6-trinitrobenzol konnte auf keine Weise erhalten werden. — *1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol* (*Pikrylchlorid*) (I). Aus A., dann Lg., F. 83°. — *1-Chlor-3,4,5-trinitrobenzol*, $C_6H_2O_6N_3Cl$ (II). Als Ausgangsmaterial diente ein Gemisch von 1,4-Dichlor-3,5- u. wenig -3,6-dinitrobenzol, erhalten durch Nitrieren von 1,4-Dichlorbenzol (vgl. HOLLEMAN, DEN HOLLANDER u. VAN HAEFTEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 323; C. 1921. III. 623). Mit 4-n. alkoh. NH_3 erhält man daraus *4-Chlor-2,6-dinitranilin*. Dieses wird in HNO_3 (D. 1,4) eingetragen, unter starker Kühlung mit N_2O_3 -Gas behandelt, auf Eis gegossen u. mit $NaNO_2$ -Lsg. versetzt. Ausbeute an II ca. 70%. Reinigung durch Schütteln mit H_2SO_4 in Bzl. Gelbe Krystalle aus Bzl., F. 168°. — *1-Chlor-3,4,6-dinitrobenzol* (III). m-Dichlorbenzol wird nach FRIES (LIEBIGS Ann. 370. 302 [1909]) nitriert. Das erhaltene 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol (aus A., F. 103°) wird mit NH_3 -Gas in sd. A. in *5-Chlor-2,4-dinitranilin*, F. 174°, übergeführt. Ersatz des NH_3 durch NO_2 wie bei II. Ausbeute an III 50%. Gelbe Krystalle aus HNO_3 (D. 1,4), dann A., F. 116° (vgl. NIETZKI u. ZANKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3953 [1903]). — *1-Chlor-2,3,5-trinitrobenzol* (IV). Wurde zuerst aus 2,4-Dinitranilin darzustellen versucht (dessen Gewinnung vgl. HOLLEMAN u. VAN HAEFTEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 95; C. 1921. III. 1006). Mit konz. HCl u. $KClO_3$ entsteht glatt *6-Chlor-2,4-dinitranilin*. Aus A., F. 157°. Aber die Verss., das NH_2 gegen NO_2 wie unter II u. III auszutauschen, lieferten außer Spuren nicht identifizierter brauner Nadeln (F. 85°) nur harzige Prodd. Folgendes Verf. führte zum Ziel: m-Nitroacetanilid wird nach WENDER (Gazz. chim. ital. 19. 225 [1889]) mit HNO_3 (D. 1,52) u. konz. H_2SO_4 nitriert (Temp. bis 10°). Das erhaltene Gemisch von Nitroverb. gibt aus A., dann Eg. *2,3-Dinitroacetanilid*, F. 187°. (Verdunsten der Eg.-Mutterlauge liefert ein bei 114° schm. eutekt. Gemisch von 2,3- u. 2,5-Dinitroacetanilid; dessen Verarbeitung vgl. unten.) Verseifung mit konz. H_2SO_4 bei 110° zu *2,3-Dinitranilin* (F. 127°). Dieses wird in einer Lsg. von $NaNO_2$ in konz. H_2SO_4 gel. u. unter starker Kühlung in $CuCl$ -Lsg. eingetragen. Durch Dampfdest. isoliert man daraus das *2,3-Dinitrochlorbenzol*. Aus A., F. 78°. Letzteres wird in 50% SO_3 enthaltender H_2SO_4 gel., in eine Lsg. von SO_3 in HNO_3 , D. 1,52, eingetragen u. 5 Stdn. auf 160–170° erhitzt. Aus dem mit Eis gewonnenen halbfesten Rohprod. werden die Krystalle (IV) durch Zentrifugieren isoliert. Aus A., F. 105–106°. Geht mit alkoh. NH_3 in obiges 6-Chlor-2,4-dinitranilin über, woraus sich die Konst. ergibt. — *1-Chlor-2,3,4-trinitrobenzol* (V). Ist in dem nach dem Abzentrifugieren von IV gewonnenen öligen Anteil enthalten. Die nach einigen Wochen ausgeschiedenen Nadeln werden wieder durch Zentrifugieren isoliert. Aus A., F. 68°. Konst.-Beweis: Gibt mit alkoh. NH_3 *3-Chlor-2,6-dinitranilin*, F. 112°, denn durch Eliminierung des NH_2 entsteht 2,4-Dinitrochlorbenzol. — In dem schließlich verbleibenden öligen Prod. vermutete Vf. das 1-Chlor-2,3,6-trinitrobenzol. Dessen Isolierung wurde — ohne Erfolg — mit Naphthalin versucht. Die Naphthalinverb. sämtlicher Chlortrinitrobenzole wurden bei dieser Gelegenheit aus je 1 Mol. der Komponenten in A. dargestellt u. bilden hellgelbe Nadeln mit folgenden FF.: I 94° (bekannt), II 110°, III 108°, IV 95–96°, V 112–113°. Naphthalinverb. des 2,3-Dinitrochlorbenzols, F. 51°. — Auch hinsichtlich der weiteren Verss., das 1-Chlor-2,3,6-trinitrobenzol zu gewinnen, muß auf das Original verwiesen werden.

Das unter IV als Nebenprod. erhaltene eutekt. Gemisch von 2,3- u. 2,5-Dinitroacetanilid wurde verseift u. 50 g des Dinitranilingemisches 4mal mit je 1 l W. ausgekocht. Der Rückstand war *2,5-Dinitranilin*. Orangefarbige Nadeln aus Bzl., F. 138°. Aus diesem hat DEN HOLLANDER (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 455; C. 1921. III. 950) durch Einführung von Cl u. Ersatz von NH_2 durch Cl neben 1,4-Dichlor-2,5-dinitrobenzol in sehr geringer Menge eine Substanz vom F. ca. 60° erhalten, die er als *1,2-Dichlor-3,6-dinitrobenzol* (das einzige noch unbekannte Isomere dieser Gruppe) beschreibt. Vf. erhielt diese Substanz bei Wiederholung der

Veress. ebenfalls, konnte sie aber durch mehrfaches Krystallisieren aus A. in hellgelbe Prismen u. rosenfarbige Nadeln (Dimorphie), F. 87—88°, überführen. Dieselben wurden identifiziert mit dem 1,2,4-Trichlor-3,6-dinitrobenzol von HÜFFER (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 158; C. 1921. III. 1008). Das 1,2-Dichlor-3,6-dinitrobenzol ist demnach noch immer unbekannt.

Vf. hat sodann das Verh. der Chlortrinitrobenzole gegen NaOCH_3 untersucht. Für die qualitativen Veress. wurden 1 bezw. 2 Mol. des Reagens in 0,5-n. Lsg. benutzt. Die Rkk. vollziehen sich auf dem Wasserbad oder auch bei Zimmertemp., die Prodd. scheiden sich freiwillig aus oder werden durch Eingießen in W. erhalten. — I. 1 Mol.: Bei 40—50° schm., schwer identifizierbares Gemisch. 2 Mol.: Mol.-Verb. $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OCH}_3)$, NaOCH_3 . Scharlachrote, explosive Nadeln, F. 165° (Zers.). Geht mit Säuren, langsam auch mit W., in 2,4,6-Trinitroanisol, F. 58°, über, das mit NaOCH_3 die Mol.-Verb. zurückbildet. — II. 1 Mol.: 4-Chlor-2,6-dinitroanisol. Aus A., F. 65°. Reagiert nicht weiter mit NaOCH_3 , sondern gibt nur eine tiefviolette Lsg. (Mol.-Verb.), aus der es unverändert zurückgewonnen wird. — III. 1 Mol.: Gemisch. Aus CH_3OH wird zuerst 4,6-Dinitroresorcindimethyläther, F. 155°, dann 3-Chlor-4,6-dinitroanisol, nochmals aus A., F. 105°, erhalten. 2 Mol.: 4,6-Dinitroresorcindimethyläther in quantitativer Ausbeute. Reagiert nicht weiter mit NaOCH_3 . — IV. 1 Mol.: 2-Chlor-4,6-dinitroanisol. Aus A., F. 37°. Gibt, mit 2 Mol. NaOCH_3 gekocht, ein braunes Prod., F. ca. 105°, wahrscheinlich eine Azoxyverb. — V. 1 Mol.: 3-Chlor-2,6-dinitroanisol. Blättchen aus A., F. 101°. Dieselbe Verb. erhielt DEN HOLLANDER (l. c.) aus 1,3-Dichlor-2,4-dinitrobenzol, konnte jedoch nicht entscheiden, welches Cl ersetzt war. Das Cl in V wird nur zu höchstens 2% ausgetauscht. 2 Mol.: 2,4-Dinitroresorcindimethyläther. Aus A., F. 72°.

Zur Best. der Rk.-Geschwindigkeit der NaOCH_3 -Umsetzungen verfuhr Vf. wie DEN HOLLANDER (l. c.). Die aliquoten Teile wurden in Essigsäure eingetragen, obwohl die freiwerdende HNO_2 gewisse Störungen verursacht. Auch ist die Titration infolge der gefärbten Rk.-Prodd. erschwert. Die Resultate gehen aus der folgenden Tabelle hervor, in der die gegen OCH_3 ausgetauschten Substituenten fett gedruckt sind. Danach besitzen die Chlortrinitrobenzole mehr den Charakter der Trinitro-

Cl	NO_2	K_0	Cl	NO_2	K_0
1	2, 4, 6	sehr groß	1	2, 3, 5	sehr groß
1	3, 4, 5	ca. 7,5	1	2, 3, 4	ca. 10,7
1	3, 4, 6	sehr groß			

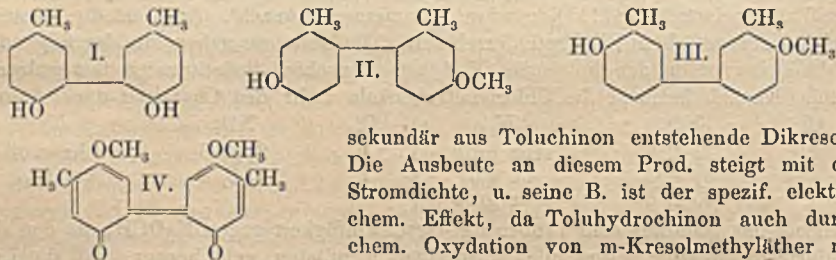
benzole mit ebenfalls sehr großer Rk.-Geschwindigkeit gegen NaOCH_3 als den der Chlortrinitrobenzole. Aus allen bisherigen Resultaten geht hervor, daß die Einführung von NO_2 die Aktivität der Substituenten erheblich steigert, weit mehr als die Einführung von Cl. — Die auf Grund der NaOCH_3 -Rk. von DEN HOLLANDER (l. c.) aufgestellten Regeln verlieren zum Teil ihre Gültigkeit. Mit einiger Sicherheit läßt sich für die Chlornitroderiv. des Bzls. sagen: Substituenten in o oder p zu NO_2 sind beweglich, in m zu NO_2 wenig oder nicht beweglich. Doch gilt dies vorläufig nur für die Rk. gegen NaOCH_3 . — Schließlich erörtert Vf. die neueren Substitutionstheorien, von denen nach seiner Ansicht keine den Tatsachen gerecht wird. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 606—35. Amsterdam, Univ.) LINDENBAUM.

S. Keimatsu, Über Monojodderivate des o-Nitrophenols. Vf. hat den Austausch der AsO_3H_2 -Gruppe gegen J nach EHRlich u. BERTHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3294 [1907]) mittels KJ u. H_2SO_4 zur Ortsbest. der Jod-o-nitrophenole (4 Isomere) benutzt. Aus 3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure wurde 4-Jod-2-nitrophenol, F. 80—81°, erhalten, ident. mit der von ROBERTS (Journ. Chem. Soc. London 123. 2707; C. 1924. I. 1515) beschriebenen Verb. Das aus o-Oxyphenylarsinsäure erhaltene Gemisch von Nitroverb. lieferte zwei Jodnitrophenole. Trennung durch Dampfdest. Das flüchtige, F. 109—110°, war ident. mit dem 6-Jod-2-nitrophenol von

Brenans (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 357 [1902]), das nicht flüchtige schm. bei 86—87°. Die beiden anderen Isomeren dürften dem α -Jodnitrophenol (F. 90—91°) u. β -Jodnitrophenol (F. 66—67°) von HÜBNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 462 [1874]) entsprechen. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1924. Nr. 507. 1—2.) LINDENBAUM.

Fr. Fichter und Heinrich Ris, *Über die elektrochemische Oxydation der drei Kresolmethyläther*. Die anod. Oxydation von *p*-Kresolmethyläther greift gleichzeitig am Kern u. am CH₃ an, während chem. Oxydation nur das CH₃ angreift. Hohe Stromdichten u. Elektroden aus Pt statt PbO₂-Pb begünstigen die Kernoxydation, die also der schwerer eintretende, spezif. elektrochem. Effekt ist. *p*-Kresol selbst wird elektrochem. nur im Kern oxydiert. — 24,4 g *p*-Kresolmethyläther in 350 ccm 2-n. H₂SO₄ emulgiert, Elektrolyse in PbO₂-überzogenem Pb-Gefäß als Anode, 0,003 Amp./cm². Isoliert werden aus dem Ätherauszug: *Methylalkohol*; *Anisaldehyd*, Kp. 245—247°, mittels NaHSO₃; *Anissäure*, Kp.₁₂ 190—210°, von den folgenden mittels BaCO₃ getrennt, F. 183°; *p*-*Dikresolmonomethyläther*, Kp.₁₂ 205°, vom Dimethyläther durch Lösen in NaOH getrennt; *p*-*Dikresoldimethyläther* mit Monoäther verunreinigt als Fraktion Kp.₁₂ 180—190°, mit CH₃J rein, F. 71°, Kp.₁₂ 188° (dieselbe Verb. wird zum Vergleich aus *p*-Dikresol (I.) dargestellt); endlich brauner, amorpher Rückstand. — Darst. des *p*-Dikresols nach HELLE (LIEBIGS Ann. 270. 366 [1892]), F. 153°; PUMBERER, MELAMED u. PUTTFARCKEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3116; C. 1923. I. 57), geben F. 154°. Durch Entmethylieren der beiden obigen Äther entsteht die gleiche Verb. — *p*-*Dikresoldiacetat*, F. 88°. — *p*-*Dikresoldibenzoat*, C₂₈H₂₂O₄, F. 136°.

m-Kresolmethyläther unter gleichen Bedingungen erleidet keinen Angriff am CH₃, sondern nur am Kern, da der zum OCII₃ *p*-ständige H zu beweglich ist; es entsteht *Toluchinon*, das durch kathod. Red. teilweise in *Toluhydrochinon* übergeht, sowie wahrscheinlich *m*-*Dikresolmonomethyläther* (II.), verunreinigt durch andere,



sekundär aus *Toluchinon* entstehende *Dikresole*. Die Ausbeute an diesem Prod. steigt mit der Stromdichte, u. seine B. ist der spezif. elektrochem. Effekt, da *Toluhydrochinon* auch durch chem. Oxydation von *m*-Kresolmethyläther mit PbO₂ entsteht. — Nach Extrahieren mit Ä. im W.:

Methylalkohol, *Toluhydrochinon*, *Bernsteinsäure*; aus dem Ä. durch Dest.: Ausgangsmaterial; *Toluchinon*, Kp.₁₂ 65—70°, F. 68—69°; *Toluchinhydrone*, Kp.₁₂ gegen 150°; *Toluhydrochinon*, Kp.₁₂ 172—178°, F. 124°; zähes rotes Öl vom Kp.₁₂ 200—260°, dieses nach Auskochen mit W. gibt Fraktion Kp.₁₂ 230—235°, Analyse nahe Formel II.; endlich schwarzer, spröder Rückstand, l. in NaOH, also Phenolcharakter. — Aus den Mutterlaugen des *Toluhydrochinons* in Bzl. wurde einmal eine Verb. F. 70,5—71° gefaßt, wahrscheinlich *Toluhydrochinonmonomethyläther*.

o-Kresolmethyläther in 0,5-n. H₂SO₄ ergibt unter gleichen Bedingungen: *Methylalkohol*; *Toluhydrochinon*; Öl vom Kp.₁₂ 190—280°, enthaltend *o*-*Dikresolmonomethyläther* (III.) u. durch Entmethylieren in *o*-*Dikresol* F. 156° übergehend; endlich schwarzen Rückstand, l. in NaOH. Aus Fraktion Kp.₁₂ 185—200° kristallisiert manchmal etwas *o*-*Dikresol* aus, also Entmethylierung hier leichter. — *Toluhydrochinon* in Eg. mit W. u. etwas H₂SO₄ an Pt-Anode mit 0,02 Amp./cm² oxydiert, gibt in schlechter Ausbeute schwarzen Nd. eines Chinhydrons (successive abfiltriert), das mit FeCl₃ in Ä. zu *Ditolyldichinon* oxydiert wird, gelbe Nadeln aus Ä.

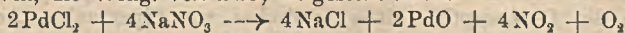
F. (auf Hg-Oberfläche) 173°. — *Toluhydrochinondimethyläther*, unter ähnlichen Bedingungen, gibt Nd., der zunächst durch Red. mittels $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ entfärbt u. dann aus A. umkristallisiert wird: Der w. Anteil ist *Tetramethoxyditolyl*, F. 135—136°; der l. Anteil ist *Dimethoxyditolylhydrochinon*, aus Toluol F. 173°, das durch Oxydation in *Dimethoxyditolylchinon*, violettgraue Nadeln F. 153°, übergeht; für diese Verb. nehmen Vff. Formel IV. an (vgl. dagegen NIETZKI u. BERNARD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1334 [1898]). — Vff. nehmen danach an, daß die B. der schwerflüchtigen Prodd. bei der Oxydation der Kresoläther auf Oxydation primär entstandenen Toluchinons u. weiterer Kernverknüpfung beruht. (Helv. chim. Acta 7. 803—13. Basel, Anstalt für Anorg. Chem.)

ARNDT.

Wallace H. Carothers und **Roger Adams**, *Platinooxyd als Katalysator bei der Reduktion organischer Verbindungen. V. Darstellung primärer Alkohole durch katalytische Hydrierung von Aldehyden*. (IV. vgl. KAUFMANN u. ADAMS, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3029; C. 1924. I. 2125.) Die l. c. u. früher angegebene Methode zur Hydrierung organ. Verb. mittels PtO_2 u. einer Spur FeCl_2 kann zur Darst. aromat. Alkohole aus Aldehyden vorteilhaft angewandt werden. 0,2 Mol des Aldehyds werden gel. (am besten in 95%ig. A.), mit 0,5 cem einer 0,2-n. FeCl_2 -Lsg. + 0,1725 g PtO_2 -Katalysator versetzt u. bei 3 at unter Schütteln hydriert. Die Hydrierung findet nach Unterss. der Vff. auch in anderen Lösungsm. statt (Aceton, Eg., $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, PAe., Ä., Pyridin u. Bzl.), die Rk. verläuft jedoch langsamer u. nimmt z. B. bei $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ in der oben genannten Reihenfolge der Lösungsm. ab. Während der Hydrierung muß die $[\text{H}^+]$ sehr niedrig gehalten werden, da schon geringe Säuremengen die B. von Acetalen verursachen; auch die Anwesenheit von Alkalien ist auszuschließen, da sie mit FeCl_2 reagieren unter B. von $\text{Fe}(\text{OH})_2$, das sich auf der Oberfläche des Katalysators niederschlägt. In absol. A. geht bei Hydrierung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ die Rk. leicht weiter bis zur B. von Toluol. Bei einzelnen Aldehyden kann die Zugabe von Alkali jedoch auch vorteilhaft wirken; z. B. wird bei Hydrierung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ in CH_3OH die Acetalbildung verhindert, in A. bleibt die Acetalbildung auch bei Abwesenheit von Alkali aus. Bei Hydrierung aliph. Aldehyde (auch in A.) ist die Zugabe von Alkali stets vorteilhaft; sie ist es auch bei der Darst. von Phenolalkoholen, die durch eine Spur Säure, die mit FeCl_2 stets hineinkommt, polymerisiert werden. — Nach der genannten Methode wurden aus den entsprechenden Aldehyden folgende Alkohole (Einzelheiten vgl. Original) dargestellt; *Saligenin*, aus Bzl. F. 84,5—85° (92% Ausbeute). — *Vanillylalkohol*, aus Bzl. F. 113—114° (94%). — *Anisylalkohol*, Kp_s 127 bis 130° (92%). — *Piperonylalkohol*, aus A. + PAe. F. 52—53°. — Auch Halogenderiv. der Aldehyde lassen sich ohne Schwierigkeiten hydrieren. Dargestellt wurden: *p*-Chlorbenzylalkohol, aus Bzl. + Eg. F. 71—72,5°. — *p*-Brombenzylalkohol, aus Ä. + PAe. F. 76—76,5°. — *o*-Chlorbenzylalkohol, F. 64—65°. — Von aliph. Alkoholen wurden bereitet: *Heptylalkohol*. — *Butandiol-1,3*, Kp_s 103—104°, und *Butylalkohol*. Die Zucker lassen sich nach dieser Methode nur sehr langsam zu Alkoholen reduzieren. Resorcinaldehyd u. *p*'-Dimethylaminobenzaldehyd wurden reduziert, die entsprechenden Alkohole konnten jedoch nicht in unverändertem Zustande isoliert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1675—83. Urbana [Ill.], Univ.)

HABERLAND.

R. L. Shriner und **Roger Adams**, *Die Darstellung von Palladiumoxydul und seine Anwendung als Katalysator bei der Reduktion organischer Verbindungen*. VI. (V. vgl. vorst. Ref.) Die günstige Wrkg. von PtO_2 bei der katalyt. Hydrierung veranlaßte Vff., die Wrkg. von PdO , dargestellt nach:



zu untersuchen. Es wurden zunächst verschiedene Aldehyde $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, *Salicyl*-, *Anisaldehyd*, *Vanillin*, *Piperonal* (je 0,2 Mol in 150 cem 95%ig. A. + 0,23 g Kata-

lyator), mit PdO allein, dann mit PdO + 0,0001 Mol FeCl₂ hydriert. Es ergab sich, daß eine vollständige Red. der Aldehyde zu den Alkoholen schon rasch mit PdO eintritt. In Ggw. von FeCl₂ wurde nur bei den Aldehyden, die eine OH-Gruppe enthalten, beschleunigte Hydrierung erzielt, während bei den übrigen Aldehyden eine gegenüber reinem PdO längere Zeit dazu gebraucht wurde. Zur Darst. rein weißer Endprodd. aus Salicylaldehyd u. Vanillin ist die Zugabe von FeCl₂ jedoch nicht zu empfehlen, da FeCl₂ während der Isolierung des Alkohols oxydiert wird u. Verfärbungen veranlaßt. Die angegebene FeCl₂-Menge ist die günstigste, bei Zugabe von mehr FeCl₂ wird die Hydrierungsgeschwindigkeit stark herabgesetzt. Von der Red. bei Ggw. von PtO₂ unterscheidet sich die mittels PdO auch insofern, als die Hydrierung in diesem Falle leicht bis zum KW-stoff geht. Die B. des Alkohols aus dem Aldehyd geht jedoch ziemlich rasch vonstatten, während die Überführung des Alkohols in den KW-stoff längere Zeit erfordert; die Rk. kann also leicht nach Verbrauch der erforderlichen Menge H₂ angehalten werden. Die Geschwindigkeit der Rk. nimmt sowohl bei PdO als auch bei PtO₂ mit Zunahme des Katalysators zu; beide Katalysatoren erzeugen dieselbe Wrkg. Vergleichende Unterss. über die Aktivierung des Katalysators hatten folgende Ergebnisse: werden 0,1 Mol C₆H₅CHO zu C₆H₅CH₂OH reduziert, dann wiederholt 0,1 Mol Aldehyd zugegeben, die stets wieder vollständig reduziert werden, u. wird der gleiche Vers. wiederholt, indem vor erneuter Zugabe die den Katalysator enthaltende Lsg. jedesmal 10 Min. lang mit O₂ geschüttelt wird, so ergibt sich, daß durch letztere Behandlung die Dauer der Hydrierung um die Hälfte verkürzt wird. Das Gegenteil tritt jedoch ein, wenn *Maleinsäure* analog nach beiden letztgenannten Verf. hydriert werden soll; hier dauert die Hydrierung mit dem reaktivierten Katalysator fast noch einmal so lange; die gleiche Wrkg. wird mit PtO₂ erzielt. Diese Verss. zeigen, daß die Hydrierungsgeschwindigkeit einer Verb. nicht nur von der Art des Katalysators oder der Ggw. von O₂ abhängig ist, sondern daß auch die zu hydrierende Substanz selbst ausschlaggebend ist. — Vf. haben auch versucht, durch Schmelzen von Iridiumchlorid mit NaNO₃ Ir₂O₃ zu erhalten, um seine katalyt. Eigenschaften zu untersuchen. Das dargestellte Ir₂O₃ (blauschwarzes Pulver) war jedoch untrennbar mit Alkali verunreinigt; weder diese Verb. noch Ir selbst zeigen katalyt. Eigenschaften bei der Hydrierung von Aldehyden.

Darst. des PdO-Katalysators: 50 g reinstes NaNO₃ u. eine PdCl₂-Lsg. (= 2 g Pd) werden bei 350—370° geschmolzen, bis keine Stickoxyde mehr entweichen. Danach wird 5 Min. lang auf 575—600° erhitzt. Nach Abkühlen wird in 200 cem W. gel. u. PdO abfiltriert; der Nd. wird mit 1% ig. NaNO₃-Lsg. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. 600° sind, wie besondere Verss. gezeigt haben, für die B. eines guten Katalysators die günstigste Temp. Das nach der Schmelze erhaltene Filtrat muß klar u. farblos sein. Opalesciert es gelblich-orange, so ist kolloidales PdO darin enthalten; hieraus kann Pd durch Eindampfen erhalten werden oder durch Alkalisieren mit Na₂CO₃, Zugeben von CH₂O u. Erhitzen. — Das so dargestellte PdO ist ein schwarzes, krystallin. Pulver, unl. in Säuren, wl. in Königswasser, ll. in HBr-Lsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1683—93. Urbana [Ill.], Univ.)

HABERLAND.

W. P. Jorissen und P. A. A. van der Beek, *Über Verbindungen von Piperonal und Essigsäureanhydrid*. Im Anschluß an eine kürzliche Mitteilung von JORISSEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 857; C. 1924. I. 640) erhob sich die Frage, ob eine Verb. von 2 Mol. Benzaldehyd u. 1 Mol. Acetanhydrid existiert. Um dieselbe mittels der Schmelzkurve zu entscheiden, wurde das höher schm. Piperonal gewählt. — Zuvor wurde die O-Abscheidung eines Gemisches von Piperonal u. Acetanhydrid (Überschuß) mit u. ohne Sand unter Berücksichtigung der dabei gebildeten CO, untersucht. — Die Schmelzkurve der beiden Komponenten ohne Katalysator weist

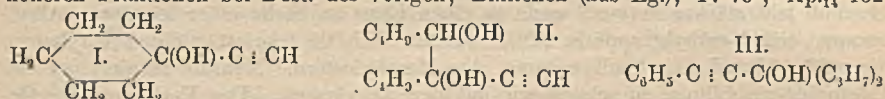
kation der Anthranilsäure wurde die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß die Aminogruppen im Komplex noch bas. Eigenschaften zeigen. — Salze der *o*-Nitrobenzoesäure: $Fe_3(C_6H_4 \cdot COO \cdot NO_2)_3 \cdot (OH)$ (I), aus der wss. Lsg. von Na-*o*-nitrobenzoat mit $FeCl_3$ -Lsg. gefällt. Fleischrotes Pulver. — $Fe_3(C_6H_4 \cdot COO \cdot NO_2)_6 \cdot (OH)_3$ (II), durch Übergießen der ersten Verb. mit A. nach einstündigem Stehen, fleischroter in A. unl. Körper. — $Fe_3(C_6H_4 \cdot COO \cdot NO_2)_3 \cdot (OH)_2 \cdot Cl$ (III), durch Lösen von II in einer Mischung von A. u. 6% HCl unter gelindem Erwärmen, rotbraunes krystallines Pulver (Tafeln) — $Fe_3(C_6H_4 \cdot COO \cdot NO_2)_6 \cdot (OH)_2 \cdot NO_3 + 3H_2O$ (IV), durch Lösen von II in einer Mischung von A. u. 12% HNO₃, rotbraune Säulen. — $Fe_3(C_6H_4 \cdot COO \cdot NO_2)_7 \cdot (OH) \cdot (ClO_4) + H_2O$ (V), durch Lösen von II in einer Mischung von A. u. 40% HClO₄; nach mehreren Tagen krystallisieren rotbraune Täfelchen. — Salze der *m*-Nitrobenzoesäure: Darst., Eigenschaften u. Zus. der Salze sind dieselben wie in der *o*-Reihe. — Salze der *m*-Dinitrobenzoesäure: $Fe_3[C_6H_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot COO]_3 \cdot (OH)$ (VI), fleischrotes Pulver. — Salz der *m*-Brombenzoesäure: $Fe_3[C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Br \cdot COO]_3 \cdot (OH)$ (VII), fleischrotes Pulver. — Salze der Anthranilsäure: $Fe_3(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COO)_{15} \cdot (OH)_3$ (VIII), schmutzbraunviolette, feines Pulver — $Fe_3 \cdot (C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COO)_6 \cdot (OH)_3$ (IX), durch Behandeln von VIII mit A., unl. Körper von schmutzbraunvioletter Farbe. Aus der Lsg. krystallisiert beim Verdunstenlassen an der Luft ein schwarzes Pulver: $Fe_3(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COO)_7 \cdot (OH)_2 + H_2O$ (X). — $Fe_3(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COO)_7 \cdot (OH) \cdot (ClO_4) + H_2O$ (XI), durch Lösen von VIII in A. u. 20% HClO₄, schwarzes Pulver. — $Fe_3(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COO)_7 \cdot (OH) \cdot (NO_3) + H_2O$ (XII), durch Lösen von VIII in A. u. 12% HNO₃, schwarzes Pulver. — $Fe_3(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COO)_8 \cdot (OH)_2 \cdot Cl + HCl$ (XIII), $Fe_3(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COO)_7 \cdot (OH) \cdot Cl + HCl$ (XIV), $Fe_3(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COO)_7 \cdot (OH) \cdot Cl + 3HCl$ (XV), $Fe_3(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COO)_6 \cdot (OH)_2 \cdot [FeCl_4] + 6HCl$ (XVI), durch Mischen einer Lsg. von Anthranilsäure in A. mit einer Lsg. von $FeCl_3$ in A., je nach dem Verhältnis der angewandten Mengen u. Verdunstenlassen, schwarze Pulver. — Aus einem Gemisch der alkoh. Lsgg. von Anthranilsäure u. $Fe(NO_3)_3$ krystallisieren schwarzviolette Tafeln: $Fe_3(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COO)_7 \cdot (OH) \cdot (NO_3) + 3HNO_3$ (XVII). — Durch Übergießen von XIII mit eiskaltem W. u. Stehenlassen erhält man: $Fe_3(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COO) \cdot (OH)_2 \cdot Cl + 3H_2O$ (XVIII), als grauviolettes, krystallines Pulver. — Salz der Acetylsalicylsäure: $Fe_3(C_6H_4 \cdot OCO \cdot CH_3 \cdot COO) \cdot (OH)_2$ (XIX), aus den wss. Lsgg. von Na-Äthylsalicylat u. $FeCl_3$, dunkelfleischrotes Pulver. — Bei den Salzen der Anthranilsäure ist besonders bemerkenswert die Fähigkeit der NH₂-Gruppen, im Komplex mit anorgan. Säuren Bindungen einzugehen, wie zahlreiche dargestellte Salze beweisen. Das mehrkernige Ferrikation wird von der Anthranilsäure so bevorzugt gebildet, daß sich die entsprechenden Salze sogar direkt aus der Säure u. $FeCl_3$ in alkoh.-wss. Lsg. bilden. Schließlich besprechen Vf. noch die Möglichkeiten der räumlichen Anordnung mit besonderer Prüfung der Frage, wie viele Reste der Säuren dem Kation zuzurechnen sind, wobei besonders die Ansichten REIHLENS (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 114. 65; C. 1921. I. 550) über die koordinativen Verhältnisse beim Fe-Atom Berücksichtigung finden. (Arch. der Pharm. 262. 163—82. Würzburg, Univ.)

HORST.

James B. Conant und Ernest L. Jackson, *Die Addition von Methylhypobromit an einige Äthylenderivate*. Wird durch eine Lsg. von Zimtsäure in 85%ig. CH₃OH ein mit Br-Dämpfen gesätt. Luftstrom geleitet, so entsteht ein bald erstarrendes Öl, aus dem mit PAe. eine an Bromstyrol erinnernde ölige M. extrahiert werden kann. Der Rückstand ist ein Gemisch von Dibromzimtsäure u. β -Methoxy- α -bromphenylpropionsäure, C₁₀H₁₁O₃Br; die Trennung beider Säuren gelingt durch Kochen mit Na₂CO₃, wodurch die Dibromzimtsäure in Bromstyrol übergeführt wird, das der Reaktionslg. durch Ä. entzogen werden kann. Die Methoxysäure hat F. 182 bis 183°. Die Verb. ist ident. mit der aus Zimtsäure + Hg-Acetat u. nachfolgende

Bromierung zu erhaltenden. — Wird eine wss.-methylalkoh. Lsg. von Benzalacetophenon analog mit Br-Dämpfen behandelt (bei 0—5°), so entsteht neben dem Dibromid α -Brom- β -methoxy- β -phenylpropionphenon, aus CH_3OH F. 74—76°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 1727—30. Cambridge [Mass.], HARVARD UNIV.) HABERLAND.

R. Locquin und W. Sung, *Ergänzende Mitteilung über die Darstellung der Dialkyläthylcarbinole*. (Vgl. Rev. gén. des Sciences pures et appl. **35**, 170; C. 1924. II. 169.) Vff. geben eine genaue Beschreibung einer für alle Fälle verwendbaren Technik des Verf., das auf Darst. eines Na-Deriv. aus dem Ausgangsketon mittels NaNH_2 in Ä., Einw. von Acetylen auf jenes u. Ansäuern beruht. Im Anschluß hieran werden einige bisher von Vff. nicht erwähnte Verbb. beschrieben. *Diäthyläthylcarbinol*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} : \text{CH}$ (vgl. Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co., D. R. P. 285770; C. 1915. II. 509), Kp. 135—137°, swl. in W. *Allophansäureester*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$, Nadeln (aus absol. A. + Petroleum, F. 130—131°. — γ -Tetraäthylacetylen glykol, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} : \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus den höheren Fraktionen bei Dest. des vorigen, Blättchen (aus Lg.), F. 76°, Kp.₁₄ 132



bis 135°; bei Erhitzen mit $\frac{1}{10}$ Gewicht KOH auf 130—150° völlig in C_2H_2 u. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ gespalten. — *Cyclohexanolacetylen* (I.) (vgl. Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co., D. R. P. 289800; C. 1916. I. 317), F. 22°, Kp.₁₅ 73—75°, unl. in W. *Allophansäureester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$, schwierig erhältlich, Nadeln (aus absol. A.), F. 197°, unl. in absol. Ä. — *Isovaleroïnacetylen*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (II.), neben Isovaleroïn bei Einw. von Acetylen auf das Prod. aus Isovaleroïn säureäthylester u. Na. Fraktion vom Kp.₁₃ 130—132° lieferte bei Krystallisation aus P.Ae. 3 Fraktionen von F. 101—102°, 96° u. 92°, von denen die beiden ersten für obige Formel stimmende Werte gaben; die dritte nicht analysiert. — *Phenylacetylen dipropylcarbinol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$ (III.), aus Phenylacetylen u. dem Na-Deriv. des Butyrans, Kp.₁₀ 153—158°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**, 597—604.) SPIEGEL.

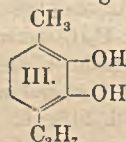
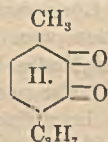
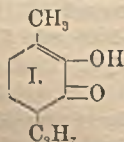
R. Locquin und W. Sung, *Über das Methylpropyläthylcarbinol und seine Derivate*. *Methylpropyläthylcarbinol*, $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} : \text{CH}$, aus Methylpropylketon nach dem allgemeinen Verf. (vgl. vorst. Ref.) erhältlich, Kp. 137°. *Allophansäureester*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$, Krystalle (aus absol. A.), F. 133°. — In den höher ed. Fraktionen von Darst. des vorigen wurden gefunden: I. *Verb. C₁₀H₁₈O*, Kp.₁₀ ca. 83°, mit allen Eigenschaften eines Äthylenketons, wohl ident. mit der von DESCUDÉ (Ann. de Chimie [7.] **29**, 495; C. 1903. II. 656) beschriebenen vom Kp. 196—200°. II. *Dimethyldipropylacetylen glykol*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} : \text{C}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)$, F. ca. 60°, Kp.₁₀ ca. 133°, sl. in organ. Lösungsm., bei Erhitzen mit KOH in C_2H_2 u. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ zerlegt. III. Fraktion vom Kp.₁₂₇₍₇₎ 145—150° mit 79% C u. 13,5% H, nicht einheitlich. — *3-Methylhexanol-3-on-2*, $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, aus obigem Carbinol mit saurem Hg-Sulfat nach dem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **176**, 516; C. 1923. III. 660) beschriebenen Verf. oder einem hier näher beschriebenen vereinfachten, fl., Kp. 166—168°, zl. in W. *Semicarbazon*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, F. 163—164°. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] **35**, 604—6. Lyon, Fac. des Sciences.) SPIEGEL.

B. Dasannacharya, *Untersuchungen über Alkohololyse. Geschwindigkeitskonstanten bei der Alkohololyse von Estern α, β -ungesättigter Säuren und ihrer entsprechenden gesättigten Analoga*. (Vgl. DASANNACHARYA u. SUDBOROUGH, Journ. of the Indian Inst. of Science **4**, 181 [1921].) In Ggw. von überschüssigem CH_3OH bzw. A. + HCl-Gas wurden bei 30° folgende Rkk. untersucht: 1. *Buttersäurementhylester* + $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} \rightarrow$ Menthol + *Buttersäuremethylester*; 2. *Crotonsäurementhylester* + $\text{CH}_3 \cdot$

OH \rightarrow Menthol + Crotonsäuremethylester; 3. *Hydrozimsäurementhylester* + CH_3OH \rightarrow Menthol + Hydrozimsäuremethylester; 4. *Zimsäurementhylester* + CH_3OH \rightarrow Menthol + Zimsäuremethylester; 5. *Buttersäurementhylester* + Menthol \rightarrow Buttersäurementhylester + CH_3OH ; 6. *Crotonsäurementhylester* + Menthol \rightarrow Crotonsäurementhylester + CH_3OH ; 7. *Buttersäureäthylester* + Menthol \rightarrow Buttersäurementhylester + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Aus den im Original tabellar. zusammengestellten Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Geschwindigkeit der Alkoholyse (k) wird durch eine α - β olefin. Bindung in der Säuregruppe des Esters stark herabgesetzt. Aus allen untersuchten Rkk. ergibt sich für k der Durchschnittswert 14,2. Die k -Werte sind bei den Menthylestern oder bei Ggw. von Menthol (z. B. Rkk. 5-7) unter dem Durchschnitt, während k aus Rkk., wie z. B. Buttersäuremethylester + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ oder Hydrozimsäuremethylester + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, darüber liegt. Die Verzögerung der Alkoholyse ist bei den Alkylestern größer, wenn in ihnen die β - CH_3 -Gruppe durch C_6H_5 ersetzt wird (1,35-mal so groß); bei den Menthylestern macht sich dieser Einfluß nicht so bemerkbar. Der verzögernde Einfluß tritt stärker hervor, wenn in einen Ester an Stelle einer leichteren Alkylgruppe eine Menthylgruppe in COOH eintritt. CH_3OH reagiert mit den Äthylestern ungefähr 13-mal so schnell wie mit den Menthylestern. Menthol reagiert mit den Methylestern 1,6-mal so schnell wie mit den Äthylestern. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Alkoholyse zu der der umgekehrten Rk. hängt nur ab von den Gruppen, die ausgetauscht werden, nicht aber von der reagierenden Säure; so ist z. B. $k(1) : k(5) = 65,7$ u. $k(2) : k(6) = 58,0$, dagegen $k(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{OH}) : k(\text{C}_6\text{H}_7\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 4,6$ u. $k(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{OH}) : k(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 4,4$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1627-40. Journ. of Indian Inst. of Science 7. 1-28. Bangalore u. München.) HAB.

Y. Murayama, K. Abe und S. Yamagishi, *Über die Darstellung des Borneols aus Terpeninöl*. II. (I. vgl. MURAYAMA u. ABE, Journ. Pharm. Soc. Japan 1923. Nr. 498. 46; C. 1924. I. 2876.) Vf. haben die B. von *Borneol* aus Terpeninöl u. wasserfreier Oxalsäure in Ggw. verschiedener Katalysatoren untersucht. Als Verdünnungsmittel diente CCl_4 . Folgende Ausbeuten in % wurden im Mittel erzielt: Mit AlCl_3 22,3, SnCl_4 23, ZnCl_2 11,5; FeCl_3 25, japan. Fullererde 11, Holzkohle 6,6. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1924. Nr. 507. 3-4. Tokio, Department of Home Affairs.) LINDENBAUM.

K. v. Auwers, *Zur Konstitution des Diosphenols*. Wie WALLACH (LIEBIGS Ann. 437. 148; C. 1924. I. 1774) kürzlich festgestellt hat, kommt dem *Bucco-campher* die Konst. I. zu, während die Formen II. u. III. zwar als Zwischenprodd. bei gewissen Umsetzungen angenommen werden müssen, aber wahrscheinlich beide nicht dauernd existenzfähig sind. Vf. findet auf spektrochem. Wege Formel I.

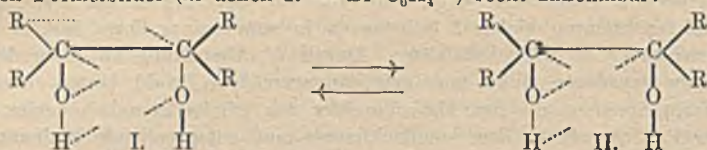


bestätigt. Ob im Schmelzfluß auch kleine Mengen von II. oder III. beigemischt sind, läßt sich nicht entscheiden. — *Diosphenol*. $D_{99,8}^{20}$ 0,9519, $n_{\text{H}_0}^{99,8} = 1,46473$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,86$, für $\beta - \alpha = +57\%$. — *Methyläther*. Kp_{-750} 240-242°. Kp_{-10} 118-119°. D_{20}^{20} 0,938. $n_{\text{H}_0}^{20} = 1,4852$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,42$, für $\gamma - \alpha = +40\%$. — *Äthyläther*. Kp_{-750} 242-246°. Kp_{-10} 123-125°. D_{20}^{20} 0,977. $n_{\text{H}_0}^{20} = 1,4852$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,41$, für $\gamma - \alpha = +41\%$. — *Acetat*. Kp_{-13} 140-142°. D_{20}^{20} 1,036. $n_{\text{H}_0}^{20} = 1,4814$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,50$, für $\gamma - \alpha = +27\%$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1106-8. Marburg, Univ.) POSNER.

C. Harries und Werner Nagel, *Zur Aufklärung der Harznatur des Schellacks. Versuch einer Partialsynthese.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. 33. 247; C. 1924. I. 1370). Aus dem Reinharz konnten bisher 2 Substanzen in sehr reiner Form isoliert werden: die *Aleuritinsäure* u. die *Schellolsäure*. Durch W.-Abspaltung zwischen den Molekülen dieser Oxy Säuren mußte man erfahrungsgemäß zu Prodd. lakton- oder laktidartiger Natur kommen, die dem Harzcharakter des Schellacks nahekommen. Diesem Vers. der Partialsynthese des Schellackharzes muß entsprechende Bedeutung auch für die Synthese anderer Harze zukommen. Da bei den Harzen die Präzisierung der zu vergleichenden Stoffe nicht derartig genau sein kann wie bei kristalloidechem. Verbb., kann eine Übereinstimmung der Eigenschaften der synthet. Prodd. mit den durch Spaltung aus Naturharz dargestellten nur in sehr weiten Grenzen in Frage kommen. Das Reinharz des Schellacks ist nun durch Löslichkeitseigenschaften ausgezeichnet, bei dem die sonst sehr störenden akzessor. Bestandteile (15%) ausgeschaltet sind. Das charakterist. Verh. des Reinharzes besteht einerseits in seiner Fähigkeit, durch KOH bei gewöhnlicher Temp. unter B. des K-Salzes der Aleuritinsäure hydrolysiert zu werden, andererseits in dem Verh. beim Erhitzen, wodurch Prodd. von verschieden charakterist. Löslichkeit erhalten werden. Die synthet. Verss. wurden mit reiner Aleuritinsäure u. Schellolsäure ausgeführt, indem die Säuren zusammengeschmolzen wurden. Die Verkettung, die zu lösen weder durch Extraktion noch auf dem Umweg über die Salze möglich war, mußte als laktidartig angenommen werden, da KOH auf das erhaltene harzartige Prod. hydrolyt. wirkte. Erhitzt man nur soweit, bis die Wasserdampfentw. anfängt lebhaft zu werden, u. hält die Temp. auf dieser Höhe, bis die Schmelze homogen ist, so gelangt man zu einem Prod., das einen tiefen F. hat, in verschiedenen charakterist. Solventien ll., peptisierbar u. durch KOH leicht hydrolysierbar ist. Diese Form bezeichnen Vf. als A-Form. Das bei 200° erhaltene, stark aufgeblähte u. unl. Prod., die X-Form, kann gewöhnlich nicht mehr hydrolysiert werden. Der F. liegt höher als derjenige der A-Form. Dieser Übergang ist vermutlich eine Strukturänderung. — Auf Grund der in diesem Sinne ausgeführten Verss. sowohl mit reiner Aleuritinsäure u. reiner Schellolsäure als auch in verschieden molarem Verhältnis u. der Gegenüberstellung der untersuchten Prodd. konnte von der Harznatur des Schellacks ausgesagt werden, daß sie durch einen laktidartigen Zusammenschluß von Oxy Säuren zu erklären ist. Für das Zustandekommen der Harznatur des Reinharzes sind die nicht abtrennbaren Bestandteile nicht erforderlich. Den Eigenschaften der synthet. A- u. X-Form entsprechend liegt das Harz in der A-Form vor u. geht durch Erhitzen in die X-Form über. Laktide je einer einheitlichen Säure liegen vermutlich nicht vor, da diese bei der Aleuritinsäure wachsartig undurchsichtig, bei der Schellolsäure zersetzlich sind. Diese Eigenschaften hat das Reinharz nicht. (Wissensch. Veröffent. d. Siemenskonzerns, 3. [2] 12—18. Siemensstadt.) HORST.

P. J. Montagne, *Über die Einwirkung von Acetylchlorid auf 4,4',4'',4'''-Tetrabrombenzpinakon. Ein Beitrag zum Affinitätsproblem; zugleich XIV. Mitteilung über molekulare Umlagerungen.* (XIII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1479; C. 1918. II. 807.) Bei der Einw. von CH_3COCl auf 4,4',4'',4'''-Tetrabrombenzpinakon finden gleichzeitig 2 Rkk. statt: 1. Umlagerung zu 4,4',4'',4'''-Tetrabrombenzpinakolin unter W.-Abspaltung (Hauptrk.), wobei die Phenylwanderungsregel (l. c.) Anwendung findet. 2. Spaltung in 4,4'-Dibrombenzophenon u. 4,4'-Dibrombenzhydrol (Nebenrk.). Letzteres ist nicht faßbar, da es von CH_3COCl weiter verändert wird. — Die Erscheinung wird durch die Annahme erklärt, daß das Tetrabrombenzpinakon in der CH_3COCl -Lsg. in 2 Molekülartern mit verschiedener Affinitätsverteilung vorliegt. Wenn es ferner als zweifellos gelten darf, daß die Bindung zwischen 2 Atomen um so leichter gesprengt wird, je geringer der Affinitätsbetrag ist, der die beiden Atome bindet, u. je größer die Restaffinitäten an diesen Atomen sind, welche die

Anlagerung des die Rk. bewirkenden Stoffes bedingen, so erscheinen die beiden folgenden Formelbilder (in denen $R = Br \cdot C_6H_4 -$) recht annehmbar:

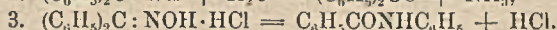
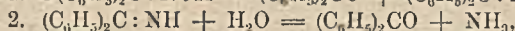
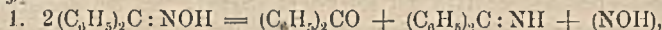


I. erleidet Umlagerung, II. Spaltung. Hinsichtlich der einzelnen Phasen muß auf das Original verwiesen werden. Es sind in diesem Falle die Atome der Verb. selbst, die sich an die Restaffinitäten addieren. — Vf. macht die weitere Annahme, daß die beiden Formen fortwährend ineinander übergehen, so daß eine Art Gleichgewichtsisomerie besteht, u. bezeichnet die Erscheinung als „Affinitätstautomerie“. — Die vielörterte Frage, ob bei der Pinakolinumlagerung zuerst W.-Abspaltung oder Umlagerung stattfindet, ist dahin zu beantworten, daß beide Rk. gleichzeitig verlaufen.

4,4',4'',4'''-Tetrabrombenzpinakon, $C_{26}H_{18}O_2Br_4$. *4,4'*-Dibrombenzophenon wird in absol. A. im Rohr dem Sonnenlicht ausgesetzt, bis die Blättchen verschwunden sind. Große Krystalle mit 1 Mol. Essigester, F. (nach Trocknen bei 100°) $179-180^\circ$. Blaue Färbung mit A. u. einem Stückchen KOH. — Die Verb. gibt, mit wenig CH_3COCl eingeschmolzen, nach einigen Wochen *4,4'*-Dibrombenzophenon. In viel CH_3COCl gel., wurde sie nach 8 Tagen (Zimmertemp.) durch Fällen mit W. und Krystallisieren aus A. unverändert wiedergewonnen. Eine 6 Jahre im Rohr sich selbst überlassene Lsg. ergab *4,4',4'',4'''-Tetrabrombenzpinakolin*, $C_{26}H_{18}OBr_4$. Aus A., dann Essigester, F. 241° . *4,4'*-Dibrombenzophenon war nicht nachzuweisen. Schneller verläuft die Rk., wenn die Lsg. im Rohr 12 Stdn. im sd. Wasserbad erhitzt wird. Aus der alkoh. Mutterlauge vom Pinakolin wird *4,4'*-Dibrombenzophenon erhalten. — Von sd. alkoh. KOH wird das Pinakolin gespalten in *p*-Brombenzoesäure und *4,4',4'''-Tribromtriphenylmethan*. Letzteres aus A., F. $116,5^\circ$ (nicht 112° , wie FISCHER u. HESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 336 [1905], fanden), Kp_{12} 295° . (Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**. 636—42. Leiden, Univ.) LINDENBAUM.

Arthur Lachman, *Die Beckmannsche Umlagerung*. Wird Benzophenonoxim in indifferenten Gasen (Leuchtgas, CO_2) erhitzt ($185-190^\circ$), so entsteht kein Benzimid, sondern ein Gemisch von Benzophenon u. Benzophenonimid. Die Rk. findet nach (1) statt. Die Verb. NOH erscheint jedoch nicht als solche, sondern wird zers. in N_2 , Stickoxyde u. W., letzteres reagiert mit dem Imid nach (2). Wird das Erhitzen des Oxims im Vakuum bei 150° durchgeführt, so wird ebenfalls nur Keton u. Ketonimid gebildet. Die Beobachtung von BECKMANN u. BARK (Journ. f. prakt. Ch. **105**. 327; C. **1923**. III. 851), daß das Oxim bei Ggw. von KCl auf 160° erhitzt Umlagerung zu Benzimid erleidet, während NaCl (auch bei höherer Temp.) ohne Wrkg. ist, konnte Vf. nicht bestätigen. Er hat mit beiden Salzen bei 185° nur B. von Keton u. Ketonimid festgestellt, $C_6H_5CONHC_6H_5$ wurde überhaupt nicht gebildet. Die Angabe von LEHMANN (Ztschr. f. angew. Ch. **36**. 360; C. **1923**. III. 1362), daß das Oxim im HCl-Strom bei $110-120^\circ$ vollständig in das Anilid übergeführt wird, kann Vf. bestätigen. Seine eigenen Verss. zeigen, daß zur Hervorrufung vollständiger Umlagerung nur eine kleine Menge Oximsalz erforderlich ist. So gaben z. B. 10 Mol Oxim + 1 Mol Oximsalz (HCl) beim Erhitzen auf 135° 11 Mol $C_6H_5CONHC_6H_5$. Das Verhältnis Oxim: Oximsalz darf nicht größer sein als 25:1, bei dieser Mischung erhält man noch bei Istd. Erhitzen auf 160° 18 Mol Anilid; bei 100:1 findet nur in geringer Menge Umlagerung statt. Hierzu sind auch höhere Temp. erforderlich; bei ihnen verläuft dann die Rk. nach (1.), u. da das Imid sowohl als auch NH_3 stärker bas. sind als das Oxim, wird die zur Umlagerung

erforderliche HCl von den beiden ersten gebunden, infolgedessen hört die Umlagerung auf. — Aus den Verss. des Vfs. folgt demnach, daß freies Benzophenonoxim die Umlagerung nicht erleidet, wohl aber seine Salze. Die von BECKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 300. [1894]) für die Erscheinung gegebene Erklärung trifft nicht zu. Aber auch die von STIEGLITZ (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1293; C. 1923. I. 71) gegebene Erklärung, daß der Umlagerung des Oximsalzes eine Dehydratation vorausgehen muß, ist nicht zutreffend. Denn das zur Umlagerung erforderliche Dehydratationsmittel (HCl) müßte das W. sofort wieder dem nach STIEGLITZ gebildeten Imidechlorid abgeben, dieses müßte also leichter W. aufnehmen als das dehydratisierende Mittel selbst. Nach Ansicht des Vfs. verläuft die Umlagerung direkt nach (3), die frei gewordene HCl verbindet sich sofort mit freiem Oxim u. wirkt somit katalyt. Dehydratisierende Mittel befördern die Rk. nur insofern, als sie die Hydrolyse des Oximsalzes verhindern. Der Einfluß von W. zeigte sich bei einem Vers. darin, daß beim Erhitzen des Oximsalzes mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts W. nur 67% in Anilid übergeführt würden. — Darst. von *Benzophenonimid*: durch Erhitzen von Benzophenonoxim in O₂-freiem Gas. Nach Abkühlen Dest. im Vakuum, Lösen in Lg. oder Ä., Ausfällen des Iminsalzes durch trocknen HCl; das Chlorhydrat sublimiert rasch bei 250°, in feuchter Luft wird es in (C₆H₅)₂CO u. NH₄Cl verwandelt. Die freie Base spaltet allmählich NH₃ ab unter B. von (C₆H₅)₂CO. Aus dem nach Einleiten von HCl erhaltenen Filtrat der Lg.- oder Ä.-Lsg. erhält man (C₆H₅)₂CO.



(Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1477—83. Berkeley [Cal.], Univ.) HABERLAND.

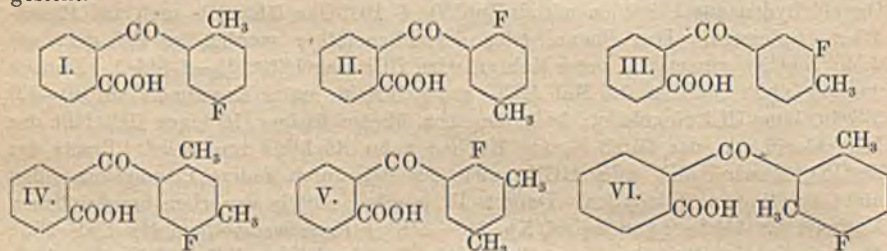
Roger Adams und Edna Montgomery, Vereinfachung der Gattermannschen Synthese aromatischer Aldehyde. II. (I. vgl. ADAMS u. LEVINE, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2373; C. 1924. I. 1186.) Die l. c. angegebene Methode zur Darst. von Oxyaldehyden aus Phenolen mittels Zn(CN)₂ + HCl-Gas läßt sich auch auf Phenoläther ausdehnen. Das Phenol oder der Phenoläther werden in Bzl. gel., mit 2 Mol Zn(CN)₂ versetzt u. unter Rühren wird HCl eingeleitet ($\frac{1}{2}$ —1 Stde.). Danach werden unter Rühren 1,5 Mol AlCl₃ zugegeben u. unter Erwärmen auf 40—45° 3 Stdn. lang HCl eingeleitet; beim Zugeben überschüssiger 10%iger HCl fällt das Imidechlorid aus, das durch $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen unter Rückfluß zers. wird. Ersatz des Zn(CN)₂ durch NaCN oder HCN, sowie des Bzl. durch andere Lösungsm. führt nicht zur B. von Aldehyden. Dargestellt wurden mittels der eben beschriebenen Methode die Aldehyde von Anisol, Kp. 246—248°; *p*-Kresolmethyläther, Kp. 250—252°; Resorcindimethyläther, aus Lg. weiße Nadeln, F. 71°. Diphenyläther, Kp.₂₀ 188—190°; *o*-Kresol, aus h. W. weiße Krystalle, F. 118°; Thymol, weiße Nadeln, F. 133°; β -Naphtholmethyläther, aus Lg. weiße Nadeln, F. 83°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1518—21. Urbana [Ill.], Univ.) HABERLAND.

E. Boedtker und O. Rambech, Untersuchungen über einige Derivate des Tetra- und des Dekahydronaphthalins. Bei Verss. in 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin nach der Friedel-Craftschen Methode Alkyle einzuführen, fanden Vff. in Übereinstimmung mit SCHROETER (D. P. 333158 [Tetralin-Gesellschaft m. b. H.]; C. 1921. II. 739), daß jenes selbst mit AlCl₃ unter B. von Oktohydroanthracen u. Oktohydrophenanthren neben C₆H₆ reagiert. Das erste wird leicht von rauchender Salpetersäure angegriffen u. liefert dabei ein Tetranitrodioxyanthrachinon, C₁₁H₆O₁₂N₄, gelbe Krystalle, bei 300° nicht geschm., l. in Bzl., swl. in A., wahrscheinlich ident. mit der von ROEMER u. SCHWARZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 1045) erhaltenen Verb. Die Rk., die zur B. der oktohydrierten KW-stoffe führt, ist umkehrbar. Trotz der durch sie erwachsenden Schwierigkeiten gelang Darst. von Monoalkylsubstitutions-

prodd., in denen das Alkyl in β -Stellung anzunehmen ist, zwar nicht mit CH_3 , aber mit höheren Alkylen. Mit *Dekahydronaphthalin* reagiert AlCl_3 erst bei dessen Kp. unter B. eines komplizierten Gemisches von Isomeren.

β -Äthyltetrahydronaphthalin, $\text{C}_{10}\text{H}_{11} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Kp. 244° (korr.), Kp.₁₂ 119–120°, D.₄¹⁷ 0,9632, $n_D^{10} = 1,5414$. — β -Isopropyltetrahydronaphthalin, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$, Kp. 255–256° (korr.), Kp.₇ 127°, D.₄¹⁶ 0,9518, $n_D^{10} = 1,5352$. — α -tert.-Butyltetrahydronaphthalin, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$, Kp. 265,5–266,5°, Kp.₇ 138°, D.₄¹⁵ 0,9463, $n_D^{15} = 1,5348$. — β -tert.-Amyltetrahydronaphthalin, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$, etwas zähe Fl., Kp. ca. 280° (teilweise Zers.), Kp.₁₂ 149,2 bis 150° (eine etwas niedriger sd. Fraktion enthält vielleicht α -Verb.), D.₄¹⁷ 0,9478, $n_D^{17} = 1,5332$. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 35. 631–38. Christiania, Univ.) Sp.

Frederick C. Hahn und E. Emmet Reid, *Fluor, Jod und Schwefel enthaltende Orthobenzoylbenzoesäuren*. Durch Kondensation von $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ mit Phthal säureanhydrid in Ggw. von AlCl_3 entsteht *p*-Fluorbenzoyl-*o*-benzoesäure (vgl. D.R.P. 75288). Der Nachweis der 4-Stellung des F kann dadurch erbracht werden, daß die Säure mit sd. konz. NaOH übergeht in *p*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure. Mit *p*-Fluor toluol + Phthalanhydrid entstehen die Säuren I. u. II. Da die CH_3 -Gruppe einen stärker orientierenden Einfluß hat als F, hat die isolierte Verb. wahrscheinlich Konst. I. Sowohl das Gemisch, als auch I. allein lassen sich zu demselben Anthrachinonderiv. kondensieren. Mit *o*-Fluortoluol sind 4 Fluorbenzoylbenzoesäuren denkbar; der hauptsächlich gebildeten Verb. geben Vff. die Konst. einer *p'*-Methyl-*m'*-fluorbenzoyl-*o*-benzoesäure (III.) mit Rücksicht darauf, daß bei der Kondensation zum Anthrachinonderiv. die CH_3 -Gruppe abgespalten u. ein β -Fluoranthrachinon gebildet wird. Aus 4-Fluor-*m*-xylol + Phthalanhydrid können die Isomeren IV. bis VI. entstehen; das nicht krystallisierende Rohprod. kondensierte sich zum Teil zu 2,3-Dimethyl-4-fluoranthrachinon entstanden aus IV., während die Säure, die kein Anthrachinonderiv. bildete, Konst. VI. haben muß. — Anschließend wurden die im experimentellen Teil erwähnten J- u. S-haltigen Benzoylbenzoesäuren dargestellt.



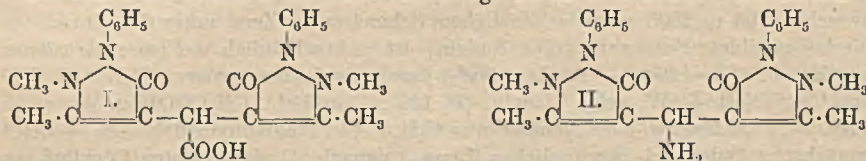
Versuche. Fluorbenzoylbenzoesäuren: alle weiß; durch schnelles Fällen aus Lsgg. der Salze mit Säuren anfangs viscoso M. *p'*-Fluorbenzoyl-*o*-benzoesäure, F. 137–137,5°, krystallisiert aus Bzl. mit 1 Mol. C_6H_6 ; geht mit sd. 50%ig. NaOH über in *p'*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure, aus h. W. F. 213°. — 2-Methyl-4-fluorbenzoylbenzoesäure (I.) (soll wohl heißen 5-fluor?), F. 150°. — 4-Methyl-3-fluorbenzoesäure (II.). F. 153,5–154°. Alle genannten F-Säuren sind l. in Bzl., A. u. Eg., unl. in W. Durch Erhitzen mit rauchender H_2SO_4 auf 100–150° entstehen Anthrachinonderiv., die alle hellgelb gefärbt sind: β -Fluoranthrachinon, F. 203–204°. — 1-Methyl-4-fluoranthrachinon, F. 155–156°. — 2-Methyl-3-fluoranthrachinon, F. 172°. — 1,3-Dimethyl-4-fluoranthrachinon, F. 178°. — *p'*-Fluorbenzoyl-*o*-benzoesäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{F}$, aus erstgenannter Säure durch Red. nach dem Verf. von SCHOLL, POTTSCHWAUSCHIEGG u. LENKER (Monatshefte f. Chemie 32. 692; C. 1911. II. 1727); aus A., danach aus Bzl. F. 148–149°. — *o'*-Carboxyfluorbenzoyl-*o*-benzoesäure, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_5\text{F}$, aus alkal. Lsg. von III. + KMnO_4 , aus A. oder CH_3COOH Sintern bei 175°, F. 183

bis 184°. — *2-Fluor-3-carboxyanthrachinon*, $C_{15}H_7O_4F$, aus 2-Fluor-3-methylanthrachinon + 70%ig. HNO_3 bei 200—210°; aus CH_3COOH gelbe Krystalle, F. 183 bis 185°; geht beim Erhitzen über in das vorher genannte β -Fluoranthrachinon. — *1-Fluor-4-carboxyanthrachinon*, $C_{15}H_7O_4F$, ohne scharfen F., sintert allmählich zwischen 200 u. 250°, unter schließlichem Schmelzen u. Zers. unter CO_2 -Entw. Das hierbei gebildete Sublimat, gelbe Nadeln, ist wahrscheinlich α -Fluoranthrachinon, aus Eg. F. 128—129°. — *2,6-Dimethyl-3-fluorbenzoyl-o-benzoesäure*, $C_{16}H_{18}O_3F$ (VI.), aus CH_3COOH + W. gelbe Nadeln, F. 126°, l. in Bzl., CH_3COOH u. A., wl. in PAc. — *p'-Jodbenzoyl-o-benzoesäure* aus C_6H_5J + Phthalanhydrid in CS_2 + $AlCl_3$ zunächst 4 Stdn. bei gewöhnlicher Temp., danach 11 Stdn. unter Rückfluß |gekocht; nach Entfernen von CS_2 Rückstand 3 Stdn. auf 80—85° erhitzt; nach Zers. mit Wasserdampf dest. Aus dem Kolbenrückstand die Säure mit Alkali extrahiert; aus CH_3COOH F. 200°. — *p'-Jodchloridbenzoyl-o-benzoesäure*, $C_{11}H_6O_3JCl_2$, aus dem Rohprod. der vorigen in Chlf. + Cl_2 ; gibt beim Erhitzen unter Schmelzen Cl_2 ab ohne zu explodieren. Mit wss. Chlf. + $Na_2S_2O_3$ entsteht vorige. — β -*Jodanthrachinon*, aus CH_3COOH F. 175°. — *p'-Jodosobenzoyl-o-benzoesäure* aus der Jodchloridsäure durch Stehen in NaOH; F. 179—180°; beim Erhitzen über 250° wird O_2 abgegeben. — *Methyläther der p'-Mercaptobenzoyl-o-benzoesäure*, $C_{15}H_{12}O_3S$, aus Phenylmethylsulfid + Phthalanhydrid + $AlCl_3$ bei 80°; aus Bzl. weiße Nadeln, F. 154°. — *p'-Methylsulfonylbenzoyl-o-benzoesäure*, $C_{15}H_{12}O_6S$, aus vorigem in Eg. + CrO_3 ; aus Eg. F. 221°. — β -*Methylsulfon des Anthrachinons* aus voriger + rauchender H_2SO_4 bei 160°; aus Bzl. F. 230°.

Nachstehend genannte Säureester wurden dargestellt: *Ester der p'-Fluorbenzoyl-o-benzoesäure*: Methyl, F. 93,5°; Äthyl, F. 80,5°; Propyl, ölig, Kp.₈ 200°; Butyl, ölig, Kp.₈ 225°. — *Ester der p'-Chlorbenzoyl-o-benzoesäure*: Methyl, F. 110°; Äthyl, F. 88°; Propyl, F. 45°; Butyl, ölig. — *p'-Brombenzoyl-o-benzoesäuremethylester*, F. 104°; Äthyl, F. 83,5°; Propyl, F. 51°; Butyl, ölig. — *Ester der p'-Jodbenzoyl-o-benzoesäure*: Methyl, F. 104—104,5°; Äthyl, F. 81,5—82°; Propyl, F. 52°; Butyl, ölig. — *Ester der m'-Nitrobenzoyl-o-benzoesäure*: Methyl, F. 100°; Äthyl, F. 84°. — *2-Methyl-4-fluorbenzoyl-o-benzoesäuremethylester*, F. 79,5—80°; Äthylester, ölig. — *Methylester der 4-Methyl-3-fluorbenzoyl-o-benzoesäure*, F. 108°; Äthylester, F. 74°. — In einem Anhang wird schließlich noch eine Methode zur Best. von F in organ. Verbb. durch Aufschließen mittels Na_2O_2 + Stärke u. Überführung in CaF_2 gegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1645—53. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) HABERLAND.

C. Mannich und **M. Baurth**, *Über Glyoxylsäure und ihr Kondensationsprodukt mit Antipyrin*. Vf. versuchten durch Verwendung von *Glyoxylsäure* anstatt Formaldehyd die bei letzterem so erfolgreich durchgeführten Kondensationen mit Aminen auch auf diese als Carbonsäure dieses Aldehyds aufzufassende Säure zu übertragen, um dadurch einen neuen synthet. Weg zu α -Aminosäuren eröffnen zu können. Bei Ersatz des Formaldehyds in der Rk. zwischen *Antipyrin*, salzsaurem Dimethylamin u. Formaldehyd, die bequem zu Homopyramidon geführt hatte (vgl. MANNICH u. KATHER, Arch. der Pharm. 257. 18; C. 1919. I. 735), durch *Glyoxylsäure* versagte diese Kondensation, die zu der α -Aminosäure, $[C_{11}H_{11}ON_2] \cdot CH \cdot (COOH) \cdot CH \cdot N(CH_3)_2$, geführt hätte. Aus *Antipyrin* u. *Glyoxylsäure* wurde jedoch leicht bei Ggw. von HCl *Diantipyrinoessigsäure* (I.) in guter Ausbeute erhalten. Der Vers., durch Curtiusschen Abbau zum *Diantipyrinoaminomethan* (II.) zu gelangen, führte nur bis zum Azid. — Die zu den Verss. nötig gewesene größere Menge *Glyoxylsäure* wurde durch elektrolyt. Red. von *Oxalsäure* hergestellt. Vf. geben auf Grund der hierbei gemachten Beobachtungen eine neue Beschreibung der *Glyoxylsäure*, die von den alten Angaben abweicht. Die Zus. entspricht der Formel $C_2H_2O_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Diese Zus. bleibt auch gewahrt im Vakuum über H_2SO_4 . An feuchter Luft ist sie zerfließlich. Nach den Analysen der Vf. kann die bisherige Formel $CH(OH)_2 \cdot$

COOH, nach welcher die Aldehydgruppe hydratisiert ist, nicht angenommen werden. Die Möglichkeit, die kristallisierte Glyoxylsäure als Estersäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$, anzunehmen, worauf die Analyseergebnisse auch zutreffen würden, wurde durch die Titration der Säure mit Lauge als nicht zutreffend entschieden.



Versuche. *Diantipyrynoessigsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$ (I.), Darst. durch Erwärmen der wss. Lsgg. von Antipyrin u. glyoxylsaurem Na in Ggw. von konz. HCl. Das so erhaltene salzsaure Salz zers. sich beim Erhitzen auf 239° , weiße Nadeln. Die freie Säure bildet derbe Krystalle, F. 238° (Zers.), unl. in W., l. in w. A. — *Diantipyrynoessigsäureäthylester*, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus verd. Aceton weiße Nadeln von bitterem Geschmack, ll. in A., Aceton, Chlf., wl. in W. u. Ä., F. $89-90^\circ$. — *Hydrazid der Diantipyrynoessigsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_6$, weiße Nadeln, F. 173° , ll. in A., $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$, Aceton u. W., unl. in Ä. — *Azid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, weiße Krystalle, wl. in W., l. in A., Aceton, Chlf. Im Vakuum verliert es 2 Mol. Krystallwasser. Bei 175° Zers. — *Amid*, $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_5$, weiße Nadeln aus Chlf., ll. in A., $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$, Aceton, wl. in Ä. u. PAc., F. 93° (Abgabe von Chlf.). — *Phenetidid*, $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N}_5$, aus A.-Ä. Nadeln, F. 150° , ll. in A., $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$, Chlf., wl. in Bzl., unl. in W. u. Ä. Arch. der Pharm. **262**. 240—46. Frankfurt a. M., Univ.)

HORST.

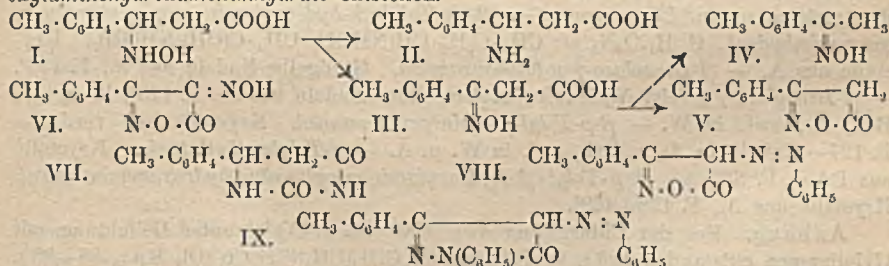
K. v. Auwers und H.-G. Allardt, *Weitere Untersuchungen über die Alkylierung des Indazols*. Die Fortsetzung der früheren Arbeit (AUWERS u. SCHAICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1738; C. 1921. III. 1240) hat die erhoffte Klärung von Problemen der Tautomerie u. der Valenzbeanspruchung bisher nicht ergeben. Die Alkylierung mittels verschiedener Metallderiv. des Indazols schien zunächst auf eine ungleichartige Struktur der verschiedenen Salze zu deuten, doch stellen diese Unterschiede keine feste Regel dar, da z. B. Indazolnatrium mit CH_3J nur 2-, mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ nur 1-Alkylindazol liefert. Auch hinsichtlich des Einflusses der Temp. ergab sich bei der Äthylierung des Ag-Salzes das Umgekehrte wie bei der Methylierung u. auch hinsichtlich des Einflusses der Konz. wurde ein gleicher Gegensatz festgestellt. Bei der Umsetzung von Indazol mit verschiedenen Alkylbromiden in Ggw. von Na-Alkoholat entstanden meist Gemische ungefähr gleicher Teile der Isomeren, nur bei Isopropyl-, Allyl- u. Benzyl- überwiegt die Neigung zur B. von 1-Deriv. Letztere beiden sind sicher Radikale geringer Valenzbeanspruchung; für Isopropyl ist dies noch zweifelhaft. Hierdurch wird bestätigt, daß der verschiedene Betrag an verfügbarer Affinität bei den einzelnen Alkylen eine maßgebende Rolle spielt, doch ist auch die Natur des Halogens nicht ohne Einfluß. Die *Pikrate* des 2-o- u. p-Nitrobenzylindazols existieren in 2 verschiedenen Formen, von denen die eine in die andere übergeht, aber anscheinend aus ihr nicht zurückgewonnen werden kann. Beim o-Deriv. wurde einmal noch eine dritte Form beobachtet. Über die Art der Isomerie kann noch nichts gesagt werden.

Versuche. *2-Isopropylindazol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Gelbliches Öl, Kp.₁₅ $140-142^\circ$, wl. in W. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln aus A., schiefwinklige Platten aus Ä., F. $138-140^\circ$. — *1-Methyl-2-isopropylindazoliumjodid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{J}$. Derbe gelbliche Krystalle aus A., F. $132-135^\circ$. Zerfällt beim Erhitzen glatt in Isopropyljodid u. 1-Methylindazol. — *Pikrat*. Goldglänzende Schuppen aus W., F. $191-192,5^\circ$. — *2-Methyl-1-isopropylindazoliumjodid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{J}$. Nadelchen aus A., F. 183° . Liefert bei der Spaltung sowohl Isopropyljodid als auch 1-Isopropylindazol. — *1-n-Butylindazol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Farbloses Öl, Kp.₁₃ $135-136^\circ$. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln aus A., F. 92° ,

ll. in Ä. u. Bzl., unl. in W. — *2-n-Butylindazol*. Gelbliches Öl, Kp.₁₃ 153°. — *Pikrat*. Gelbe Schuppen aus A., F. 140,5°. — *1-Isobutylindazol*, C₁₁H₁₄N₂. Öl, Kp.₁₀ 133°. — *Pikrat*. Gelbe Nadelchen aus A., F. 72,5—73,5°. — *2-Isobutylindazol*. Öl, Kp.₁₃ 150—152°. — *Pikrat*. Dunkle gelbe derbe Nadeln, F. 122—123°, zwl. in A. — *2-p-Nitrobenzylindazol*, C₁₄H₁₁O₂N₃. Citronengelbe, derbe Nadeln u. Blättchen aus CH₃OH oder A., F. 91—91,5°, ll. in Bzl., zwl. in Ä. — *2-p-Aminobenzylindazol*, C₁₄H₁₃N₃. Nadelchen aus W. oder Bzn., F. 117—118°, ll. in Ä., zwl. in Bzl. — *2-o-Nitrobenzylindazol*. Hellgelbe Rosetten (Nadeln) aus PAe., F. 72,5—73,5°, leichter l. in A., Ä. u. Bzl. als die p-Verb. — *Pikrat*. Hellgrünlichgelbe oder dunkelgelbe Nadeln, F. 147°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1098—1106. Marburg, Univ.)

POSNER.

Theodor Posner und Gerhardt Schreiber, *Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen*. XI. Über die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Zimtsäure und deren Kernhomologe. (X. vgl. POSNER u. HESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3816; C. 1914. I. 370.) Vff. prüfen die Frage, ob die Anlagerungsfähigkeit der C=C-Bindung bei den substituierten Zimtsäuren in gesetzmäßigem Zusammenhang steht mit dem Grad der elektrolyt. Dissoziation der COOH-Gruppe. Zunächst wurden die drei im Kern methylierten Zimtsäuren mit der Zimtsäure verglichen. Die Best. der *K* wurde mit Hilfe der Gaskettenmethode versucht, ergab aber infolge der außerordentlich geringen Löslichkeit der Tolylacrylsäuren keine zuverlässigen Werte. Immerhin geht aus den unter gleichen Bedingungen gemachten Messungen hervor, daß die Acidität etwa in folgender Reihenfolge abnimmt: *o*-Methylzimtsäure > Zimtsäure > *p*-Methylzimtsäure > *m*-Methylzimtsäure. Bei der Einw. von NH₂OH auf die Zimtsäure entsteht primär die β-Hydroxylaminohydrozimtsäure (Oxaminosäure) (I) u. aus dieser durch Disproportionierung Aminosäure (II) u. Isonitrososäure (III). Letztere liefert dann entweder Ketoxim (IV) oder Isoxazol (V). Zunächst ergibt sich, daß die *o*-Methylzimtsäure in der Tat NH₂OH erheblich schwieriger addiert als die übrigen drei Säuren. Zieht man dann noch einige Erfahrungstatsachen über die weitere Umwandlung von I. in II. bis V. mit heran, so ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß dem NH₂OH gegenüber die Additionsfähigkeit der Zimtsäuren ihrer Acidität umgekehrt proportional ist, was mit valenzchem. Betrachtungen in Einklang steht. Bei den Estern verwischen sich dementsprechend die bei den freien Säuren beobachteten Unterschiede, nur bleibt bei dem *o*-Methylzimtsäureester die Einw. des NH₂OH bei der B. der β-Hydroxylaminohydroxamsäure stehen, während in den übrigen Fällen β-Hydroxylaminohydroxamoximhydrate entstehen.



Versuche. *o*-Toluylaldehyd. Aus *o*-Bromtoluol, Mg u. Ameisensäureester, Kp. 200—202°. — *m*-Toluylaldehyd. Aus *m*-Xylylchlorid (s. Anhang) mit Na₂CrO₄, Kp. 200°. — *p*-Toluylaldehyd. Aus Toluol, CO u. HCl, Kp. 204°. — *o*-Methylzimtsäure, F. 174°. Löslichkeit bei 20°: 0,054 g im l W. *K* = ca. 2,53 · 10⁻⁵. — *Methylester*. Öl, Kp.₂₀ 145—147°. — *m*-Methylzimtsäure, F. 114—115°. Löslichkeit bei 20°: 0,052 g im l W. *K* = ca. 1,57 · 10⁻⁵. — *Methylester*. Krystalle, F. 32

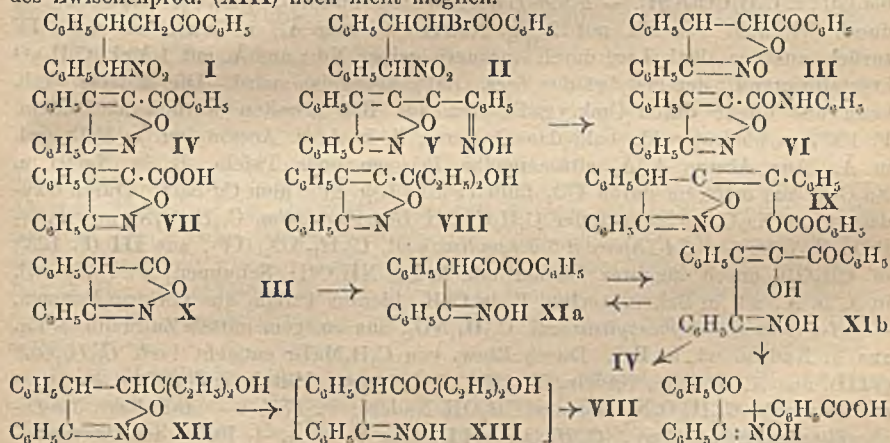
bis 33°. — *p*-Methylzimtsäure, F. 197°. Löslichkeit bei 20°: 0,057 g in 1 W. K = ca. $1,82 \cdot 10^{-5}$. — *Methylester*. Krystalle, F. 49—50°. — β -*o*-Tolyl- β -hydroxylaminopropionsäure (I). Nicht ganz rein erhalten. Liefert mit ammoniakal. AgNO_3 γ -*o*-Tolylisoxazol, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ (V). Kryställchen aus PAe., F. 89—91°, ll. in Soda, Alkali, A., Ä., Eg., Bzl., unl. in W. u. verd. Säuren. — β -Isonitroso- γ -*o*-tolylisoxazol, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$ (VI). Hellgelbes Krystallpulver aus W., F. 127—128°, rosenrot l. in Soda u. Alkalien, ll. in A., Ä., Eg., unl. in W. — β -*o*-Tolyl- β -aminopropionsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (II). Stäbchen aus W. + A., F. 242° (Zers.), ll. in Alkalien u. Säuren, wl. in k. W. u. den üblichen Lösungsm. — β -*o*-Tolyl- β -benzoylaminopropionsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Krystalle aus W. + CH_3OH , F. 197°, l. in A. u. Eg., unl. in W., Ä., Bzl. — β -*o*-Tolyl- β -ureidopropionsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Aus der Aminosäure u. Kaliumcyanat. Nadeln aus A. oder W., F. 182—183°, unl. in Ä. u. Bzl. Liefert bei 230° α -*o*-Tolylidihydrouracil, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (VII). Krystallpulver aus A., F. 223—225°, l. in Eg. — β -*o*-Tolyl- β -aminopropionanilid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Krystalle aus W., F. 135—136°, ll. in A., l. in Bzl., swl. in Ä. u. k. W. — *o*-Tolylmethylketoxim, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$ (IV). Rhomb. Krystalle aus W. + A., F. 61°, ll. in A., Ä., Bzl. — β -*o*-Tolyl- β -hydroxylaminopropionhydroxamsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NHOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{OH}$. Krystalle aus A., F. 144° (Zers.), ll. in h. A., swl. in W., unl. in Ä.

β -*m*-Tolyl- β -hydroxylaminopropionsäure. Krystalle aus A., F. 158°, wl. in k. A., swl. in W., Ä., Bzl. — γ -*m*-Tolylisoxazol. Krystalle aus PAe., F. 82—83°, ll. in A., Ä., Eg., Bzl., swl. in W. — β -Isonitroso- (im Original steht irrtümlich β -Benzolazo-, d. Ref.) - γ -*m*-tolylisoxazol. Hellgelbes Krystallpulver aus W., F. 132°, ll. in A., Ä., Eg., unl. in k. W., rosenrot l. in Alkali. — β -Benzolazo- γ -*m*-tolylisoxazol, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ (VIII): Goldgelbe Krystalle aus A., F. 142—143°, l. in A., Ä., Bzl., Eg. u. Alkalien, unl. in W. u. verd. Säuren. Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin β -Benzolazo- γ -*m*-tolyl-*N*-phenylpyrazolon, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ON}_4$ (IX). Ziegelrote Nadelbüschel aus A., F. 141°, ll. in Ä., Eg., Bzl., zwl. in A., swl. in W., Alkalien u. Säuren. — β -*m*-Tolyl- β -aminopropionsäure. Krystallpulver aus W., F. ca. 225° (Zers.), l. in h. W. u. h. A., sonst swl. — β -*m*-Tolyl- β -benzoylaminopropionsäure. Krystalle aus W., F. 154,5°, ll. in h. A. u. Eg., wl. in W., swl. in Bzl. — β -*m*-Tolyl- β -ureidopropionsäure. Krystalle aus W., F. 89°, ll. in A. u. h. W., unl. in Ä. u. Bzl. — α -*m*-Tolylidihydrouracil. Krystalle aus A., F. 191°, ll. in Eg. u. h. A. — β -*m*-Tolyl- β -aminopropionanilid. Krystalle aus verd. A., F. 106 bis 107°, ll. in A., Chlf., wl. in Bzl., Ä., W. — *m*-Tolylmethylketoxim. Krystalle aus verd. A. oder PAe., F. 57° (nicht 94°, wie in der Literatur angegeben), ll. in den meisten organ. Lösungsm. — β -*m*-Tolyl- β -hydroxylaminopropionsäurehydroxamoximhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NHOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OIH})(\text{NHOH})_2$. Krystalle aus A. — β -Benzolazo- γ -*p*-tolylisoxazol. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 176°. — β -Benzolazo- γ -*p*-tolyl-*N*-phenylpyrazolon. Rote Nadeln aus A., F. 173°, ll. in Eg., Bzl., Ä., swl. in W. — β -*p*-Tolyl- β -aminopropionanilid. Krystalle aus verd. A., F. 127—128°, ll. in A. u. Bzl., swl. in W. u. Ä. — *p*-Tolylmethylketoxim. Krystalle aus PAe., F. 88°. — β -*p*-Tolyl- β -hydroxylaminopropionsäurehydroxamoximhydrat. Krystalle aus A., F. 128—129°.

Anhang. Bei der Chlorierung von 200° *sd*. *m*-Xylol unter Belichtung mit Uviolampen entstanden 183 g *m*-Xylolchlorid, $\text{C}_8\text{H}_7(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})$ (Öl, Kp_{10} 85—88°), u. 41 g ω, ω' -*m*-Xylolendichlorid, $\text{C}_8\text{H}_6(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (Krystalle aus A., F. 33—34°, Kp_{10} 131—132°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1127—37. Greifswald, Univ.) POSNER.

E. P. Kohler, *Isioxazolinooxyde*. II. *Benzoyldiphenylisioxazolinooxyd*. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 503; C. 1924. I. 1927.) Um beständigere *Isioxazolinooxyde* zu erhalten, wurde das in 3-Stellung substituierte Deriv. (III) dargestellt über I u. II; alle Verbb. existieren in 2 stereoisomeren Formen. Gegenüber der

früher beschriebenen in 3 nicht phenylierten Verb. zeigt **III** bemerkenswerte Unterschiede; es bildet keine Additionsprodd. mit W., A., NH_3 oder sonstigen Verbb., die ein bewegliches H-Atom enthalten. Starke Basen spalten das Mol. nicht, es entstehen entweder Salze, oder es treten unter H_2O -Abgabe andere Rkk. ein, bei denen die C-Kette nicht verändert wird. Mit Säurechloriden oder Anhydriden wird ohne Acylierung ebenfalls nur H_2O abgespalten. Aus **III** entsteht auf diese Weise das *Isoxazolketon* (**IV**), eine Verb., die alle Eigenschaften eines Ketons aufweist; ihr *Oxim* (**V**) geht durch Beckmannsche Umlagerung über in das *Anilid* (**VI**), das durch Hydrolyse zerfällt in Anilin u. die *Carbonsäure* (**VII**); die Konst. dieser Säure ergibt sich daraus, daß ihr Ozonid zers. wird in *Benzilmonoxim* u. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Daß **III** wirklich die angegebene Konst. hat, ergibt sich auch aus dem Verh. von **IV** gegen organ. Mg-Verbb., wobei der tertiäre Alkohol (**VIII**) gebildet wird, eine Rk., die nicht möglich wäre, wenn die Verb. eine NO_2 -Gruppe enthalten würde; dasselbe Deriv. (**VIII**) entsteht auch durch W.-Abspaltung aus dem von **III** zu erhaltenden tertiären Alkohol (**XII**). Durch Einw. von konz. NaOH auf das niedriger schm. Isomere von **III** entsteht ein Na-Salz, aus dem mittels $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ein $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ -Deriv. (**IX**) zu erhalten ist. In konz. Lsg. ist das Na-Salz beständig; wird die Lsg. jedoch verd. (3% ig) oder wird **III** in Ä. mit verd. NaOH geschüttelt, so entsteht **IV** als Nd., die Lsg. enthält $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, das Na-Salz von *3,4-Diphenylisoxazolone* (**X**) u. eine noch nicht identifizierte Verb. Wird an Stelle von verd. NaOH eine verd. Na_2O_2 -Lsg. benutzt, so findet quantitative Oxydation von **III** zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ u. **X** statt. Bei der Behandlung von **III** mit verd. NaOH entsteht anfangs eine gelbe Färbung, die später wieder verschwindet. Diese Zwischenverb. konnte isoliert werden u. gab bei der Oxydation mit Na_2O_2 Benzilmonoxim u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Sie hat Konst. **XIa, b**, u. der ganze Vorgang, der sich bei der Einw. von NaOH abspielt, besteht darin, daß der Ring in **III** durch Alkali geöffnet wird (gelbe Lsg.) u. sich danach wieder unter B. von **IV** schließt. Eine ähnliche Rk. muß beim Übergang von **XII** zu **VIII** angenommen werden, hier war jedoch die Isolierung des Zwischenprod. (**XIII**) noch nicht möglich.



Versuche. β,γ -Diphenyl- γ -nitropropiofenon, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}$ (**I**), aus Benzalacetophenon + Phenylnitromethan in sd. CH_3OH bei Ggw. von CH_3ONa ; aus sd. Chlf. + gleichem Vol. CH_3OH Krystalle mit F. $181-182^\circ$, l. in Aceton, wl. in Ä. u. CH_3OH ; aus der Mutterlauge die isomere Verb. als Nadeln, F. $131-132^\circ$, ll. in sd. CH_3OH . Lsgg. beider werden allmählich gelb; aus ihnen erhält man nach Ansäuern u. Ausschütteln mit Ä. Benzalacetophenon. Bleiben die gelben Lsgg. längere Zeit stehen, so fällt allmählich ein hochschm. Prod. aus, anscheinend das trimole-

kulare Additionsprod. — β,γ -Diphenyl- α -brom- γ -nitropropiofenon, $C_{22}H_{18}O_3NBr$ (II), entsteht aus beiden vorigen in Aceton + Br. Wird die Reaktionslsg. kurze Zeit zum Kp. erhitzt, so entsteht ein Nd., aus Chlf. + CH_3OH durchsichtige Nadeln, F. 185°, ll. in sd. Chlf., wl. in CH_3OH ; aus dem Filtrat das Isomere, weiße Nadeln, F. 162°. — β,γ -Diphenyl- γ -brom- γ -nitropropiofenon, $C_{22}H_{18}O_3NBr$, aus dem höher schm. Isomeren von I durch Bromieren in CH_3ONa -Lsg., aus Chlf. + CH_3OH Nadeln, F. 178—180° (Zers.), u. feine Nadelchen, F. 136—138°; beide letzteren werden bei gewöhnlicher Temp. von CH_3COOK nicht verändert, sie verlieren HBr nur langsam, wenn sie mit sd. alkoh. CH_3COOK -Lsg. behandelt werden. — 3,4-Diphenylisoxazolinoyd, $C_{22}H_{17}O_3N$ (III), aus den beiden Verb. II + CH_3COOK in sd. CH_3OH . Nach Stehen in Kältemischung Rohprod. aus CH_3OH umkrystallisiert, hieraus farblose Tafeln, F. 93°, die Krystall- CH_3OH enthalten, der beim Stehen an Luft abgegeben wird; F. danach 123°; krystallisiert auch aus anderen Lösungsm. mit 1 Mol. Lösungsm.: aus A., Propyl-, Iso- u. n. Butylalkohol Nadeln, aus Bzl. oder CCl_4 entweder durchsichtige Krystalle, die 1 Mol. Lösungsm. enthalten, oder hiervon freie Nadeln; alkoh. Lsgg. werden allmählich gelb. Wird die CH_3OH -Mutterlauge mit W. versetzt, so erhält man das Isomere, Nadeln, F. 151°, wl. in A. u. Ä., ll. in Chlf.; Na-Salz, $C_{22}H_{16}O_3NNa$, Nadeln, ll. in CH_3OH , wl. in k. W.; wss. Lsg. wird allmählich gelb; gibt mit Cu-Acetat kein Cu-Deriv. — Benzoylderiv., $C_{29}H_{21}O_4N$ (IX), aus Bzl. weiße Nadeln, F. 190°, swl. in A. u. Ä. — 3,4-Diphenylisoxazol, $C_{15}H_{11}O_2N$ (X), aus III (F. 123°) + wss. Na_2O_2 -Lsg.; es scheidet sich zuerst das Na-Salz aus, Tafeln, luftbeständig, hieraus die Enolforn von X, aus Aceton + PAe. Nadeln, F. 113°, ll. in Ä., gibt eine Cu-Verb. mit Cu-Acetat; wird eine äth. Lsg. längere Zeit gekocht, so scheidet sich die Ketoform ab, Tafeln, F. 150° (Zers.), wl. in Ä. Die Verb. kann synthet. dargestellt werden aus nachstehendem Ester + NH_4OH . — Phenylbenzoylessigsäuremethylester, $C_{16}H_{11}O_3$, aus Phenylbenzoylacetnitril in CH_3OH + HCl-Gas, aus CH_3OH Nadeln, F. 75°, ll. in organ. Mitteln außer PAe.; nebenher entsteht wenig Amid, aus Ä. Tafeln, F. 150 bis 170°, u. $C_6H_5COOCH_3$. — α,γ,δ -Triphenylbutantrionoxim, $C_{22}H_{17}O_3N$ (XI a bezw. b), durch Schütteln von III mit 2%ig. NaOH + wenig Ä., in letzterem bleibt IV zurück, aus der alkal. Lsg. durch Ansäuern gelber Nd.; aus Ä. mit 1 Mol. $(C_2H_5)_2O$ krystallisierend, der erst bei der Zers. (150°) abgegeben wird. Die Ä.-freie Verb. kann aus dieser durch Umkrystallisieren aus Bzl. erhalten werden als Nadeln, F. 150°, zu blaßroter Fl., bald danach Zers.; ll. in A. u. Aceton, wl. in Bzl., swl. in Ä. Aus Aceton + Ä. citronengelbe Prismen oder Tafeln, ll. in NaOH u. Na_2CO_3 , aus ersterem durch CO_2 füllbar; äth. Lsg. gibt kein Cu-Salz. Durch Oxidation mit Na_2O_2 entsteht außer C_6H_5COOH Benzilmonoxim, $C_{14}H_{11}O_2N$, aus Ä. + PAe. F. 118°. — 3,4-Diphenyl-5-benzoylisoxazol, $C_{22}H_{17}NO_2$ (IV), aus III (F. 123°) in CH_3OH durch längeres Stehen mit konz. NH_4OH ; Schuppen, F. 167°, swl. in A. u. Ä., wl. in Bzl. u. Aceton, ll. in Chlf., hieraus Tafeln, aus vorigem Prismen. — 3,4-Diphenyl-5-oxybenzylisoxazol, $C_{22}H_{17}NO_2$, aus vorigem mittels Zn-Staub + Eg. aus Ä. Nadeln, wl. in Bzl. Durch Einw. von C_2H_5MgBr entsteht Verb. $C_{24}H_{21}O_2N$ (VIII), aus Ä. + PAe. Nadeln, F. 145°, ll. in organ. Mitteln außer PAe. — Oxim des Isoxazols, $C_{22}H_{16}O_2N_2$ (V), aus CH_3OH Nadeln, F. 177°. — Anilid der 3,4-Diphenylisoxazolcarbonsäure, $C_{22}H_{19}O_2N_2$ (VI), aus V in Ä. + PCl_5 ; aus Aceton + CH_3OH Prismen, swl. in A., ll. in sd. Aceton, daneben entsteht Verb. $C_{22}H_{15}ONCl$, Imidechlorid von IV, aus Aceton + CH_3OH gelbe Prismen, F. 139°. — 3,4-Diphenylisoxazolcarbonsäure, $C_{16}H_{11}O_3N$ (VII), aus Ä. + PAe. Tafeln, F. 170°; aus Lsg. in Na_2CO_3 krystallisiert das Na-Salz als lange Nadeln aus. Einw. von O_3 vgl. oben. — Verb. $C_{24}H_{23}O_3N$ (XII), aus III (F. 123°) + C_2H_5MgBr , aus Ä. Nadelbüschel, F. 168°, wird durch NH_4OH oder verd. NaOH nicht verändert, mit alkoh. KOH oder CH_3ONa entsteht XIII. Wird das Reaktionsgemisch einige Zeit bis zum Kp.

erhitzt, so entsteht sofort VIII. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1733—47. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.)

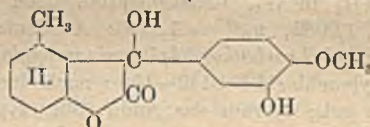
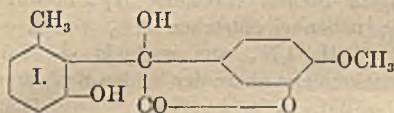
HABERLAND.

Marston Taylor Bogert und Horace H. Hopkins, *Untersuchungen über organische Selenverbindungen*. III. *Darstellung eines Selenderivats vom Cinchophen- (Atophan)-Typus*. (II. vgl. BOGERT u. HERRERA, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 238; C. 1923. III. 774.) *2-Phenyl-6-cyanbenzoselenazol* (nebenst. Formel); Darst. aus der 6-Aminoverb. (vgl. BOGERT u. CHEN, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2352; C. 1923. I. 1087) nach SANDMEYER. Braunes Pulver, Zers. bei 145—150° unter vorherigem Sintern.

Durch wiederholtes Lösen in A. u. Fällen mit W. hellgelbes, grobes Pulver, l. in h. A., n-Butylalkohol, Aceton, CCl₄ u. Bzl. — *2-Phenylbenzoselenazol-6-carbonsäure*, hell braungelbes Pulver; aus Alkalisalz durch Säure gefällt, Zers. bei 170—180°, wl. in W., l. in h. A., CH₃CO₂C₂H₅, Aceton u. Bzl. — *Methylester*, C₁₅H₁₁O₂NSe, aus A. hellgelbe Blättchen, F. 164,5—165,5°, ll. in n-Butylalkohol, Aceton, Bzl. u. Eg. — K-Salz, C₁₄H₉O₂NSeK, blaßrot; wss. Lsg. gibt Ndd. mit NH₄-, Mg-, Ca-, Ba-, Al-, Fe^{III}-, Ni^{II}-, Cu^{II}- u. Pb^{II}-Salzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1700—1701. New York, Columbia Univ.)

HABERLAND.

H. Maniwa, *Beiträge zur Kenntnis des Phyllo dulcins*. Dieser Pflanzenstoff kommt nach den Unterss. von ASAHINA u. UENO (Journ. Pharm. Soc. Japan 1916. Nr. 408. 146) in 3 Formen, als *d-Phyllo dulcin*, *d*- u. *d,l-Isophyllo dulcin*, vor mit den Formeln I. u. II., doch ist die Verteilung letzterer auf die Isomeren bisher unentschieden. — Vf. hat durch alkal. Verseifung u. nachfolgende Oxydation mit KMnO₄ aus *d-Phyllo dulcindimethyläther* (F. 87°) *3-Methoxy-o-toluylsäure* (F. 136 bis 137°), aus *d,l-Isophyllo dulcindimethyläther* (F. 119—120°) den *Äthyläther der Isovanillin-säure* (F. 166—167°) erhalten. Letzterer wurde zum Vergleich aus *2-Methoxy-δ-nitrophenol* durch Äthylieren u. Überführen des NO₂ über NH₂ u. CN in CO₂H synthetisiert. Danach kommt dem Phyllo dulcin Formel I., dem Isophyllo dulcin Formel II. zu. — Es wurde auch versucht, *3-Nitroanis säure* (aus Anethol u. HNO₃)

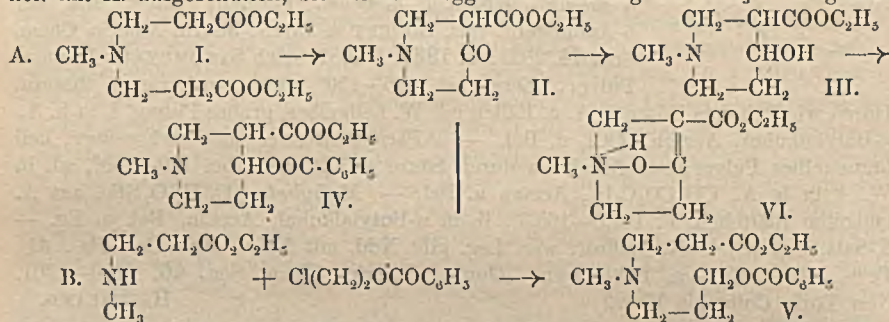


durch Austausch des NO₂ über NH₂ gegen OH in Isovanillinsäure überzuführen. Aber die Hydrolyse der Diazoverb., die erst in Ggw. von CuSO₄ eintrat, lieferte die um 1 O reichere *3,5-Dioxyanis säure* (F. 214°), die auch aus *3,5-Dinitroanis-aldehyd* dargestellt wurde. Damit steht im Widerspruch, daß die von GRAEBE u. MARTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 216 [1903]) beschriebene *Monomethylgallussäure*, F. 240—242°, dieselbe Struktur besitzen soll. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1924. Nr. 507. 5—6.)

LINDENBAUM.

S. M. Mc Elvain, *Piperidinderivate*. Eine dem Cocain strukturell verwandte cyclische und offenkettige Verbindung. (Vgl. MC ELVAIN u. ADAMS, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2738; C. 1924. I. 1935.) Nach untenstehendem Schema A u. B wurden synthetisiert: *1-Methyl-3-carbäthoxy-4-piperidylbenzoat* (IV.) u. *γ-(Methyl-β-carbäthoxyäthyl)-aminopropylbenzoat* (V.). Die von Henry L. Schmitz mit den Chlorhydraten von IV. u. V. vorgenommene pharmakolog. Unters. (Cornea von Kaninchen) ergab, daß IV. ebenso tox. ist wie Cocain. Eine 2%ig. Lsg. bewirkte eine 6 Min. lange Anästhesie (gleichkonz. Cocainchlorhydratlsg. 28 Min.). Das Chlorhydrat von V. ist nur 1/3 so tox. wie IV.; die anästhesierende Wrkg. tritt hier überhaupt nicht oder nur ganz schwach auf.

Versuche. β, β' -Dicarbäthoxydiäthylmethylamin, $C_{11}H_{21}O_4N$ (I), durch Schütteln von CH_3NH_2 , HCl + β -Brompropionsäureäthylester + Ag_2O in A.; $Kp_{.1}$ 136 bis 138° , D_{20}^{20} 1,0190, $n_D^{20} = 1,4411$. — 1-Methyl-3-carbäthoxy-4-piperidonchlorhydrat, $C_9H_{10}O_3NCl$, aus vorigem durch Erhitzen mit in Xylol suspendiertem Na ; nach beendeter Rk. mit Eiswasser behandelt, wss. Schicht zur Entfernung von I. mit Ä. extrahiert, danach mit HCl kongosauer gemacht u. mit K_2CO_3 neutralisiert; wiederholt mit Ä. ausgeschüttelt, bis die äth. Lsgg. keine Färbung mit $FeCl_3$ mehr geben.

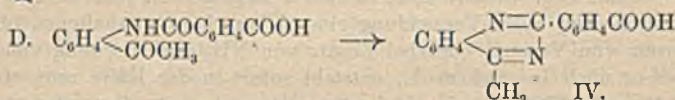
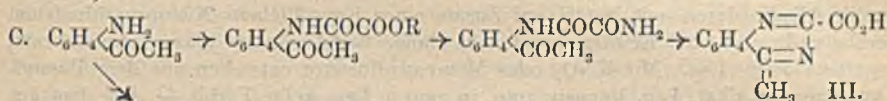
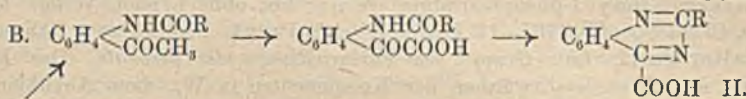
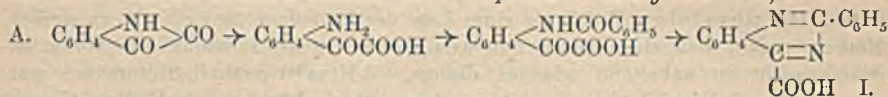


In die Ä.-Extrakte wird HCl eingeleitet, Nd. aus A. + Ä. umkrystallisiert, F. 128 bis 129° , bei Best. des F. in vorgewärmtem Bad F. 118– 125° (wahrscheinlich infolge Anwesenheit von Isomeren). — Hieraus 1-Methyl-3-carbäthoxy-4-piperidon, $C_9H_{10}O_3N$ (II), ölig, $Kp_{.1}$ 114– 116° , D_{20}^{20} 1,0660, $n_D^{20} = 1,4802$; geht nach längerem Stehen wahrscheinlich über in ein inneres Salz (VI.). — 1-Methyl-3-carbäthoxy-4-oxypiperidin, $C_9H_{17}O_3N$ (III), durch katalyt. Hydrierung des vorigen (PtO_2 -Katalysator) in A.; ölig, $Kp_{.1}$ 122– 124° , D_{20}^{20} 1,0879, $n_D^{20} = 1,4742$. — 1-Methyl-3-carbäthoxy-4-piperidylbenzoatchlorhydrat, $C_{10}H_{22}O_4NCl$ (IV.), aus dem Chlorhydrat von III. + C_6H_5COCl bei 140– 150° ; aus A. + Ä. F. 181– 183° . — β -Methylamino-propionsäureäthylester, $C_9H_{13}O_3N$ (Schema B.), aus β -Brompropionsäure (Na-Salz) + CH_3NH_2 in W., Reaktionsprod. nach 3-tägigem Stehen verestert; $Kp_{.1}$ 59– 61° , D_{20}^{20} 1,0082, $n_D^{20} = 1,4443$; Ausbeute 37%; nebenbei entstehen 11% von I. — γ -(Methyl- β -carbäthoxyäthyl)-aminopropylalkohol, $C_9H_{19}O_3N$, aus vorigem + Trimethylenchlorid bei 140– 150° ; nach der Rk. entstandene obere der beiden Schichten in Ä. gel.; hieraus das Amin, ölig, $Kp_{.2}$ 123– 125° , D_{20}^{20} 1,0190, $n_D^{20} = 1,4450$. — Chlorhydrat des γ -(Methyl- β -carbäthoxyäthyl)-aminopropylbenzoats, $C_{10}H_{21}O_4NCl$ (V.), aus β -Methylamino-propionsäureester + γ -Chlorpropylbenzoat bei 140– 150° ; die gebildete obere Schicht in Ä. gel. u. mit HCl behandelt; aus A. + Ä. F. 103 bis 105° . (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1721–27. Madison [Wisc.], Univ.) HA.

Marston Taylor Bogert und Fred Paul Nabenhauer, Untersuchungen über Chinazoline. XXXVI. Ein Chinazolinanalogon des Cinchophens (Atophans). Synthese neuer Chinazolin-carbonsäuren aus Isatin und Orthoaminoacetophenon. (XXXV. vgl. BOGERT u. CLARK, S. 661.) Das dem Atophan entsprechende Chinazolinderiv. (I.) wurde aus Isatin nach Schema A dargestellt. Weitere Chinazolin-carbonsäuren wurden nach den Schemata B, C, D aus o-Aminoacetophenon erhalten.

Versuche. o-Dimethylaminoacetophenon, ölig, $Kp_{.1,5}$ 91– 94° ; Pikrat, $C_{16}H_{18}O_8N_4$, goldgelb, wl. in A., F. 183– 184° (korr.) unter Zers. — o-Benzoylaminoacetophenon, F. 98° . — o-Methoxylaminoacetophenon, aus A. Nadeln, F. 128° (korr.). — o-Oxaminoacetophenon aus vorigem + alkoh. NH_3 ; Nadeln oder Schuppen, F. 238° (korr.). — o-Phthaloylaminoacetophenon, $C_{16}H_{13}O_4N$, aus A. Prismen, F. $151,5^\circ$ (korr.). — Acetylisatinsäure aus o-Aminoacetophenon + alk. $KMnO_4$ bei 0° ; aus alkal. Lsg. durch HCl gefällt, F. 152– 154° ; durch Umkrystallisieren treten infolge Hydrolyse starke Verluste ein. — Benzoylisatinsäure, aus Bzl., F. 167– 168° . — Phthaloyl-

isatinsäure durch Oxydation von Phthaloylaminoacetophenon mit alk. KMnO_4 ; aus A. Schuppen, F. 151,5° (korr.). — 2-Methylchinazolin-4-carbonsäure (II., R = CH_3), durch 3-std. Erhitzen von Acetylisatinsäure mit alkoh. NH_3 auf 100–110° (im Rohr); durch vorsichtiges Ansäuern der Reaktionslag. werden gelbe Prismen erhalten, wahrscheinlich das Dihydrat, F. 175,5–176,5° (korr.) unter Abgabe von W. Bei weiterem Erhitzen entsteht unter CO_2 -Entw. 2-Methylchinazolin, F. 41°. —



4-Methylchinazolin-2-carbonamid, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_3$ (Säureamid von III.), aus A. gelbe Prismen, F. 235,5° (korr.); mit sd. 20%ig. HCl entsteht zuerst die Säure III., die bald unter Entw. von CO_2 übergeht in 4-Methylchinazolin, F. 36–37° (korr.). — 2-Phenylchinazolin-4-carbonsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (I.), aus A. hellgelbe Nadeln, F. 150 bis 151° (korr.) unter CO_2 -Entw.; wl. in w., l. in k. W.; Geschmack bitter mit herbem Nachgeschmack. — 2-Phenyl-4-methylchinazolin-2'-carbonsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (IV.), aus CH_3OH farblose Nadeln von sehr bitterem Geschmack, F. 185–186° (korr., Zers.). — 2-Phenylchinazolin-4,9'-dicarbonsäure (II., R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$), durch Erhitzen von Phthaloylisatinsäure mit methylalkoh. NH_3 auf 140° entsteht das Diammoniumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$, aus CH_3OH Tafeln, salzartig, süßlich schmeckend; hieraus die freie Säure, aus A. Täfelchen, F. 188–189° (korr.). — Das Diammoniumsalz wurde von **Max Kahn** physiolog. an Ratten geprüft, zeigte jedoch keine tox. Eigenschaften. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1702–7. New York, Columbia Univ.)

HABERLAND.

Arthur W. Dox, Äthyl-n-hexylbarbitursäure und andere Derivate der n-Hexylmalonsäure. (Vgl. Dox u. Houston, S. 615.) Die Darst. von Äthyl-n-hexylbarbitursäure gelingt durch Alkylierung von Malonsäureester mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ u. Hexylbromid u. Kondensation mit $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Versuche. Hexylbromid, Darst. nach KAMM u. MARVEL (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 307; C. 1920. III. 6), Kp. 154–156°. — n-Hexylmalonsäureäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$, aus vorigem + Na-Malonester (Wasserbad), ölig, schwach fruchtartig riechend, Kp.₇₄₀ 268–270°. — n-Hexylmalonsäure, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$, aus h. Bzl. durchsichtige Krystalle, F. 105–106°, ab 130° Zers. unter CO_2 -Entw., l. in A. u. Ä., wl. in W., unl. in PAe. — n-Hexylmalonamid, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$, aus A. Nadeln, F. 208°, wl. in W., unl. in Bzl. u. Ä. — n-Hexylmalonanilid, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$, aus A. F. 156°, unl. in W. u. PAe., l. in Ä. u. Bzl. — n-Hexylbarbitursäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$, aus A. weiße Nadeln, F. 216°, wl. in W., Bzl. u. Ä., unl. in PAe., ohne Geschmack. — 5-Hexyl-1-methylbarbitursäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$, aus A. weiße Nadeln, F. 68° l. in Ä. u. Bzl., unl. in W. u. PAe. Geschmack bitter. — 5-Hexyl-1-phenylbarbitursäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$, aus A. Schuppen, F. 141°, Geschmack bitter, l. in Bzl. u. Ä., unl. in W. — 5-Hexyl-1-o-tolylbarbitursäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$, aus A. Nadeln, F. 118°, Löslichkeit wie vorige.

— *Äthylhexylmalonsäureäthylester*, $C_{15}H_{28}O_4$, ölig, Kp.₃ 133—134°, Kp.₇₅₅ 280—282°, D.₂₀ 0,9473. — *Äthylhexylmalonsäure*, $C_{11}H_{20}O_4$, durch Versetzen des vorigen u. Ansäuern weiße Nadeln, F. 75°, bei 140° Zers. unter CO_2 -Entw., l. in W. u. organ. Mitteln; Geschmack sauer mit bitterem adstringierendem Nachgeschmack. — *Äthylhexylbarbitursäure*, $C_{12}H_{20}N_2O_3$, weiße Krystalle, F. 112—113°, l. in A., Ä. u. Bzl., wl. in W. Aus h. W. zuerst als feine Emulsion dann schließlich Nadeln; Geschmack bitter. Die physiolog. Prüfung einer Lsg. des Na-Salzes dieser Verb. an weißen Mäusen ergab, daß sie wirksamer u. weniger tox. ist als Luminal; die Wrkg. ist jedoch nicht so anhaltend wie bei diesem. 5-Hexyl-1-methylbarbitursäure war ohne Wrkg.; 5-Hexyl-1-phenylbarbitursäure war tox. ohne hypnot. Wrkg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1707—11. Detroit [Mich.], PARKE, DAVIS & CY.) HABERLAND.

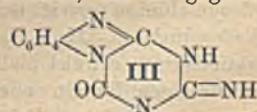
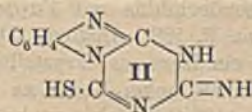
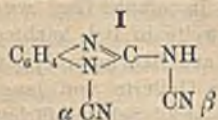
Walter Parri, *Eine Gruppe von Farbreaktionen des Veronals*. Das *Phenylhydrazon des Veronals* (Erwärmen der Komponenten in W., dann Abkühlen) gibt nach Alkalinisieren mit NaOH auf Zusatz eines Kryställchens Nitroprussidnatrium trübe rotbraune, bei Erwärmen intensiv blau, bei Ansäuern klare intensiv rote, später violette Lsg. Mit KNO_2 oder Metavanadinsäure entstehen aus dem Phenylhydrazon in alkal. Lsg. intensiv rote, in saurer Lsg. gelbe Verb. — Aus dem aus Co-Salzen durch NH_3 unter Vermeidung eines Überschusses erhaltenen blaugrünen Nd. auf Zusatz von Veronal oder bei Zusatz von NH_3 zur Mischung von $CoCl_2$ u. Veronal, besser noch in starkem A., entsteht sofort in der Kälte rote, etwas nach Violett tendierende Färbung, durch Ansäuern verschwindend u. dann auch auf neuen Zusatz von NH_3 nicht wieder auftretend. Diese Rk. tritt nicht ein mit Harnstoff, Urethanen, Sulfonal, Kaffein, Harnsäure, auch nicht mit Phenylhydantoin. Die ähnlichen Rkk. mit Glucose u. Saccharose (PAPASOLI) erfordern Ggw. von KOH u. NaOH. — Wegen der in den vorherigen Rkk. zutage tretenden Ähnlichkeit von Veronal u. Saccharose, wurde auch das Verb. des ersten zu einigen bekannten Reagenzien auf die zweite geprüft. Mit H_2SO_4 u. α -Naphthol sofort intensiv violettrote Färbung, intensiver als bei Saccharose u. etwas weniger violett, bei Anwendung von Thymol statt Naphthol nur wenig intensive pomeranzengelbe. (Boll. Chim. Farm. 63. 401—4. Udine, Osp. milit.) SPIEGEL.

P. A. Levene, *Adenosinhexosid aus Hefe*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 55. 9; C. 1923. I. 851.) Das von MANDEL u. DUNHAM (Journ. Biol. Chem. 11. 85; C. 1912. I. 1001) aus Hefe extrahierte Purinhexosid ergab bei der Spaltung mit methylalkoh. HCl oder sd. 1%ig. H_2SO_4 neben Adosin einen Zucker, der nicht, wie jene Autoren vermuteten, Gulosazon liefert. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Ketsäure, da er von Br-W nicht angegriffen wird. Sein Reduktionsvermögen ist etwa $\frac{1}{3}$ so groß wie das der Glucose, $[\alpha]_D^{17} = +69,4^\circ$. *Phenylsazon*, $C_{18}H_{22}O_4N_4$, orangegelbe, mkr. Nadelchen vom F. 164° (korr.). Zers. bei 208°. $[\alpha]_D^{17} = +0^\circ \rightarrow +7^\circ$ (A.-Pyridin). Ein 9 Monate altes Präparat zeigte F. 200°, Zers. bei 214°, ein anderes ebenso altes, aber aus A.-Äther umkrystallisiertes, F. 194°, Zers. bei 212°. Für *Phenylgulosazon* beträgt F. 160°, Zers. bei 185°, $[\alpha]_D^{17} = 0^\circ \rightarrow +16^\circ$. — *p-Bromphenylsazon*, $C_{18}H_{20}O_4N_4Br_2$, glänzende, gelbe Nadeln vom F. 226° (korr.), $[\alpha]_D^{30} = -2^\circ \rightarrow +4^\circ$ (A.-Pyridin). — *p-Bromphenylhydrazon*, $C_{12}H_{17}O_2N_2Br$, aus A. mit Ä. Krystalle vom F. 134—137° (korr.); $[\alpha]_D^{17} = +38^\circ$ (CH_3OH). (Journ. Biol. Chem. 59. 465—72. ROCKEFELLER-Inst. for med. Research.) OHLE.

H. W. Rinehart und **Treat B. Johnson**, *Untersuchung des chemischen Verhaltens von α - und β -Hydroformamincyaniden*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 768; C. 1924. I. 2420.) Die weitere Unters. des l. e. näher beschriebenen α - (I) u. β -Hydroformamincyanids (II) wurde zunächst ausgedehnt auf die Hydrolyse beider Verb. in alkoh. Lsg. mittels HCl. Aus I wurden erhalten: CH_2O , Chlorhydrat des Aminoessigsäureäthylesters u. NH_3 ; aus II: CH_2O , NH_4Cl u. ein festes Prod., das anscheinend ein salzsaures Amin war. Aminoessigsäure bildete

sich in diesem Falle nicht. Beide Verbb. gleichen sich bei der Hydrolyse auch mit Alkalien oder W. nur darin, daß sie gemeinsam CH_3O u. NH_3 bilden. Mit Alkalien wird aus **I** nur die Hälfte des im Mol enthaltenen N als NH_3 abgegeben; **II** gibt unter denselben Bedingungen $\frac{2}{3}$ seines N als NH_3 ab. Durch w. H_2SO_4 tritt die Hydrolyse weniger leicht ein als durch Alkali; aus beiden Verbb. ist der Betrag des abgespaltenen NH_3 in diesem Falle geringer als mit Alkali; **II** entwickelte bei Erhöhung der Säurekonz. mehr NH_3 als **I**, das durch stärkere Säure fast gar nicht beeinflusst wurde. Beim Digerieren mit W. spalten **I** u. **II** langsam NH_3 ab. **I** hat nach 2 Stdn. 25% seines N als NH_3 abgegeben, **II** nur 1—2%. Auch die Schnelligkeit der Hydrolyse ist bei beiden Verbb. verschieden. Bei **I** wird innerhalb der ersten halben Stde. nahezu die Hälfte des überhaupt frei werdenden NH_3 abgegeben, nach 3std. Kochen nur mehr wenig; insgesamt werden 40% des in **I** enthaltenen N als NH_3 abgegeben; bei **II** verläuft die NH_3 -Entw. langsam u. gleichmäßig, nach 7std. Kochen mit W. sind 17% des vorhandenen N als NH_3 abgespalten worden. Zur Prüfung auf Anwesenheit von CN-Gruppen wurden **I** u. **II** mit H_2S behandelt: $\text{RCN} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{RCSNH}_2$. — **I**, in A. + konz. NH_4OH suspendiert, gab hierbei Verb. $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_6 \cdot \text{CSNH}_2$, aus A. weiße Krystalle, F. 125—140° unter Zers. zu roter M., wenn die F. Best. wie üblich gemacht wurde; wird das Röhrchen aber in ein vorgewärmtes Bad gebracht, so hat die Verb. F. 152—153°; sie ist unl. in W., Ä., Aceton, Chlf., CS_2 u. Bzl., l. in A.; durch verd. Alkali u. Wärme Zers. Zur Isolierung der Verb. muß das Rohprod. mit A. extrahiert werden; der in A. unl. Rückstand oder auch längere Behandlung von **I** mit H_2S führt zu einer Verb. $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{S}_2$ (?), dessen physikal. Eigenschaften große Ähnlichkeit zeigen mit dem von JOHNSON u. BURNHAM (Journ. Biol. Chem. 9. 449; C. 1911. II. 768) beschriebenen *Dithiopiperazin*; die analyt. Daten deuten jedoch mehr auf ein *Thiopolypeptid* der Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CSNH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CSNH}_2$. — Bei gleicher Behandlung von **II** mit H_2S trat sofort Rk. ein; es entstand Verb. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4(\text{CSNH}_2)_2$; unl. in organ. Mitteln u. verdd. Mineralsäuren, l. unter Zers. in 10% ig. Alkali; wird bei 120° gelb, bei 140° dunkelrot, dann schwarz u. schmilzt unter H_2S -Entw. zu klarer, dunkelroter Fl. Wird **II** in der Wärme in alkoh. ammoniakal. Lsg. mit H_2S behandelt, so entsteht eine gelbbraune M., die nach Mercaptan riecht; bei längerem Stehen unter der Mutterlauge bildet sich schließlich hieraus ein schwarzes amorphes Prod., das noch nicht identifiziert worden ist. — Die von Emma Carr ausgeführte spekt. Unters. der Acetonlsgg. von **I** u. **II** ergab, daß die Lsgg. gegenüber reinem Aceton keine Zunahme der Absorption zeigten. Die aus dem chem. Verh. gefolgerte Abwesenheit von Äthylenbindungen in **I** u. **II** wird hierdurch bestätigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1653—61. New Haven [Conn.] Yale Univ.) HABERLAND.

G. Pellizzari, Wirkung der Halogencyanverbindungen auf Phenylhydrazin. *o*-Phenylthioammelin. IX. (VIII. vgl. S. 475.) *o*-Phenylen, α,β -dicyanguanidin (**I**) addiert H_2S zu *o*-Phenylthioammelin (**II**) in der Weise, daß die SH-Gruppe an das α -C-Atom herantritt. Die Konst. dieser Verb. erhellt daraus, daß es gegen sd.



konz. HCl beständig ist, dagegen beim Kochen mit Alkalien zunächst unter Abspaltung von H_2S Phenylmelamin (**III**) liefert, das dann in der früher beschriebenen Weise weiter zerfällt bis zum Phenylguanidin. — **II**, $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{S}$, aus **I** mit NH_4SH bei Zimmertemp., wobei es sich als harte Krystallkruste ausscheidet. Zers. oberhalb 300°; durchweg unl.; l. in fixen Alkalien. (Gazz. chim. ital. 54. 451—56. Florenz, Ist. Sup.)

B. W. Thatcher, *Graham und Carrs mutmaßliche Calcium-Nicotin-Verbindungen*. GRAHAM u. CARR (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 695; C. 1924. I. 2479) hatten bei analyt. Unters. von Tabakpflanzen auf Nicotin Schwierigkeit bei der quantitativen Best. des Nicotins gefunden u. diese auf eine Komplexbildung der Base mit Ca zurückgeführt; demgegenüber weist Vf. darauf hin, daß solch eine Verb. nicht möglich ist. Der Verlust an Nicotin bei den Unterss. von GRAHAM u. CARR ist auf die leichte Flüchtigkeit des Nicotins zurückzuführen, die, wie die Verss. amerikan. Autoren gezeigt haben, bei Ggw. von Carbonaten der Alkalimetalle oder alkal. Erden besonders groß ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1539. Geneva [N. Y.], Agricult. Exp. St.) HABERLAND.

Richard Willstätter, *Über die Synthese des Psicains*. Bei den verschiedenen Cocainsynthesen (vgl. WILLSTÄTTER, WOLFES u. MÄDER, LIEBIGS Ann. 434. 111; C. 1924. I. 2144) entstehen zwei racem. Alkaloide, von denen das eine zum gewöhnlichen, linksdrehenden Cocain gehört. Das andere, d,l- ψ -Cocain, F. 81,5°, ließ sich in Form des durch Abspaltung der Benzoesäure entstehenden Egoninesters durch Kombination mit einer Bromcamphersulfonsäure in Essigesterlsg. in seine opt.-akt. Komponenten (F. 46—47°) zerlegen, von denen die d-Form, nach GOTTLIEB (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 97. 113; C. 1923. III. 409) durch stärkste Wrkg. bei direktem Kontakt mit den Nervenendelementen u. verhältnismäßig geringe Giftigkeit ausgezeichnet, in Form des Tartrates, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot C_4H_6O_6$, als *Psicain* bezeichnet wird. Mikrokrystallin. Pulver, $[\alpha]_D^{20} = +43^\circ$ (in 5% wss. Lsg.), l. in 4 Teilen W., etwas schwerer l. in A. Die wss. Lsg. rötet Lackmus, pH in 1—4%ig. Lsgg. = ca. 3,1 (elektrometr.) bzw. ca. 3,7 (colorimetr. mit Tetrabromsulfonphthalein). 10%ig. Lsg. gibt mit HCl krystallin. Nd., schon verdünntere Lsg. mit HNO_3 u. HJ krystallin. Ndd., mit $KMnO_4$ wl. violettes Permanganat. Die Lsgg. schmecken bitter, rufen auf der Zunge langdauernde Unempfindlichkeit hervor, bleiben bei 1std. Sterilisieren in strömendem Dampf, auch bei 110° unverändert. Quantitative Best. durch Titrieren der alkoh. Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali u. Poirriersblau. — Auf die kurze, aber sehr übersichtliche Geschichte der Cocainforschung in der Einleitung sei hingewiesen. (Münch. med. Wchschr. 71. 849—50. München, Lab. d. Bayer. Akad. d. Wissensch.) SPIEGEL.

Karl W. Rosenmund und **Curt Kittler**, *Zur Kenntnis des Hydrojodchinins und seiner Umwandlungsprodukte*. Bei der Einw. von HJ auf Chinin entsteht nicht allein das *Dijodhydrat des Hydrojodchinins*, sondern noch eine zweite Substanz, die sich nach Zerlegen des Salzes mit NH_3 u. Ausschütteln mit Bzl. abtrennen läßt, wobei sich *Hydrojodchinin*, $C_{20}H_{25}O_2N_2J$, zuerst abscheidet. Dieses liefert mit wss. alkoh. NaOH in Ggw. von etwas Cu-Acetat bei mehrtägigem Aufbewahren bei steigenden Tempp. von 30—65° *Pseudochinin*, aus Ä. Krystalle vom F. 186°. *Chlorhydrat* F. 256°. Mit $Cu_2(CN)_2$ liefert Hydrojodchinin in sd. Bzl. *Hydrocyanchinin*, $C_{21}H_{15}O_2N_3$, aus Bzl. oder A. Krystalle vom F. 175°. Bei der Hydrierung des Hydrojodchinins sowie des Pseudochinins mit Pd-BaSO₄ in alkoh. Lsg. wurde *Dihydrochinin*, $C_{20}H_{26}O_2N_2$, vom F. 168° erhalten. Das zweite in Bzl. leichter l. Reaktionsprod. erweist sich als ein Isomeres, krystallisiert aus Bzl. in kreidig undurchsichtigen Nadeln oder bei zu hoher Konz. zu einer Gallerte von langen, fadenartigen Nadeln. Bei 105—110° Gelbfärbung, bei 120—130° Schwarzfärbung, bei 140—150° Zers. unter Gasentw. $[\alpha]_D^{17} = -128,3^\circ$.

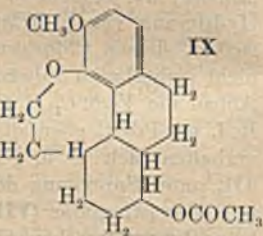
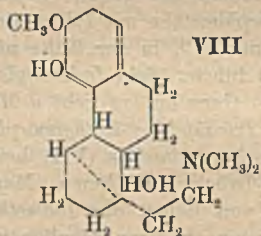
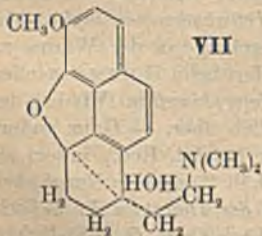
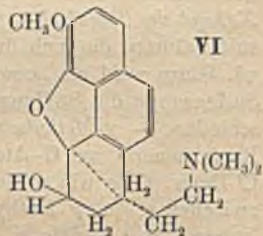
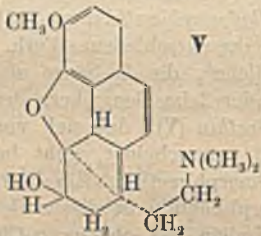
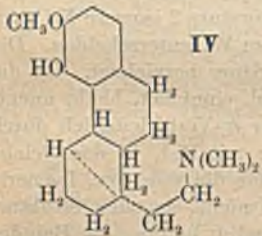
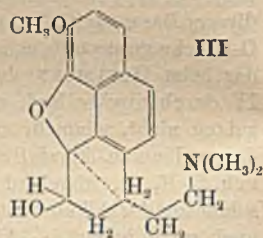
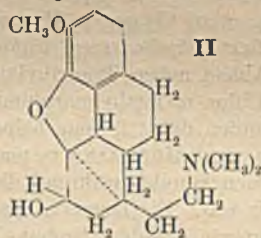
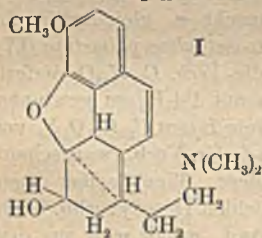
Dichlorhydrat, aus W. oder absol. A. gelbe Nadeln. Bei Einw. von NaOH, Cu_2CN_2 sowie bei der Hydrierung wurde stets *Nichinhydrat* vom F. 102—103° bzw. das freie *Nichin* vom F. 146° erhalten. Auf Grund der 3 angeführten Umwandlungen des Jodkörpers, der sicher die Zus. $C_{20}H_{25}O_2N_2J$ besitzt, in Nichin, schreiben Vf. dieser Base die Formel $C_{20}H_{24}O_2N_2$ zu (vgl. SKRAUP, Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 25. 29). Vff. nehmen an, daß der Jodverb. eine dem Nicotin entsprechende Konst. zukommt. (Arch. d. Pharm. 262. 18—24. Berlin, Univ.) OILLE.

Edmund Speyer und **Karl Koulen**, *Beiträge zur Kenntnis des α -Methylmorphimethins und seiner Isomeren*. (Vgl. LIEBIGS Ann. 432. 233; C. 1924. I. 672.) β -Methylmorphimethin (I) liefert bei der Hydrierung mit Pd unter Aufnahme von 2 H₂, das gleiche *Tetrahydro- α -methylmorphimethin* (II) wie das α -Methylmorphimethin (III). Ebenso verhalten sich die Acetylderivv. der beiden Basen. Man darf daher annehmen, daß die Umlagerung von α - in β -Methylmorphimethin durch alkoh. KOH auf einer Verschiebung einer Doppelbindung im Mol. beruht. Der Codeinformel von KNORR u. HÖRLEIN entsprechend kommt nur eine Verschiebung der Doppelbindung 8,14 nach 13,14 in Frage. — II gibt mit PCl₅ ein *Chlortetrahydro- α -methylmorphimethin*, dessen Jodmethylat augenscheinlich ident. ist mit einer von FREUND u. MELBER dargestellten Verb., die diese Vff. aus Chlorodihydrokodid über sein Jodmethylat, Verkothen desselben mit Alkali zur Methinbase u. Red. mit Pd-H₂ erhalten hatten. Im Gegensatz zu Chloro- α -methylmorphimethin ist die Tetrahydroverb. gegen sd. W., verd. Säuren oder Alkalien außerordentlich beständig, augenscheinlich infolge Fehlens der aliph. Doppelbindungen. Bei der Red. dieser Basen mit Na u. A. wird Cl gegen H ausgetauscht u. gleichzeitig die O-Brücke gesprengt; es resultiert *Dihydrodesoxytetrahydro- α -methylmorphimethin* (IV), das beim HOFFMANNschen Abbau neben Trimethylamin die Verb. C₁₅H₁₈O₂ liefert; IV durch direkte Red. von Chlor- α -methylmorphimethin mit Pd-H₂ zu gewinnen, gelang nicht, vielmehr entstanden dabei 2 neue halogenfreie Basen C₁₅H₂₇O₂N, von denen die eine, kristallisierte, nach HOFFMANN zu einer N-freien Verb., wahrscheinlich C₁₇H₂₆O₂, abgebaut werden konnte, während die andere, ölige, selbst gegen schmelzendes Alkali beständig war. Die Isomerie dieser beiden Desoxyverb. bleibt noch unaufgeklärt. — Ebenso wie aus dem Kodein-N-Oxyd, erhält man aus dem *N-Oxyd des Tetrahydro- α -methylmorphimethins* mit Sulfoessigsäure 2 isomere N-Oxydsulfonsäuren, die sich durch ihr verschiedenes Verh. gegen W. unterscheiden. Die wl. Säure wird als „gewöhnliche“, die ll. Säure als α -Säure bezeichnet. Ob die Sulfogruppe die Stellung 1 oder 2 im Benzolkern des Mol. einnimmt, bleibt unentschieden. — γ -Methylmorphimethin (V), das sich von der α -Verb. lediglich durch Raumisomerie am C-Atom 6 unterscheidet, geht bereits mit PCl₅ in das gleiche Cl-Deriv. über wie α -Methylmorphimethin. Ein Beweis für die rein ster. Isomerie zwischen α - u. γ -Methylmorphimethin ist dieser Befund nicht, da auch Strukturisomere, wie Kodein u. ψ -Kodein das gleiche α -Chlorkodid liefern. — Bei der Hydrierung von γ -Methylmorphimethin mit Pd entsteht *Tetrahydro- γ -methylmorphimethin*, dessen Chlorierung mit PCl₅ in der Kälte nicht gelang, in der Wärme zu nicht isolierbaren Substanzen führte. Sein Jodmethylat liefert beim HOFFMANNschen Abbau die Verb. C₁₇H₂₀O₃. — Ganz analog geht δ -Methylmorphimethin (VI) bei der Red. mit Pd-H₂ ebenfalls in *Tetrahydro- γ -methylmorphimethin* über. — Ganz anders verhalten sich ϵ - u. ζ -Methylmorphimethin (VII) bei der katalyt. Red., indem sie 3 H₂ unter Sprengung der O-Brücke aufnehmen. Man erhält 2 isomere *Hexahydro-methylmorphimethine* (VIII), von denen das Jodmethylat des *Diacetats der ϵ -Verb.* beim HOFFMANNschen Abbau eine in fixen Alkalien unl. Verb. C₁₉H₂₄O₄ (IX) liefert. Augenscheinlich ist dabei die am phenol. OH haftende Acetylgruppe verseift worden. Aus der Unlöslichkeit dieses Abbauprod. in Alkalien folgern Vff., daß sich ein Thebenolring gebildet hat.

Versuche. II, C₁₅H₂₇O₂N, zühes Öl. Kp.₁₅ 230—240° unter teilweiser Zers. Jodmethylat, aus W. F. 220—221°. Jodhydrat, aus W. Nadelbüschel F. 251°, (Zers.). Chlorhydrat, aus W. längliche Tafeln mit 2 H₂O vom F. 94°, nach Trocknen bei 120° im Vakuum F. 228°. [α]_D¹⁸ = -31,9°. — Acetyltetrahydro- α -methylmorphimethin, C₂₁H₂₉O₂N, Öl. Jodhydrat, aus W. Nadeln F. 223°. Bromhydrat, aus W. langgestreckte Blättchen

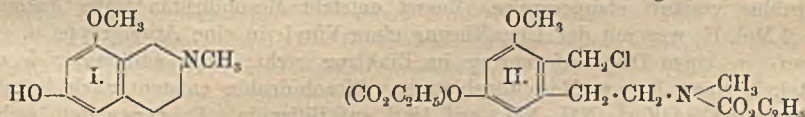
vom F. 230°. — *Chlorotetrahydro- α -methylmorphimethin*, $C_{10}H_{20}O_2NCl$, Öl, orangerot l. in konz. H_2SO_4 beim Verd. violett \rightarrow hellgelb. *Jodmethylat*, aus 50%ig. A. Prismen. Zers. bei 286°, swl. in h. W. *Chlorhydrat*, aus wenig W. verfilzte, hygroskop. Nadeln Zers. bei 267°. *Bromhydrat*, aus A. Nadeln F. 236°. — IV, $C_{10}H_{20}O_2N$, aus Chlorbenzol Prismen vom F. 163–164°, braunrot l. in konz. H_2SO_4 , beim Verdünnen mit W. weinrot, dann plötzlich farblos. Unl. in Alkalien, wl. in k. A., leichter in alkoh. KOH. *Jodmethylat*, aus W. Stäbchen vom F. 248°. — *Methyldihydrodesoxytetrahydro- α -methylmorphimethinjodmethylat*, $C_{20}H_{31}O_2N \cdot CH_3J$, aus IV mit $(CH_3)_2SO_4$ u. 2-n. NaOH; aus Aceton u. Ä. Blättchen F. 210–212°. Daraus mit sd. konz. KOH Verb. $C_{15}H_{18}O_2$, aus A. Blättchen F. 77–78°. — *Krystallisiertes Desoxytetrahydro- α -methylmorphimethin*, $C_{10}H_{27}O_2N$, durch Red. von *Chloro- α -methylmorphimethin* in verd. Essigsäure mit kolloidalem Pd. Trennung von dem öligen Isomeren aus A. mit W., wobei dieses in Lsg. bleibt. Prismen vom F. 156°. *Jodmethylat*, aus W. Stäbchen vom F. 235°. — Daraus mit sd. konz. KOH Verb. $C_{17}H_{20}O_2$, zühes Öl vom Kp.₁₅ 190–230°. — *Öliges Desoxytetrahydro- α -methylmorphimethin*. *Bromhydrat*, aus W. Nadeln Zers. bei 215–220°. Daraus die freie Base als Öl vom Kp.₁₂ 180–205°. *Jodhydrat*. Aus h. W. Stäbchen vom F. 208–210°.



Jodmethylat, aus W. Prismen, Zers. bei 272–273°. — *α -Methylmorphimethin-N-oxyd*, $C_{10}H_{23}O_4N \cdot H_2O$, aus W. Prismen; Zers. bei 188°. Liefert mit Sulfoessigsäure keine N-Oxydsulfonsäure. — *Tetrahydro- α -methylmorphimethin-N-oxyd*, $C_{10}H_{22}O_4N \cdot 1.5H_2O$, aus A. mit Ä. Stäbchen vom F. 94°. — *Gewöhnliche Tetrahydro- α -methylmorphimethin-N-oxysulfonsäure*, $C_{19}H_{27}O_7NS$, aus ammoniakal. Lsg. mit verd. H_2SO_4 Blättchen; Zers. bei 295°, durchweg unl. — *α -[Tetrahydro- α -methylmorphimethin]-N-oxysulfonsäure*, aus W. sechseckige Blättchen, Zers. bei 270°. — *Chloro- α -methylmorphimethinchlorhydrat*, $C_{19}H_{32}O_2NCl$, aus A. F. 177°. — *Tetrahydro- γ -methylmorphi-*

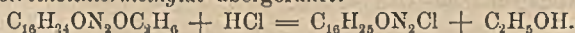
methin, $C_{10}H_{27}O_3N$, aus A. u. W. kleine Oktaeder vom F. 115° , l. in konz. H_2SO_4 . $[\alpha]_D^{18} = -29,2^\circ$ (verd. Essigsäure). *Sulfat*, Nadeln wl. in W. *Chlorhydrat*, aus W. Stäbchen mit $3H_2O$ Zers. bei 273° . *Jodhydrat*, aus W. Stäbchen Zers. bei 265° . *Jodmethylat*, aus W. Prismen, bei 300° Braunfärbung. Daraus mit sd. konz. KOH *Verb.* $C_{17}H_{29}O_3$, Öl vom Kp.₁₃ $190-200^\circ$. *Acetyltetrahydro- γ -methylmorphimethin*, $C_{21}H_{29}O_2N$, Öl l. in Ä. *Jodhydrat*, aus W. Nadeln vom F. 220° . — *Hexahydro- ϵ -methylmorphimethin*, $C_{10}H_{20}O_3N$ (VIII), aus Ä. Nadeln F. 155° . Zeigt kein opt. Drehungsvermögen. Orangerot l. in konz. H_2SO_4 , bei vorsichtigem Verd. karminrot, dann violett. Ll. in NaOH, auf Zusatz von NH_4Cl fällt sie unverändert wieder aus. *Chlorhydrat*, aus A. mit Ä. Tafeln F. 213° . *Diacetylverb.*, $C_{22}H_{33}O_5N$, helles dickes Öl; liefert keine kristallisierten Salze. *Jodmethylat* aus W. oder 96% ig. A. Blättchen vom F. $170-185^\circ$, Zers. bei 255° . Enthält $2H_2O$, die erst bei längerem Erhitzen auf 180° abgespalten werden. — IX, $C_{19}H_{24}O_4$, hellgelbes Öl vom Kp.₁₅ $245-253^\circ$, unl. in Alkalien. — *Hexahydro- ζ -methylmorphimethin*, $C_{10}H_{23}O_3N$, aus Essigester Stäbchen vom F. $174-175^\circ$. Zeigt kein opt. Drehungsvermögen. Unverändert l. in NaOH. *Jodhydrat* aus W. Prismen, Zers. von 245° an. Die Acetylverd. u. ihre Salze, sowie das Jodmethylat der Base kristallisierten nicht. (LIEBIGS Ann. 438. 34-57. Frankfurt a. M., Univ.) OILS.

H. Kondo und T. Nakasato, *Umwandlung des Cotarnins und seiner Derivate durch Ladenburgsche Reduktion*. Wie Hydrocotarnin gibt auch Cotarnin mit Na in Amylalkohol außer 20% Hydrohydrastinin eine Phenolbase $C_{11}H_{15}NO_2$, F. 199° , die zweifellos ident. ist mit der aus Hydrocotarnin erhaltenen Base I. vom F. 201° . Von HCl wird sie entmethyliert, die gebildete *Dioxyverb.* wird von $FeCl_3$ bräunlich gefärbt. Von C_6H_5COCl oder Benzoesäureanhydrid wird I. nur verestert, das *Bromhydrat des Esters* schm. bei $226-228^\circ$. Von alkoh. Jodlsg. wird I. zu der



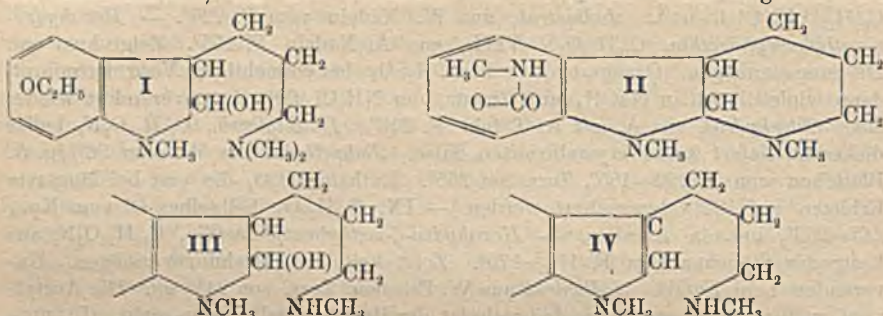
Aldehydbase $C_{11}H_{15}NO_3$ oxydiert, Prismen, F. 146° ; *Semicarbazon*, F. 208° . Mit $ClCO_2C_2H_5$ liefert I. ein amorphes Pulver, F. $132-139^\circ$, sehr wahrscheinlich II. — Hydrocotarnin gibt mit $ClCO_2C_2H_5$ eine analoge Verb. vom F. 132° u. diese mit Na-Amalgam die Verb. $C_{15}H_{21}NO_5$, Prismen, F. 62° . Letztere wird von Na-Amalgam in A. nicht verändert, die Verb. vom F. 132° dagegen in Hydrocotarnin zurückverwandelt. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1924. Nr. 507. 2-3.) LINDENBAUM.

Max und Michel Polonovski, *Tautomerie des Eserins*. Daß *Eseretholmethin* (I) eine Pseudobase ist (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 127. 178. 2078; C. 1923. III. 1224. 1924. II. 663), folgt daraus, daß es mit Na in absol. Ä. ein voluminöses Na-Salz gibt, das von W. hydrolysiert wird. — Die aus I mit absol. A. u. $NaOC_2H_5$ früher (l. c.) erhaltene u. als Alkoholat angesehene Verb. (Äthyläther von I) wird von HCl in *Eseretholchloromethylat* übergeführt:



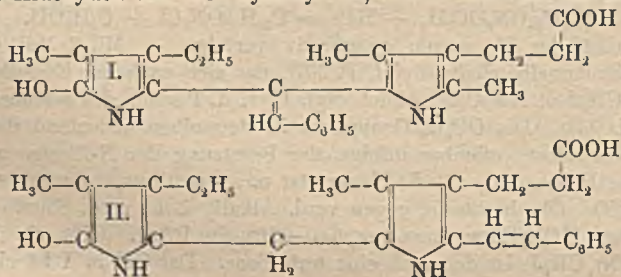
Der Verlauf der Rk. wurde quantitativ verfolgt. — Mit 2 Mol. CH_3J liefert das Alkoholat dasselbe *Jodmethylat*, F. 207° , das sich auch aus Eserethol mit überschüssigem CH_3J u. $NaOC_2H_5$ bildet (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1813; C. 1923. III. 932). Die OC_2H_5 -Gruppe ist in demselben bedeutend stabiler wie in dem Alkoholat selbst, offenbar infolge der Besetzung der N-Atome mit CH_3J . — Wird I in n. H_2SO_4 gel., mit KCN versetzt u. ausgeäthert, so resultiert die Verb. $C_{16}H_{25}ON_2(CN)$. Öl, beständig gegen verd. Alkali, l. in verd. Säuren, welche es langsam unter HCN-Entw. zers. $\alpha_D = -10^\circ$ (in PAe.). Gibt ein *Jodmethylat*, $C_{16}H_{25}ON_2(CN), CH_3J$, ist demnach eine tert. Base. Das OH in I ist einfach durch

CN ersetzt. — Wie schon früher entwickelt, vollzieht sich an demselben C-Atom, das in I das OH trägt, die Öffnung des Ringes bei der Red. des Eserinjodmethylats u. des Eserins selbst. Diese Rk. ist zwar für cycl. quartäre Salze eine bekannte Erscheinung, nicht aber für cycl. Basen mit 3-wertigem N. Vf. halten es daher für wahrscheinlich, daß unter Umständen die offene Kette schon vorgebildet ist,



d. h. daß Eserin (II) — u. das gleiche gilt für Eserolin u. Eserethol — in tautomeren Formen reagieren kann, sei es unter Hydratation als *Eserinol* (III) oder ohne solche als *Eserinamin* (IV). Tatsächlich verhält sich ja Eserin in manchen Rkk. wie eine sek. Base. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 57—60.) LINDENBAUM.

H. Fischer und G. Niemann, *Zur Kenntnis des Gallenfarbstoffs. 8. Mesobiliviolin, Mesobiliviolinogen und die Kondensation von Mesobilirubinogen mit Aldehyden unter Bildung von neuen Spaltprodukten. Diazofarbstoff des Mesobilirubins.* (7. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 317; C. 1923. III. 310.) Die katalyt. Hydrierung des Bilirubins verläuft etappenweise. Zuerst entsteht Mesobilirubin unter Aufnahme von 2 Mol. H, was mit der Überführung einer Vinyl- in eine Äthylgruppe u. eines Furan- in einen Dihydrofuranring im Einklang steht; dann addieren sich noch 2 Mol. H unter B. von Mesobilirubinogen. Mesobilirubin entsteht auch beim Erhitzen mit $\text{CO}_2\text{OK} + \text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$ auf 180° auf Bilirubin. Es verwandelt sich in alkal. Lsg. bei Luftzutritt in *Mesobiliverdin*. Mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{NCl}$ kuppelt es zu einer kryst. Diazoverb., die kristallograph. ident. ist mit der Diazoverb. des Mesobilirubinesters. Komplexsalzbildung wurde nicht beobachtet. Mesobilirubinogen ist gegen konz. H_2SO_4 u. konz. HCl beständig zum Unterschied von synthet. Tripyrrylmethan u. Tetrapyrryläthan, die in Dipyrrylmethen zerfallen. Mit FeCl_3 entsteht bei Ggw. von HCl eine wl. Fe-Verb., die sich voraussichtlich zur Isolierung von Mesobilirubinogen aus physiolog. Fl. eignet. In der Hitze entsteht mit FeCl_3 ein blauvioletter Farbstoff $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_8$, das *Mesobiliviolin*. Durch katalyt. Hydrierung entsteht *Mesobiliviolinogen*, eine dem Mesobilirubinogen, $\text{C}_{33}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8$, nahestehende Verb., die sich wieder zu Mesobiliviolin oxydieren läßt. Zur Charakterisierung der zweiten instabilen Hälfte des Bilirubins wurde das *Mesobilirubinogen* in Ggw. von Aldehyden mit HCl hydrolysiert, wobei aber nur die Bilirubinsäure



in Form von Kondensationsprodd. isoliert werden konnte. Der Verb. mit C_6H_5CHO kommt die Formel I. oder II. zu.

Sie wurde in 2 stereoisomeren Formen erhalten. Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht Äthylmaleinimid mit H_2CrO_4 : $C_9H_5CO_2H$. Durch Luftoxydation in alkal. Lsg. entsteht aus Bilirubinsäure glatt Xanthobilirubinsäure. — *Mesobilirubin*, F. 295 bis 315°, außer aus Chlf. u. Pyridin auch aus Eg. u. Essigsäureanhydrid umkristallisierbar. Beim Kochen in Eg. entsteht Biliverdin, ebenso bei Luftoxydation der alkal. Lsg. Cu-Salz in zwei Krystallformen. — *Dibenzolazomesobilirubinogen*, $C_{35}H_{48}N_8O_9$, bei Zugabe von C_6H_5N : NCl zu dem in Chlf. + A. gel. Mesobilirubinogen bei Ggw. von konz. HCl. Aus A. bei Ggw. von HCl in Blättchen von Oberflächenglanz, F. 197°. — *Dimethylester*, $C_{47}H_{52}N_8O_9$, F. 178°, Zers. Beide Farbstoffe sind unl. in W. u. wl. in Chlf., ll. in Aceton, Eg. u. Pyridin. In Pyridin, A. u. W. purpurrot, in Aceton u. Chlf. blauviolett. In verd. Alkali rot, bei Neutralisation blauviolett. In Eg. violett, beim Verd. rotstichig bis purpurrot, in Oxal- u. Mineralsäuren blau, bei sehr starker Verd. rot. Die Farbstoffe sind in der roten Modifikation dissoziiert, in der violetten undissoziiert. Bei der Hydrierung erfolgt sehr rasch Entfärbung unter weitgehendem Zerfall der Verb. — *Mesobilirubinogen-FeCl₃*, $C_{33}H_{41}N_4O_5 \cdot 2FeCl_3$, körnig voluminöser Nd., lichtempfindlich. — *Mesobiliviolin*, $C_{34}H_{40}N_4O_5$, B. beim Kochen der vorstehenden Fe-Verb. in HCl + W. oder beim Kochen von Mesobilirubin mit HCl. Mkr. Kugeln aus Chlf. + PAc., F. 215°, Zers., ll. in Chlf. u. A., unl. in W., PAc. u. Bzl. Absorptionsspektrum in Chlf. I 606,5, II 560,6, III 498,3. Mit alkoh. Zn-Acetat entsteht die für Urobilin typ. Fluorescenz, sowie ein Absorptionsstreifen in Rot. I 626,5, II 573,2, III 513,4 bzw. 443,0. — *Mesobiliviolinogen*, $C_{33}H_{40}N_4O_5$, feine Prismen aus A. + PAc., F. 228—230°, ll. in A. u. Chlf., unl. in PAc. u. Bzl. Aldehydrk. intensiv. Mit Zn-Acetat Urobilinfluorescenz. Spektrum: I 556,0, II 488,7. Mit $FeCl_3$ + HCl. Rückwandlung in Mesobiliviolin. — *Benzaldehyd-Bilirubinsäure*, $C_{24}H_{28}N_2O_5$ (I. u. II.). B. beim 1-std. Erwärmen von Mesobilirubinogen mit C_6H_5CHO . Aus CH_3OH gel. Nadelchen, F. 240°, wl. in A., unl. in Chlf. u. Bzl., ll. in Eg. u. w. n-NaOH. — *Methylester*, $C_{25}H_{30}N_2O_5$, verfilzte Nadeln aus Chlf. + PAc., F. 212—213°, ll. in Chlf., zl. in A. Durch fraktionierte Krystallisation aus A. kann eine stereoisomere Form vom F. 204° abgetrennt werden, die von der anderen krystallograph. verschieden ist; 1. sehr dünne rautenförmige Blättchen, nach dem einen Rautenpaar stark verlängert, 2. linealförmige langprismat. Kryställchen. — *p-Nitrobenzaldehyd-Bilirubinsäure*, $C_{24}H_{27}N_2O_5$, B. aus Mesobilirubinogen u. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, feine Nadeln aus CH_3OH , F. 253°; Löslichkeit wie bei der C_6H_5CHO -Verb. (Ztschr. f. physiol. Ch. 137. 293—316. München, Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

B. Feulgen und K. Voit, *Über die für die Nuclealfärbung und Nuclealreaktion verantwortlich zu machenden Gruppen.* (Vgl. FEULGEN u. VOIT S. 866.) Entgegen STEUDEL u. PEISER (Ztschr. f. physiol. Ch. 132. 297; C. 1924. I. 2149) wird darauf hingewiesen, daß die l. e. beschriebene Nuclealrk. u. -Färbung nicht durch die Anwesenheit von Furfurol bedingt sein kann, welches sich bei der Hydrolyse aus der Hexose der Thymonucleinsäure gebildet hat. Die Nuclealrk. ist noch deutlich positiv mit 0,5 mg Thymonucleinsäure, während die gleiche Menge Furfurol keine Rk. gibt, was dieses Prod. als Ursache der Nuclealfärbung ausschließt, da nach STEUDEL u. PEISER aus 1 g Thymonucleinsäure nur 1 mg Furfurol gebildet wird. Zudem ist die Nuclealrk. positiv mit Thyminsäure, welche mit A. u. Ä. behandelt wurde, also von eventl. beigemengtem Furfurol frei ist. Partiiell hydrolysierte Thymonucleinsäure, bei welcher die Nuclealrk. stark positiv war, gab die empfindlichere Furfurolrk. mit Anilinacetat. Während der W.-Dampfdest. des Hydrolysats zersetzt sich die Substanz, welche die Nuclealfärbung gibt; sie geht jedoch nicht in das Destillat. Das Verh. der Thyminsäure wird in Beziehung gebracht zu den

von verschiedenen Vff. an Furanderivv., Nucleotiden u. Aldoseverb. von Purinen u. Pyrimidinen gemachten Feststellungen, ohne daß eindeutige Anhaltspunkte für die chem. Konst. der Thyminsäure u. des in ihr enthaltenen Kohlenhydrats gewonnen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **137**. 272—86. Gießen, Univ.) GUGGENHEIM.

Oskar Adler, *Darstellung schwefelhaltiger Melanine*. (Vgl. Biochem. Ztschr. **141**. 304; C. **1924**. I. 1387.) *Tyrosinsulfomelaninsäure* durch Oxydation von Tyrosin-sulfosäure mit H_2O_2 in Ggw. von $FeCl_3$ in der Kälte. Zus.: 1,39—1,66% Asche; 44,69—44,86% C, 3,77—4,00% H, 5,37—5,55% N, 8,01—8,05% S, ber. auf asche-freie Substanz. Dunkelgraues, amorphes Pulver, ll. in W., verd. HCl, Na_2CO_3 -Lsg., warmen 60%ig. A., verd. Aceton; zl. in Essigäther, wl. in trockenem Aceton, unl. in k. absol. A. — Na-Salz, schwarzbraunes amorphes Pulver, wirkt hemmend auf Blutgerinnung. — Ba-Salz, schwarzbraunes amorphes Pulver, 24,13% Ba. — *Tyrosulfomelanin* aus der Säure; Zus.: 59,41—59,48% C, 3,38—3,51% H, 7,18—7,29% N, 8,47% S, keine Asche. — *Thiophenmelaninsäure* aus Thiophen mit H_2O_2 in Ggw. von $FeCl_3$. Zus.: 2,15—2,22% Asche, 45,03—45,28% C, 3,65—3,67% H, 26,75% S, ber. auf aschefreie Substanz; dunkles amorphes Pulver, ll. in Alkalien (aus der Lsg. durch Säure ausgeflockt), ll. in absol. A., CH_3OH , Aceton, Essigäther; unl. in verd. Säuren, Ä., PAc., Bzl., $CHCl_3$; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. — *Thiophenmelanin*, aus dem vorigen; Zus. 0,74—0,82% Asche, 53,01—53,18% C, 2,43—2,58% H, 27,02% S, ber. auf aschefreie Substanz. Eigenschaften wie die der bisher dargestellten Melanine. (Biochem. Ztschr. **148**. 541—47. Karlsbad.) A. R. F. HESSE.

E. Biochemie.

Sakyo Kanda, *Physikalisch-chemische Studien über Bioluminescenz*. V. *Die physikalische und chemische Natur des Luciferins von Cypridina Hilgendorfi*. (IV. vgl. Amer. Journ. Physiol. **55**. 1; C. **1921**. I. 955.) Es gelang noch nicht, das Luciferin in reinem Zustande zu gewinnen. Es zeigte sich aber, daß es in W. mit neutraler Rk. l. u. durch Erwärmen nicht koagulierbar ist, ferner l. in absol. A., CH_2O u. C_2H_5O . Die Lsg. des mit Hilfe von CH_4O hergestellten u. zur Trockne verdampften Extraktes gibt Millon'sche, Ninhydrin- u. Molisch'sche Rk., nicht aber Biuret-, Xanthoprotein- oder Tryptophanrkk., wird durch Phosphorwolframsäure u. bei Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ vollständig, durch andere Mittel nicht gefällt. Fällt man den CH_4O -Extrakt nach Einengen bis zu breiiger Konsistenz mit absol. A., so bleibt das Luciferin in der Lsg. die auch noch Millon'sche u. Ninhydrinrkk. gibt. Nach Verdampfen dieser Lsg. zur Trockne, Lösen in mit H_2 gesätt. W. u. Fällen mit $(NH_4)_2SO_4$ wird ein Nd. gewonnen, der nicht mehr die eben genannten Eiweißrkk., wohl aber noch diejenige von MOLISCH gibt u. aus der wss. Lsg. nur noch durch $(NH_4)_2SO_4$ fällbar ist. (Amer. Journ. Physiol. **68**. 435—43. Tsuyazaki [Fukuoka, Japan], Kyushu Imp. Univ.) SPIEGEL.

Otto Schmatolla, *Zur Frage der Aufgabe der Phosphorsäure im Haushalt der Natur*. Durch Verss. wurde festgestellt, daß geringe Anteile H_3PO_4 innere Oxydations- u. Red.-Vorgänge aufhalten, u. daß die H_3PO_4 die erste Aufgabe hat, die innere Struktur der Körper zu stabilisieren; kein anderer Körper in der Natur scheint diese Sonderaufgabe zu haben. Wenn man z. B. gleichstarke, sehr verd. Zucker- oder Glycerinlsgg. mit u. ohne Spuren H_3PO_4 mit genau gleichen Mengen dünner $KMnO_4$ -Lsg. versetzt u. unter genau gleichen Bedingungen stehen läßt, so erfolgt die Entfärbung der H_3PO_4 -haltigen Lsgg. mit sehr erheblichen Verzögerungen, die bis 24 Stdn. gehen. (Pharm. Ztg. **69**. 674. Altona 1.) DIETZE.

R. W. Seuffert und Wilhelm Uebe, *Über Stärkespaltung durch verdünnte Säuren und Alkalien*. Es wird festgestellt, daß von Säure wie von Alkali zu nachweisbarer Spaltung von Stärke erheblich höhere Konz. erforderlich sind, als in

n. Körpersäften außer Magensalzsäure vorkommen. Der von SEUFFERT u. THIEN (Beitr. z. Physiologie 2. 147; C. 1923. III. 1095) beobachtete Abbau von Stärke durch Hundespeichel dürfte daher als Wrkg. eines Fermentes gesichert sein. (Beitr. z. Physiologie 2. 161—66.) SPIEGEL.

L. V. Heilbrunn, *Die Kolloidchemie des Protoplasmas*. III. *Die Viscosität des Protoplasmas bei verschiedenen Temperaturen*. (II. vgl. Amer. Journ. Physiol. 64. 481; C. 1923. III. 1090.) Die Kurve der relativen Viscosität zeigt für das Protoplasma der Eier von Cumingia eine scharfe Zunahme erst bei höherer Temp. als für Arbaciaeier. Das allgemeine Verhältnis scheint aber für Protoplasma sehr verschiedener Arten weitgehend übereinzustimmen. (Amer. Journ. Physiol. 68. 645 bis 648.) SPIEGEL.

L. V. Heilbrunn, *Die Kolloidchemie des Protoplasmas*. IV. *Die Hitzeerinnung des Protoplasmas*. (III. vgl. vorst. Ref.) Dem Absterben von Seeigel- u. Cumingia-eiern durch Hitze geht ein Gerinnungsvorgang ihres Protoplasmas voran. Er tritt um so schneller ein, je höher die Temp. ist, wobei der Temp.-Koeffizient mit demjenigen bei der Hitzeekoagulierung von Eiweißstoffen übereinstimmt. Aber die Hitzeerinnung des Protoplasmas ist reversibel. Anscheinend ist sie verknüpft mit einer Änderung im Zustande der Fettbestandteile der Zellen. Dafür spricht außer merklichen Unterschieden in den Fetten des mit Hitze behandelten Protoplasmas der Umstand, daß geringe Konz. von A. dessen Hitzeerinnung beschleunigen. (Amer. Journ. Physiol. 69. 190—99. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) SPIEGEL.

E₁. Enzymchemie.

A. Oparin und A. Bach, *Über die Bedeutung des Sauerstoffs für die Fermentbildung in keimenden Pflanzensamen*. (Vgl. BACH u. OPARIN, Biochem. Ztschr. 134. 190; C. 1923. III. 74.) Im angefeuchteten Mehl von Weizenkeimlingen findet beim Aufbewahren in N-Atmosphäre in 2 Tagen eine bedeutende Zunahme der Peroxydase, Protease u. Amylase statt, welche durch den Austritt von aktivem Ferment infolge Autolyse des unl. Materials verursacht ist. — In Ggw. von O₂ findet man weitere Zunahme an Ferment. — Bei Autolyse findet eine durch O₂ beschleunigte Abnahme des Katalasegehaltes statt. — Man kann die B. von Ferment (auch von Katalase) auch durch anod. Oxydation erzielen; wahrscheinlich wird das Ferment durch Oxydation einer Vorstufe gebildet; bei weitergehender Oxydation sinkt der Fermentgehalt wieder infolge Zerstörung des gebildeten Fermentes. — Bei Verdauung von Pflanzenfibrin mit Trypsin u. darauffolgender Oxydation an der Anode erhält man in der Lsg. eine vorher nicht nachweisbare Peroxydase. Auch diese B. von Ferment wird auf Vorhandensein einer zymogenen Substanz u. deren Umwandlung in Peroxydase zurückgeführt. Entsprechende Verss. mit Eieralbumin u. kryst. Pflanzenglobulin hatten negative Ergebnisse. — Aus mit Trypsin verdauten Weizenkleber erhält man durch anod. Oxydation bis zu 100% Zunahme an Amylase u. Peroxydase. (Biochem. Ztschr. 148. 476—81. Moskau, Biochem. Inst. Kommissariat f. Volksgesundheit.) A. R. F. HESSE.

Edgar J. Witzemann, *Leukoplasten: Lebende, vollkommene chemische Katalysatoren*. Leukoplasten sind Enzyme, die das Gleichgewicht Stärke \rightleftharpoons Zucker katalysieren u. sich im allgemeinen in der Zelle durch Teilung vermehren. Die Wirksamkeit des Enzyms hängt von den äußeren Bedingungen ab: Preßsaft, der Leukoplastensaft enthält, wirkt nicht stärkebildend, doch hydrolysiert er Polysaccharide. (Journ. Physical Chem. 28. 305—12. Rush Med. Coll., Chicago [Ill.]) GERH. JUNG.

A. J. Smirnow und Fr. S. Ph. Allissowa, *Zur Frage über die Rolle der Aschenbestandteile der Pflanzen*. I. *Das Einwirken von Neutralsalzen auf die Katalase*. Untersucht wurde die Einw. von Neutralsalzen auf wss. Auszug aus Weizensamen. Die Katalase wurde bestimmt durch Titration des unverbrauchten

H₂O₂ mit KMnO₄, wenn 20 cem einer wss. Lsg. (60:1) + 20 cem W. (bezw. Salzlsg.) 1/2 Stde. auf 3 cem neutralisiertes H₂O₂ wirkten. — Mit steigendem p_H steigt die Wrkg. der Katalase (über 7,3 nicht untersucht). — Der wss. Auszug p_H = 6,4) enthält ein Puffersystem (wahrscheinlich Phosphate + Salze organ. Säuren). Das p_H der Lsg. wird durch einwertige Chloride nicht, durch zweiwertige Chloride nach der sauren Seite um 0,2–0,6 p_H verschoben; MnCl₂ verschiebt das p_H von 6,5 auf 5,9. — Kationen hemmen die Katalase u. zwar die zweiwertigen (Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Mn⁺⁺) doppelt so stark wie die einwertigen (NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺); Mn⁺⁺ hemmt besonders stark. — Anionen hemmen in der Reihenfolge SO₄⁼⁼ < PO₄⁼⁼ < Cl⁻ < NO₃⁻ (vgl. MICHAELIS u. PECHSTEIN, Biochem. Ztschr. 53. 320; C. 1913. II. 791). — Bei Verminderung der Salzkonz. von 0,05 m bis auf m/320 nimmt die Hemmung ab, ist aber immer deutlich wahrnehmbar, bei zweiwertigen Anionen bis zu m/640. — Bei noch stärkerer Verringerung der Salzkonz. bis zu m/5120 findet nach vorübergehender Schwächung der Anionenwrkg. (m/2160) noch eine weitere schwache Hemmung des Enzyms statt. — Bei den Kationen liegt das erste Minimum bei der Salzkonz. m/640, das zweite Minimum bei m/2560. (Biochem. Ztschr. 149. 63–78. Landwirtschaftl. Akad. Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moskau.)

A. R. F. HESSE.

Franz Schlunk, *Der Zweck der Katalase bei den Bakterien und ihre Bewertung als Ferment*. Eingehende Unterss. an verschiedenen Bakterienstämmen lassen die B. von Katalase als eine mit der Lebens- u. Entwicklungsmöglichkeit der Bakterien innig verknüpfte Funktion erscheinen. Die Ektokatalase (vgl. JOHNS, Arch. f. Hyg. 67. 134; C. 1908. II. 967) ist nicht als Ferment zu betrachten, da sie offenbar bei der Zers. von H₂O₂ vermindert wird; Bakterien aus Gemischen von Kulturen u. H₂O₂-Lsgg., in denen noch unzers. H₂O₂ geblieben war, zeigten bei Übergießen mit frischem H₂O₂ sehr geringe oder gar keine Katalaserk. mehr. Vf. schlägt vor, die Ektokatalase den *Aggressinen* zuzurechnen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 92. 116–24. Bremen, Hyg. Inst.)

SPIEGEL.

H. Pringsheim und **W. Kusenack**, *Über Lichenin und die Lichenase*. V. Mitteilung über *Hemicellulosen*. (IV. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 131. 262; C. 1924. I. 923.) Das Lichenin verdankt seine Quellbarkeit der Veresterung mit SiO₂, welche bei gereinigtem Lichenin bis 2,6% der Asche beträgt. Reines Lichenin läßt sich durch Malzauszüge, in welchen die Cellobiase durch 6 monatliches Altern vernichtet u. nur die Lichenase erhalten ist, zu 100% in Cellobiose zerlegt. Die Cellobiose wurde durch Überführung in das α -Octacetat vom F. 195° identifiziert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 137. 265–71. Berlin, Univ.)

GUGGENHEIM.

Frederic James Paton, **Dinshaw Battonji Nanji** und **Arthur Robert Ling**, *Über die Hydrolyse des Endosperms von Phylephas Macrocarpa durch seine eigenen Enzyme*. Aus der Steinnuß kann nicht nur durch Hydrolyse mit Schwefelsäure Mannose gewonnen werden, sondern auch durch die Einw. der eigenen Enzyme, wobei höchstwahrscheinlich als Zwischenprod. ein Trisaccharid gebildet wird. Nach 10tägiger Einw. der Enzyme ist nur noch Mannose nachzuweisen. Die Isolierung des Trisaccharids ist nicht gelungen. (Biochemical Journ. 18. 451–54. Birmingham, Univ.)

KADISCH.

Achilles Machado, *Anwendung der Wheatstoneschen Brücke zur Untersuchung des Hydrolyseverlaufs des Harnstoffs durch die Urease von Soja hispida*. Vf. beobachtet den Verlauf der B. von Ammoncarbonat aus Harnstoff durch Urease bei 40° mittels Leitvermögensmessungen. Das Leitvermögen des Soja-Extraktes wird bestimmt, dann vorgewärmte Harnstofflsg. zugegeben; eine Korrektur für Änderung der Dissoziation mit der Konz. wird nicht angebracht. Da der Anfang der Rk.

schlecht zu fassen ist, wird mit der bekannten Formel $k = \frac{1}{t-t'} \log \frac{a-x'}{a-x}$

gerechnet. k ist für nicht zu verd. Harnstofflsgg. gut konstant, für sehr verd. steigt k mit steigender Hydrolyse an. Die Wirksamkeit der Soja-Extrakte ist ihrem Leitvermögen ungefähr proportional. Ggw. von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zu Beginn der Rk. setzt die Geschwindigkeit der Hydrolyse herab. Die Harnstofflsgg. besitzen stets ein gewisses, der Konz. ungefähr proportionales Leitvermögen. Die Konstanten k sind (auch wenn sie bei kleinen Harnstoffkonz. im Lauf des Vers. ansteigen), der Enzymmenge ungefähr proportional. Andere Amide wie Oxamid, Benzamid, Asparagin werden durch Soja-Urease nicht zers. (Rev. de Chim. pura e applic. [Portugiesisch] [2] 5. 50—61. 1920. Lissabon, Faculd. de Sciencias. Sep.) W. A. ROTH.

P. Bona und C. van Eweyk, *Eine neue Methode zur Untersuchung der Amylase*. Die Methode beruht darauf, daß man das bei Einw. von Amylase auf Glykogen nicht verbrauchte Glykogen nephelometr. bestimmen kann: die Trübung ist der Konz. des Glykogens genau proportional. Glykogen MERCK ist nicht geeignet. Vff. stellten Glykogen aus Lebern von Kaninchen dar, denen 2—3 Stdn. vor Tötung durch Entbluten 50 cem 50%ige Glucoselsg. mit Schlundsonde eingegossen waren. Die von der Gallenblase befreite Leber wurde nach gründlichem Waschen zerschnitten, in Kältemischung gefroren u. unter Zusatz von Kieselgur im Mörser zerrieben; der Brei wurde mit 3%iger Trichloressigsäure verrührt u. nach Zusatz von viel W. abgesaugt. Aus dem Filtrat (mit einem zweiten Extrakt des Rückstandes vereinigt) wurde das Glykogen durch Zusatz des gleichen Vol. A. gefällt u. durch fünfmaliges Umfüllen gereinigt. Bei jedem Präparat muß festgestellt werden, ob die Proportionalität zwischen Trübung u. Glykogengehalt besteht. — Die Best. der Speichelamylase erfolgt so, daß 5 cem verd. Speichel zu 91 cem meist 0,3%ig. Glykogenlsg. + 3 cem $m/3$ Phosphatpuffer + 1 cem $1/10$ -n. NaCl-Lsg. gegeben werden. Temp. $37 \pm 0,05^\circ$. Zu geeigneten Zeiten werden 15 cem des Gemisches in eisgekühlte Fläschchen pipettiert. — Die Konstanten k der monomolekularen Rk. zeigen bis zu 88,6% Spaltung befriedigende Übereinstimmung, während die Werte x/t einen Gang zeigen. — Bei Änderung der Substratmengen 1 : 5 sind die Konstanten der Glykogenkonz. umgekehrt proportional. — k sowie x/t sind den Fermentkonz. nahe proportional. — Das Aciditätsoptimum liegt bei $pH = 6,5$, also wie bei der Stärkespaltung. (Biochem. Ztschr. 149. 174—87. Berlin, Univ.)
A. R. F. HESSE.

Hans Pringsheim und Arthur Beiser, *Über ein Komplement der Amylasen und das Grenzdextrin*. III. (II. vgl. PRINGSHEIM u. SCHMALZ, Biochem. Ztschr. 142. 175; C. 1924. I. 491.) Der nachmittags entnommene menschliche Speichel wirkt mit u. ohne Komplement (= mit Toluol verflüssigte Hefe) besser auf Stärke als der Morgenspeichel; ein Einfluß der Nahrung (normal, stärkefrei oder stärkereich) konnte nicht festgestellt werden. Die Sekretion blieb dauernd konstant. — Amylase verwandelt Amylose quantitativ u. dabei schneller als das Amylopektin in Maltose. Hierbei beeinflußt das Komplement nur die Spaltung der Amylose, nicht die des Amylopektins. Vff. schließen daraus, daß das durch Amylose ohne Komplement nicht spaltbare Grenzdextrin ein Bruchstück des Amylopektins ist. — Grenzdextrin ist ein Trisaccharid, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_3$, Mol.-Gew. 486, $[\alpha]_D^{20} = +158,9^\circ$; Reduktionsvermögen: 0,1008 g Substanz entsprechen 9 mg Cu. Acetylderiv.: gelber Körper, der beim Eingießen des zum Sieden erhitzten Gemisches von 1,5 g Grenzdextrin + 0,05 g ZnCl_2 + 15 cem $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ in k. W. erhalten wird; $[(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5)_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO})_3]$, Mol.-Gew. 864 (in Phenol), $[\alpha]_D^{20} = +146,5^\circ$ (in Acetylentetrachlorid). — Aus Glykogen, auf dessen Ähnlichkeit mit Amylopektin schon mehrfach hingewiesen wurde, werden in Ggw. von Komplement durch Malzauszug (Citratpuffer) in 48 Stdn. 74% Maltose, ohne Komplement 52,9% Maltose gebildet; in 168 Stdn. entstehen 100 bzw. 61% Maltose, während in der gleichen Zeit aus Amylopektin + Komplement 88,3%, aus Amylopektin allein 78,8% Maltose gebildet werden. — Im Malzauszug

ist ein dialysierbares Komplement. Dialysierter Malzauszug verzuckert Stärke in 120 Stdn. zu 94,3% Maltose, während nach Zusatz eines gleichen Vol. der äußeren Dialyselnl. der Malzauszug aus der Stärke 100% Maltose bildet. — Die erhaltene Maltoselsg. krystallisiert leicht. Die Maltose zeigt nach Abpressen von anhaftendem Sirup die Konstanten fast reiner Maltose. — HOLMBERGH (S. 55) findet bei Anwendung von längere Zeit mit Toluol bis zur völligen Zerstörung der Maltase verflüssigter Hefe als „Komplement“ bei *Pankreasamylase* eine minimale, bei *Malzamyase* (bei deren $p_H = 5,1$ die Hefenmaltase unwirksam ist) keine Komplementwirkung. HOLMBERGH findet auch in den Verss. von PRINGSHEIM u. FUCHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1762; C. 1923. III. 1578) keine Komplement-, sondern nur Maltasewrkg., während Vff. die Verss. von HOLMBERGH als Beweis der Komplementwrkg. ansehen. (Biochem. Ztschr. 148. 336—43. Berlin, Univ.) A. R. F. HESSE.

E. Iwanitzky-Wassilenko und **A. Bach**, *Über die Fermentzahlen des Blutes. II. Schwankungen der Katalase- und Proteasezahlen während 24 Stunden bei Tieren und Menschen.* (I. vgl. BACH u. ZUBKOWA, Biochem. Ztschr. 125. 283; C. 1922. I. 1045.) Die bei Kaninchen, Katze u. Mensch bei stündlicher Messung innerhalb von 24 Stdn. erhaltenen Zahlen schwanken um einen für jedes Individuum charakterist. Mittelwert; die Schwankungen betragen für Katalase bei Kaninchen +33 bis -10%, bei Katzen +18 bis -10%, bei Menschen $\pm 9\%$ vom entsprechenden Mittelwert, für Protease bis zu $\pm 100\%$ vom Mittelwert. — Vff. warnen vor Anwendung der Fermentzahlenmethode für klin. Zwecke, solange Umfang u. Ursachen der Schwankungen nicht geklärt sind. (Biochem. Ztschr. 148. 469 bis 473.) A. R. F. HESSE.

A. Bach und **E. Cheraskowa**, *Über die Fermentzahlen des Blutes. III. Die Katalasezahl des Blutes thyreoidektomierter Ziegen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Thyreoidektomie scheint auf die Katalasezahl ohne Einfluß zu sein, was an Tieren einer „Farm für thyreoidektomierte Ziegen“, die „therapeutisch wirksame Milch“ liefern, geprüft wurde. (Biochem. Ztschr. 148. 474—5. Moskau, Karpow-Inst. f. Chemie.) A. R. F. HESSE.

A. Bach und **W. Engelhardt**, *Über die Spezifität der antiphenolatischen Immunsera.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 135. 39; C. 1933. III. 635.) Das Serum von Kaninchen, denen in die Ohrvene Phenolaselsg. gespritzt ist, hat echte antiphenolat. Eigenschaften. Dabei bewirkt das durch Einspritzung von phenolat. Saft aus *Lactarius vellereus* erhaltene Serum eine Hemmung der gleichen Phenolase, nicht aber Hemmung von Phenolase aus *Russula delica* (Guajacol oder Pyrogallol als Substrat). Ebenso verhält sich *Russulaserum* gegen Phenolase aus *Lactarius*. — Beide Sera haben auf Meerrettigerperoxydase + H_2O_2 keinen Einfluß. — Durch Kochen inaktivierte Phenolase kann keine B. von Antiphenolase bewirken; die gleichen Versuchstiere liefern dann bei nachträglicher Immunisierung mit aktiven Säften spezifisch wirkende Antisera. — Bei längerer Einw. des Immunserums wird mehr Phenolase gebunden. — Das Danisz-Phänomen läßt sich bei den antiphenolat. Seren nicht beobachten. — Die Spezifität der Wrkg. des Antiphenolaseserums kann erklärt werden entweder durch eine Verschiedenheit der Zusammensetzung der verschiedenen Phenolasen oder wahrscheinlicher dadurch, daß die Begleitstoffe als Antigene wirken. (Biochem. Ztschr. 148. 456—62.) A. R. F. HESSE.

W. Engelhardt, *Über die Wirkung der Antiphenolase in adsorbiertem Zustande.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Behandlung von antiphenolat. Immunserum mit kolloidem $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, Kaolin, Kohle bei $[H] = 2,5 \cdot 10^{-6}$ wird das Antiferment zusammen mit den Serumproteinen adsorbiert. — Das adsorbierte *Lactarius*antiferment, das seine volle Bindungsfähigkeit gegen die entsprechende Phenolase behalten hat, kann weder durch inaktiven *Lactarius*saft noch durch aktiven *Russula*saft aus dem Adsorbat eluiert bezw. verdrängt werden. (Biochem. Ztschr. 148. 463—68. Moskau, Biochem. Inst. Kommissariat f. Volksgesundheit.) A. R. F. HESSE.

E₂. Pflanzenchemie.

William Harold Pearsall und **James Ewing**, *Die isoelektrischen Punkte von einigen Pflanzenproteinen*. Typ. Pflanzenparenchymsaft hat die $[H^+]$ 5,5—6,5. Der Neutralitätspunkt scheint fast völlig unbekannt zu sein. Die $[H^+]$ wurde colorimetr. nach CLARK bestimmt. Bearbeitet wurden: *Vicia faba*; *Pisum sativum*; *Triticum vulgare*; *Solanum tuberosum*; Hefe u. *Nitella*. Der isoelekt. Punkt lag im allgemeinen bei $pH = 4,5$, seltener bei $pH = 3,3$. (Biochemical Journ. 18. 329—39. Leeds, Univ.)

KADISCH.

T. S. Patterson, *Die färbenden Eigenschaften einiger schottischer Flechten und einiger anderer Stoffe*. Die Verss. wurden im allgemeinen derart angestellt, daß 5 g der gepulverten Flechte mit 250 W. u. 50 ccm konz. NH_3 u. einem Stück Flanell (6 × 3 Zoll) mehrere Std. gekocht wurden. Danach geben: *Usnea hirta*, braune bis gelbgrüne Färbungen; *Evernia prunastri*, *Lobaria pulmonaria*, *Sphaerophorus coralloides*, *Platysma glaucum* u. a. geben ebenfalls braune Färbungen mit Tönung nach Grün. *Lecanora tartarea* gab eine purpurne Färbung mit schwachem Stich in Blau. Der Gehalt dieser Flechte an *Orcin* wurde an mehreren Stücken verschiedener Herkunft zu etwa 4% festgestellt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 189—90. Glasgow.)

RÜHLE.

C. Charaux, *Über die Gegenwart von Aucubin in den Samen von Veronica hederaefolia L.* Das Glucosid der genannten Samen zeigte sich ident. mit Aucubin. (Bull. de la soc. de chim. biol. 4. 568—70. 1922; Ber. ges. Physiol. 25. 200. 1924. Ref. WOLFF.)

SPIEGEL.

Frederick Hardy, *Die Extraktion von Pektin aus der Fruchtschale der Zitrone (Citrus medica acida)*. 180 reife Früchte vom Totalgewicht 9000 g ergaben durch Abschälen 288 g frische weiße Rinde, aus welcher nach maschineller Zerkleinerung durch 3—4malige Extraktion mit k. u. 2malige mit h. A. 100 g eines luftgetrockneten Materials gewonnen wurden. (Feuchtigkeitsgehalt 9,3 g; Asche 3,8 g.) Dies Material wurde 1:50 mit W., verd. HCl, Citronensäure- u. NaOH-Lsg. extrahiert. Von dem entstehenden Extrakt wurde die $[H^+]$ auf colorimetr. Wege u. die Viscosität durch die Ausflußgeschwindigkeit bestimmt. Es ergab sich, daß die Gesamtmenge des extrahierten Pektinogens direkt mit der $[H^+]$ sich ändert, wenn die Extraktion unterhalb des Kp. vorgenommen wird. Sie ist der Temp. direkt proportional, wenn die resultierende Rk. des Extraktes weniger sauer als $pH = 2,0$ ist. Alkal. Extrakte sind pektinogenfrei. Bei 126° im Autoklaven u. pH über 2,0 wird Pektinogen durch Hydrolyse zerstört. Die Viscosität der Extrakte hängt mehr von den Herstellungsbedingungen als von dem Pektinogengehalt ab. (Biochemical Journ. 18. 283—90. Trinidad, B. W. I., Imp. Coll. of Trop. Agricult.)

KADISCH.

Robert Bloch, *Über das „Mesekret“ von Ilex aquifolium*. Die Angaben von A. MEYER (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 36. 5; C. 1918. II. 37) über das V. ölartiger Tropfen in Blättern konnte Vf. bestätigen. Es wurde festgestellt, daß nicht nur in ausgewachsenen Pflanzenteilen, sondern auch schon in den im Sommer angelegten End- u. Blütenknospen in allen Zellen solche Tropfen sich vorfinden. Die Verfolgung der Zu- bzw. Abnahme dieser Tropfen im Verlauf der vegetativen Entw. läßt darauf schließen, daß das Mesekret nicht funktionslos ist, wie MEYER annahm, sondern daß es am Aufbau der Kutikala beteiligt ist u. von der Pflanze an die Bildungsstätten von Kutikala oder Kork verlagert werden kann. Vom Mesophyll geht die Wanderung so langsam vor sich, daß infolge steter Neubildung die Tropfen dauernd wachsen. Durch längere Verdunkelung können die Tropfen auch hier allmählich kleiner werden. Auf Grund mikrochem. Rkk. muß auf die Identität der Tropfen in ausgewachsenen Organen mit denen der Knospen geschlossen werden. Die chem. Natur des Mesekrets hat bisher noch nicht festgestellt werden können. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 42. 255—61. Berlin, Univ.)

HABERLAND.

Luigi Tocco-Tocco, *Über die Ursachen, welche in gealterten Samen die Reaktion des Ströphanthins mit Schwefelsäure verändern.* In 12 Jahre alten Samen von Ströphanthus Kombé fand Vf. Ggw. einer Substanz, die bei 30° in 24 Stdn. die smaragdgrüne Färbung von Ströphanthin MERCK mit 80%ig. H₂SO₄ verschwinden läßt. Durch 1/2-std. Erwärmen wird diese Substanz zerstört. Im Endosperm ist sie nicht vorhanden. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérapie **28**. 289—99. 1923. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. **25**. 396. 1924. Ref. WACHHOLDER.) SP.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Albert Charles Chibnall, *Untersuchungen über den Stickstoffstoffwechsel der höheren Pflanzen.* Teil 5. *Die tägliche Veränderung des Eiweißstickstoffes der Blätter der Kletterbohne.* (4. vgl. Biochemical Journ. **16**. 608; C. **1923**. I. 1599.) Während der Nacht findet ein Abfall des N-Gehaltes der Blätter statt. Die stickstoffhaltigen Abbauprod. des Zellprotoplasmas werden von der Pflanze aus den Blättern forttransportiert. (Biochemical Journ. **18**. 387—94. London.) KADISCH.

Albert Charles Chibnall, *Untersuchungen über den Stickstoffstoffwechsel der höheren Pflanzen.* Teil 6. *Die Rolle des Asparagins in dem Stoffwechsel der reifen Pflanze.* (5. vgl. vorst. Ref.) Die Abbauprod. des N-Stoffwechsels der Bohnenblätter bestehen zum großen Teile aus Asparagin u. unbestimmten anderen Substanzen, die freien Amino-N enthalten. Asparagin scheint der verwertbare Baustein für die Eiweißsynthese in der Pflanze zu sein. (Biochemical Journ. **18**. 395 bis 404.) KADISCH.

Albert Charles Chibnall, *Untersuchungen über den Stickstoffstoffwechsel der höheren Pflanzen.* Teil 7. *Der Blatteiweißstoffwechsel in normalen und abnormalen Kletterbohnenpflanzen.* (6. vgl. vorst. Ref.) Unter bisher unbekanntem Bedingungen ändert sich der Eiweißstoffwechsel der Blätter, so daß kein Asparagin gebildet wird. Hiermit parallel wurden von der Bohne keine Fruchtschoten gebildet. (Biochemical Journ. **18**. 405—7. London u. New Haven.) KADISCH.

D. Marotta und **R. Kaminka**, *Bewertung der Lebenskraft von Getreide auf biochemischem Wege.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma I. Congr. Naz. Chim. pur. ed appl. **1923**. 355; C. **1924**. I. 2029.) Abweichend von dem Ergebnis von A. NEMEC u. F. DUCHON an Hafer u. Bohnen kommen Vf. bei der Unters. von Weizen zu dem Resultat, daß zwischen der Keimkraft u. dem Katalasegehalt keine Parallelität besteht. (Annali Chim. Appl. **14**. 207—8. Rom, Lab. Chim. della Sanita Publica.) OHLE.

Jehiel Davidson und **Edgar T. Wherry**, *Durch wachsende Keimlinge in Säurelösungen hervorgerufene Änderungen in der Wasserstoffionenkonzentration.* (Journ. Agricult. Research **27**. 207—17. U. S. Dep. of Agric. — C. **1924**. II. 680.) SP.

Charles Richet jun., *Wirkung von Formiaten auf das Wachstum einiger in Töpfen kultivierter Pflanzen.* Roggen u. Gerste, die in Töpfen ausgesät u. mit Ca- oder Na-Formiat (in Lsg. oder Substanz) gedüngt wurden, zeigten nach Verlauf von 18 bzw. 25 Tagen gegenüber unbehandelten Samen eine mittlere Zunahme des Gesamtgewichts um 17%; diese Vermehrung ist nur auf eine größere Anzahl von Körnern zurückzuführen, die gekeimt haben; die Gewichtszunahme des einzelnen Halmes gegenüber nicht mit Formiaten behandelten Pflanzen war nur unbedeutend. Die Wrkg. der Formiate bleibt dieselbe, gleichgültig ob die Zugabe vor der Aussaat oder am Anfang der Keimung erfolgt. Bei Töpfen von 200 ccm Inhalt (30 qcm Oberfläche) ist eine Formiatgabe von 10 mg pro Topf unbedeutend, das Optimum wird bei ca. 30 mg erreicht; merkbare Wrkg. zeigt sich noch bei 260 mg; bei 1 g ist kein Einfluß merkbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1922—23.) HAB.

W. Stoye, *Über Einwirkung von Fettsäureestern auf Bakterien.* Im Anschluß an Unterss. von STOELTZNER (Münch. med. Wehschr. **66**. 654. 675; C. **1919**. III.

387. 438) hat Vf. früher (Ztschr. f. Kinderheilk. **33**. 313 [1922]) nachgewiesen, daß im Kote von Säuglingen um so mehr gramfeste Bakterien vorhanden sind, je fettreicher die Nahrung war, während bei fettarmer oder fettfreier die gramnegativen weitaus überwiegen. Es wird jetzt gezeigt, daß die neutralen Fettsäureester trotz ihrer sehr geringen Löslichkeit in W. auf wss. Bakterienaufschwemmungen nach kurzem Schütteln erheblich bakteriolyt. wirken, am stärksten u. schnellsten bei gramfesten Arten, besonders Heubacillen, Staphylo- u. Streptokokken u. bei Verwendung von Estern mit Kpp. von 110—180°, fast genau den nach STOLTZNER in Wachs am besten l. Auch bei Tuberkelbacillen wurden weitgehende Auflösungserscheinungen u. Ansätze zum Verschwinden der säurefesten Substanz erzielt, bei nicht pathogenen säurefesten Bacillen völlige Lsg. u. Verschwinden dieser Substanz in relativ kurzer Zeit. Im Vergleiche mit anderen fettlösenden Stoffen war *Valeriansäureisopropylester* von überlegener Wrkg.; auf Heubacillen wirkte nächst dem am besten *Tetralin*, auf Staphylokokken ebenso stark HCl-haltiges *Trichloräthylen*. (Ztsch. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **103**. 97—105. Halle, Univ.) SP.

E. Kayser und **H. Delaval**, *Radioaktivität und Stickstoffsammler*. Eine aus dem belg. Kongo stammende Mineralienprobe, 60% UO_3 bezw. 173 mg Ra pro Tonne enthaltend, bewirkte in Kulturen von *Azotobacter gracile* eine nach 40tägiger Kultur um 32,6% höhere N_2 -Bindung als Kulturen, die ohne das Mineral angesetzt wurden. Die stimulierende Wrkg. des radioaktiven Minerals tritt besonders deutlich hervor, wenn die zu den Kulturen verwandten Bakterien mehrere Generationen hindurch in mineralhaltigem Nährboden gezüchtet werden; je nach der Bakterienart tritt der Einfluß mehr oder weniger hervor. Gegenüber in Abwesenheit des Minerals gezüchteten Bakterien ergaben sich nach der 3. oder 4. Generation folgende Zunahmen an N_2 bei 15 bezw. 30 mg Mineral pro l Nährlg.: *Azotobacter chroococcum* 67 bezw. 78%; *Azotobacter agile* 35 bezw. 56%, ein zwischen beiden Formen stehendes *Azotobacter* von den großen Komoren 250 bezw. 506% in 40tägiger Kultur. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 110—12.)

HABERLAND.

Manuel Rodrigues Ferro, *Erscheinungen der Bioreduktion*. (Versuch mit Wismut- und Molybdänverbindungen.) Red. durch Mikroorganismen ist bisher bei As-, P-, Sb-, Se-, Te-Verbb. beobachtet worden, Vf. untersucht mit Erfolg Bi- u. Mo-Verbb., Cr u. U bieten gute Aussichten. Als Bi-Präparat wird eine alkal. Lsg. mit 0,137% Bi verwendet, die zu der 10fachen Menge Kulturlsg. gegeben wird. Zur Unters. kommen Bact. coli, Diphtherie-, Typhus-Bazillen, Micrococcus melitensis, Staphylokokken u. Bacillus anthracis. Nach 72 Stdn. findet sich in allen Kulturen (außer in der Bi-freien Kontrollkultur) ein schwarzer Nd. von metall. Bi. — Als Mo-Salz wird *Ammonmolybdat* in 1%ig. Lsg. verwendet. Außer den genannten Mikroorganismen wird noch Bacillus prodigiosus untersucht. Schon nach 48 Stdn. findet sich in allen Kulturen außer der letztgenannten ein blauer Nd., der mit Bac. prodig. erst etwas später auftritt. Setzt man 1% Glucose zu, so tritt die reduzierende Wrkg. vielfach schon nach 24 Stdn. ein, nämlich bei Bact. coli, Bact. typh. u. Micrococcus melitensis. Der blaue Nd. ist wahrscheinlich MUTHMANN'S $Mo_3O_8 \cdot 2H_2O$. — Die Empfindlichkeit der anorgan. Stoffe gegen Bioreduktion ist um so größer, je kleiner ihr At.-Gew. ist. Die bequemsten Reagentien sind Se und vor allem Te in Form der Alkalisalze. Sie können dazu dienen, die Sterilität von Heilmitteln, namentlich subcutan zu applizierenden, festzustellen; besonders gilt das für Gelatinepräparate u. Prodd., die auf dem gewöhnlichen Wege nicht sterilisiert werden können. Bi-, Se-, Te-Präparate scheiden dabei die schwarzen Elemente aus, Mo-Salz gibt hell- oder dunkelblaue Ndd. (Revista de Chim. pura e applie. [Portugiesisch]. [2] **5**. 36—49. 1920. Sep.)

W. A. ROSE.

André Lwoff, *Die synthetische Fähigkeit eines heterotrophen Protisten, Glaucoma piriformis*. Während nach PETERS u. PRINGSHEIM diese Fähigkeit bei

einigen Protisten sehr ausgesprochen ist, besteht sie bei Glaucoma nur in sehr beschränktem Maße. Man erhält gute Kulturen in einer Salzlsg. mit 10% Wittepepton oder Caseinpepton, nicht aber, wenn man diese Peptone durch Seiden-, Fibrin- oder Gelatinepepton oder auch durch ein Gemisch von diesen drei Peptonen ersetzt, obwohl dieses Gemisch alle im Wittepepton vorhandenen Aminosäuren enthält. (C. r. soc. de biologie 91. 344—45. Paris, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

W. Keller, *Über Lysin und Trypsin.* (Ein Beitrag zur Biologie des Twort-d'Herelleschen Phänomens.) In einem Falle, wo durch aktivierten Pankreasextrakt einer Katze im Duodenalextrakt derselben die B. von Lysin nach BORCHARDT (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 37. 1; C. 1919. III. 1033) scheinbar erfolgte, ließ sich nachweisen, daß sie bereits im Duodenalextrakt für sich vorhanden waren, in einem anderen Falle gelang ihre Erzeugung trotz starker trypt. Fähigkeit des Pankreassaftes nicht. Im Darmsafte eines längere Zeit beobachteten Duodenalfistelhundes zeigte sich Unabhängigkeit des lyt. Verh. vom Trypsin, mit dem das sekundär erzeugte Lysin nicht ident. ist. Wo eine B. von Lysin mit Handelspräparaten von Pankcreastrypsin beobachtet wurde, beruht sie wahrscheinlich auf Verunreinigung dieser Präparate mit dem lyt. Agens. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 103. 177—92. Heidelberg, Univ.) SPIEGEL.

R. Doerr und **G. Rose**, *Die Thermoresistenz der übertragbaren Lysine (Bakteriophagen).* Die Thermoresistenz ist ein Prod. verschiedener Faktoren, der [H], der Ausgangskonz. an Lysin, der außerdem vorhandenen Stoffe, des Alters der Lysine. Für Vergleich der Angaben sind ferner die benutzten Methoden zu berücksichtigen. Die eigenen Unterss. der Vf. ergaben folgendes: Unter sonst gleichen Umständen erfährt das Lysin durch Erhitzen in zugeschm. Ampullen stärkere Abnahme (auch völliges Verschwinden) als in offenen Gläsern. In Mischung zweier Lysine (Coli u. Ssiga) war die Resistenz jedes einzelnen erheblich größer als bei Erhitzen für sich. Die dabei erreichten hohen Temp. (84—85° bis zu 1 Stde. ohne völlige Zerstörung) sprechen gegen die Theorie vom belebten Virus. Verd. mit dest. W. führt zu erheblicher Steigerung der Thermolabilität, was nicht durch die Hypotonie bedingt ist. 100fach verd. Nährbouillon hebt die Hitzeempfindlichkeit völlig auf, auch 2-wertige Kationen (Ca) spielen eine Rolle. (Schweiz. med. Wochenschr. 54. 10—13. Basel, Univ; Ber. ges. Physiol. 25. 250. Ref. VON GUTFELD.) SPIEGEL.

J. Bronfenbrenner und **Charles Korb**, *Wirkung des Alkohols auf den sogenannten d'Herelleschen Bakteriophagen.* Behandlung lyt. Filtrate mit der 10fachen Menge 95%ig. A. zerstört bei Zimmer- u. Eisschranktemp. in 15 Min. schon 99,9% des Lysins; im Präzipitat finden sich < 0,1%, in der überstehenden Fl. nur Spuren. In 3—8 Stdn. ist bei Zimmertemp. alles Lysin zerstört, im Eisschrank erst nach Tagen. Die verbliebene lyt. Wrkg. kann in Serien übertragen werden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 177—79. New York, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.; Ber. ges. Physiol. 25. 251. Ref. VON GUTFELD.) SPIEGEL.

J. Sack, *Nitratbildende Bakterien.* Bei Unters. von Gartenerde fand Vf., daß außer dem Nitrobacter Winogradskyi, dessen Kolonien hellbraune, bei längerem Stehen dunklere Farbe haben, noch wenigstens 4 nitratbildende Arten existieren, die er nach dem Aussehen der Kolonien auf Nitritagar als *Nitrobacter roseo-albus*, *Nitrobacter flavus*, *Nitrobacter punctatus* u. *Nitrobacter opacus* bezeichnet. Sie vermögen auch Cellulose anzugreifen, können in Nährböden mit vielen organ. Stoffen leben u. auch hier Nitrat aus Nitrit bilden. Sie vertragen das Austrocknen u. fungieren auch bei Ggw. von (NH₄)₂SO₄. Ihren C-Bedarf können sie aus verschiedenen organ. Stoffen, wie Dextrose, Lävulose, Saccharose, Lactose, Mannit u. Cellulose decken, ferner aus freiem CO₂, nicht aber aus Carbonaten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 62. 15—24. 1 Tafel. Groningen, Landwirtschaftl. Reichsversuchsstat.) SPIEGEL.

Jakob Perlberger, *Über die fermentative Wirkung der Gruppe des Bacillus mycoides und seiner nächsten Verwandten auf Kohlenhydrate nebst einigen Bemerkungen über die Morphologie dieser Gruppe.* Die untersuchten Stämme vermögen mit Ausnahme des *B. mycoides* var. *ovodthylicus* WAGNER, dessen Zugehörigkeit zu der Gruppe zweifelhaft ist, aus Kohlenhydraten kein Gas zu bilden. Im sonstigen Verh. gegen Zucker, 6-atomige Alkohole u. Glucoside zeigen sie große Mannigfaltigkeit. Die Farbstoffbildner *B. mycoides corallinus* HEFFERAN, *B. mycoides roseus* SCHOLL u. *B. mycoides bruneus* γ lassen die Kohlenhydrate usw. unverändert. Die anderen bilden Säure aus Dextrose, Lävulose (mit Ausnahme von *B. olfactorius*), Dextrin (außer *B. filamentosus sporadicus*), Maltose (außer dem eben genannten u. *B. robur*). Andere Monosaccharide werden seltener angegriffen, am häufigsten noch Mannose (*B. filamentosus sporadicus*, *B. mycoides* FLÜGGE Nr. 3 u. 4, *B. peritomatus* u. *B. mycoides* GERSBACH), seltener Galaktose (*B. Mazun* GRUBER u. HUSZ, *B. petroselinii* u. *B. mycoides* GERSBACH). Wie Maltose wird auch Saccharose von mehreren Stämmen (*filamentosus*, *B. gniosporus*, *B. loxosporus*, *B. robur*, *B. petroselinii*, *B. rugosus* HENRICI, *B. peritomatus*, *B. mycoides* GERSBACH) gespalten, Lactose aber niemals, Raffinose durch *B. mycoides* γ , *B. Ellenbachia* CARON-BREDEMANN, *robur*, FLÜGGE Nr. 3 u. 4, *rugosus* u. GERSBACH. Gegen Glucoside verhalten sich diejenigen negativ, die auch Glucose nicht spalten, außerdem aber der Flüggesche Stamm Nr. 4, während Nr. 3 nicht nur Arbutin u. Salicin, sondern auch Amygdalin bis zur B. von Säure zu verändern vermag. Von den beiden Methylglucosiden wird das α -Glucosid nur von *peritomatus* so weit angegriffen, das β -Glucosid viel häufiger (*filamentosus*, *Mazun*, *Ellenbachia*, *robur*, *petroselinii*), Amygdalin nur noch durch *olfactorius* u. *robur*, von denen der letzte Maltose nicht zu spalten vermag, Arbutin u. Salicin viel häufiger. *Filamentosus* u. *rugosus* bilden aus Salicin auch Gas. Der schon oben als abweichend erwähnte *B. mycoides* var. *ovoäthylicus* ist gegenüber sämtlichen Glucosiden sehr aktiv, bildet aus Amygdalin nur Säure, aus den anderen auch Gas. — Auf die morpholog. Bemerkungen kann nur verwiesen werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 62. 1—15. Wien, Serotherapie. Inst.; Mikrobiol. Sammlung.) SPIEGEL.

N. L. Söhngen und C. Coolhaas, *Die Vergärung der Galaktose durch Saccharomyces cerevisiae.* Bei Aufenthalt des *S. cerevisiae* in galaktosehaltigen Lsgg. erwerben die neugebildeten Zellen die Fähigkeit, diesen Zucker zu vergären. Die in ihnen vorhandene *Galaktosezymase* ist gegen schädigende Einflüsse widerstandsfähiger als *Glucosezymase* u. läßt wie diese bei Schädigung einen geringen, auch nach vollständigem Aufhören des Wachstums noch wirksamen Rückstand. Sie schwindet nahezu parallel der Menge des vergorenen Nichtgalaktosezuckers. (Tijdschr. v. vergel. Geneesk. 9. 22—34. 1923; Ber. ges. Physiol. 25. 247. 1924. Ref. ZEEHUISEN.) SPIEGEL.

Juda Hirsch Quastel, *Über die Gärung der ungesättigten Dicarboxylsäuren.* Teil I. *Fumarsäure.* Bernsteinsäure wird von *Bac. pyocyaneus* zu niederen Fettsäuren gespalten, *Fumarsäure* hauptsächlich in *Essigsäure*. Fumarsaures Ammonium wird in 30 Stdn. völlig verbraucht, *Bernsteinsäure* langsamer. Bei steigendem pH wird $(NH_4)_2CO_3$ gebildet. *Bac. pyocyaneus* u. *Bac. fluorescens* liquef. geben auf diesem Nährboden mit Nitroprussidnatrium u. Guajacol Farbrkk. auf *Brenztraubensäure* (nachgewiesen als p-Nitrophenylhydrazon), welche zur Differentialdiagnose obiger Erreger verwandt werden können. Best. des O_2 -Verbrauchs u. der CO_2 -Bildung ergaben für *Fumarsäure* folgenden Abbau: $CO_2H \cdot CH : CH \cdot CO_2H \rightarrow CO_2H \cdot CH : COH \cdot CO_2H \rightarrow CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H \rightarrow COOHCOCH_3 + CO_2$; $COOHCOCH_3 + O = COOHCH_3 + CO_2$. Eine Bilanz zwischen *Fumarsäure* u. ihren Vergärungsprodd. gibt Rechenschaft über 90% der *Fumarsäure*. (Biochemical Journ. 18. 365—80. Cambridge, Biochem. Lab.) KADISCH.

E₄. Tierchemie.

Maurice Piettre und Clément Roëland, Trimyristin, ein Milchglycerid. Vff. konnten *Trimyristin* aus Milch darstellen, indem die nach längerem Stehen in einem kühlen Raume abgesetzte Sahne mit Adamscher Fl. (1000 Teile 75^o/_{ig}. A. + 1100 Teile Ä.) durchgeschüttelt u. die von der mit Flocken durchsetzten wss. abgetrennte A.-Ä.-Schicht nach Zugabe von Ä. in einem kühlen Raume der Verdunstung überlassen wurde. Es entstehen lange Blättchen, F. 52—54^o, unl. in W., ll. in Ä., unl. in k. A., beim Verseifen entsteht *Myristinsäure*, ll. in Ä., l. in A., längliche Nadeln, F. 50—52^o. Erhalten wurde aus 1 l Milch 1 g des Triglycerids; da die Abscheidung der Sahne jedoch nicht vollständig war, kann man 2—2,4^o/ _{Trimyristin als vorhandene Menge annehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2283—85.)}

HABERLAND.

Dorothy Mary Moyle, Eine quantitative Untersuchung über den Bernsteinsäuregehalt des Muskels. I. Die Bernsteinsäure wurde als Silbersalz bestimmt. — Nackenmuskulatur des Rindes; Muskulatur des Hundes u. Schafes wurden frisch u. nach Stunden untersucht, teils in KMnO₄-Lsg., teils in KCN-Lsg. teils unter N aufbewahrt. Es wurde eine vergrößerte Menge Bernsteinsäure im Muskel von Rind, Hund, Schaf, Ratte — vielleicht auch Frosch — nach anaerober Bebrütung in Phosphatpufferlsg. von p_H = 7,0—8,4 gefunden. Durch Glutamin u. Asparaginsäure wächst die Ausbeute; durch gewisse Pankreaspräparate wird sie herabgesetzt. In der roten Muskulatur des Kaninchens ist der Bernsteinsäuregehalt viel größer als in der weißen Muskulatur. (Biochemical Journ. 18. 351—64. Cambridge, Univ.)

KADISCH.

H. Fischer und W. Zerweck, Über den Harnfarbstoff bei normalen und pathologischen Verhältnissen und seine lichtschützende Wirkung. Zugleich einige Beiträge zur Kenntnis der Porphyrinurie. 1600 l Harn wurden im Vakuum konz., von den abgeschiedenen Krystallen filtriert u. dialysiert. Der Farbstoff bleibt im Dialysatrückstand u. kann, wenn die Salze u. der Harnstoff entfernt sind, beim Ansäuern abgeschieden werden. Ausbeute aus 1 kg Sirup 3 g amorpher Farbstoff, C 52^o/_o, H 6^o/_o, N 11^o/_o, S 2^o/_o. Aminosäuren-N war nur wenig vorhanden. Durch Red. mit JH-Eg. wurde die Abwesenheit von Pyrrol festgestellt. Trypsin ist ohne Einw. Die totale Hydrolyse wurde erzielt durch Einleiten von HCl in die ammoniakal. Lsg. Im Hydrolysat finden sich 10^o/_o des Gesamt-N als Monoaminosäuren-N. Nach KOSSEL ließ sich Arginin u. Histidin, jedoch kein Lysin isolieren. Von Monoaminosäuren-N konnten Tyrosin u. Leucin qualitativ nachgewiesen werden. Die Verb. ist demnach ein Eiweißkörper, jedoch nicht ident. mit den Oxyprotein-säuren. Von dem durch ABDERHALDEN u. PREGL (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 19; C. 1905. II. 1368) beschriebenen schwer dialysierbaren Körper aus Harn unterscheidet sie sich durch den geringen Leucingehalt. Ein sehr ähnlicher Eiweißkörper ist der im Harn des Porphyrinurikers enthaltene braune Farbstoff. Dieser läßt sich aus dem Harn mit Al(OH)₃ niederschlagen, aus dem Adsorbat mit NH₃ auswaschen u. durch Ansäuern abscheiden. Ausbeute 5 g aus 20 l C 49,15^o/_o, H 6,14^o/_o, N 10,85^o/_o, S 2,73^o/_o. Beim Abbau wurden ungefähr dieselben Resultate erhalten, wie beim n. Harnfarbstoff. Tyrosin, Leucin, Arginin u. Histidin anwesend, Lysin 0. Es wird vermutet, daß der n. Harnfarbstoff u. der patholog. braune Farbstoff im Porphyrinurikerharn von der Eiweißkomponente des Myohämoglobins stammen, dem Chromoprotein, das sich in den Muskeln in geringer Menge neben dem gewöhnlichen Hämoglobin vorfindet. Der Zerfall des Myohämoglobins in Koproporphyrin u. Eiweiß u. die Ausscheidung dieser beiden Komponenten findet normalerweise in geringerem Maße statt u. liefert die im n. Serum u. Harn vorhandenen geringen Mengen Koproporphyrin u. den n. Harnfarbstoff. Bei patholog. Vorgängen steigert sich der Zerfall des Myohämoglobins unter ent-

sprechend vermehrter Ausscheidung der beiden Spaltprodd. u. Carboxylierung eines Teils des Koproporphyrins zu Uroporphyrin. Zahlreiche Beobachtungen über das Vorkommen von Porphyrin im Serum u. in den Ausscheidungsprodd. von Normalen u. Porphyrinurikern bestätigen diese Hypothese. Die Kreatinin- u. Purinausscheidung ist beim Porphyrinuriker nicht verändert. Bei perniziösen Anämien u. in einem „Morsharn“ wurde eine beträchtliche Zunahme der Koproporphyrin-Ausscheidung festgestellt, ebenso bei einer Patientin, die seit Jahren täglich 0,3 g Luminal zu sich nahm. Beim Kaninchen konnte durch Sulfonal keine Zunahme des Porphyrins erzielt werden, jedoch durch letale Dosen von Nitrobenzol. Bei der Verarbeitung von 100 l Mischharn Gesunder konnte Koproporphyrin neben wenig Uroporphyrin nachgewiesen werden. Der braune Farbstoff ist ein Lichtschutz für den Porphyrinuriker u. bewirkt, daß die im Harn enthaltenen Porphyrinkörper nicht sensibilisieren. Auch die Lichtsensibilisation von Paramäcien durch Eosin u. Methylenblau wird verhindert, wenn man der Suspensionsfl. den braunen Farbstoff oder den n. Harnfarbstoff beifügt. Der Unterschied der Lichtgiftigkeit verschiedener Sensibilisatoren gegenüber Paramäcien ist sehr groß. In gleicher Konz. tötete das Aetioporphyrin bereits nach 1 Min., das Eosin, Methylenblau, Hämatoporphyrin u. Myoporphyrin nach 7 Min. Bestrahlung, bei Uroporphyrin trat erst nach 50 Min. der Tod ein u. bei Koproporphyrin noch nicht nach 1½ Std. — In einem Anhang der Arbeit nehmen die Vff. Stellung zu den Veröffentlichungen von SCHUMM (Ztschr. f. physiol. Ch. 126. 169; C. 1923. III. 155.) (Ztschr. f. physiol. Ch. 137. 176—241. München, Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

H. Fischer und W. Zerweck, Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine. VII. Über Uroporphyrinogen-heptamethylester und eine neue Überführung von Uro- in Koproporphyrin. (VI. vgl. S. 67.) Die Trennung des Kopro- von Uroporphyrin im Harn kann statt mit Ä. oder über den Methylester auch durch h. Eg. erfolgen, in welchem ersteres zl., letzteres fast unl. ist. Neben diesen beiden Porphyrinen konnte aus der Mutterlauge des Uroporphyrinmethylesters ein *Porphyrinmethylester vom F. 227°* isoliert werden, derbe schraubenförmige Krystalle aus Chlf. + CH₃OH, Absorptionsspektrum zwischen demjenigen des Uro- u. Koproporphyrins. Ein 2. *Porphyrinester vom F. 255—257°* wurde durch Veresterung des Uroporphyrins mit (CH₃)₂SO₄ erhalten, sternchenförmige Nadeln aus Chlf. + CH₃OH. Absorption in konz. HCl: I 600,1, II 579,4, III 555,5, End 434. Cu-Salz aus Eg. + Cu-Acetat, rote Krystalle, F. 292°. Der Methylester vom F. 286—287° des Uroporphyrins ließ sich mit (CH₃)₂SO₄ nicht in den Ester von 257° verwandeln, auch nicht benzoylieren oder acetylieren, jedoch zur Leukoverb. hydrieren. Bei der totalen Red. des Uroporphyrins in der Hitze wurden die früheren (Ztschr. f. physiol. Ch. 98. 78; C. 1917. II. 539) Resultate bestätigt. Mit HJ—Eg. + PH₄J entstehen in der Kälte keine Basen. Aus der entsprechenden Fraktion wurde in geringer Menge ein N-u. wahrscheinlich auch O-freies Prod. isoliert, C 82,80%, H 14,40% als Rohprod. analysiert, ferner eine nicht krystallisierende Pyrrolcarbonsäure, die mit H₂CrO₄ eine kryst. Säure, wahrscheinlich ein Gemisch der carboxylierten Hämatinsäure u. carboxylierten Maleinsäureanhydridderiv. Bei der Red. wird 1/3 des Pyrrol-N als NH₃ abgespalten, was darauf deutet, daß im Uroporphyrin 2 Oxypyrrolkerne enthalten sind. Die früher (l. c.) bei der Oxydation des Uroporphyrins erhaltene carboxylierte Hämatinsäure erwies sich als opt. inakt., weshalb sich zwischen den l. c. aufgestellten Formeln nicht entscheiden ließ. Beim Erhitzen von Uroporphyrin, das neben 2 Hydroxylen 7 Carboxyle enthält mit 1% ig. HCl unter Druck, erfolgte unter Abspaltung von CO₂ Abbau zum Koproporphyrin, in welchem nach gemeinsam mit HILGER ausgeführten Verss., 4 Carboxyle an einer O-freien Grundsubstanz gebunden sind, was für biolog. Beziehungen zwischen diesen beiden Porphyrinen spricht. Durch Zusatz von Eg. zu einer äth. Lsg. des Koproporphyrins werden

dessen Absorptionsbanden nicht wesentlich verschoben. — *Leukoverb. des Uroporphyrinmethylesters* $C_{47}H_{54}O_{18}N_4$; B. aus dem Ester mit Pt in Eg bei 100°, F. 146°, sl. in $CHCl_3$, ll. in A., h. A. u. h. CH_3OH . Aus letzterem in farblosen Prismen, F. 148°. Mol. Gew. in Bzl. 107°. Beim Zutritt von O erfolgt Rückverwandlung in den Uroporphyrinester $C_{47}H_{50}O_{18}N_4$. (Ztschr. f. physiol. Ch. 137. 242—64, München, Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

John Ronald Bruce, *Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Gewebe des Herings in Beziehung zu Alter und Geschlechtsreife*. Unter der Annahme, daß die „Winterringe“ der Schuppen als Merkmal des Alters gelten, ließ sich in jedem Stadium der Geschlechtsreife Abnahme des Gehaltes an W. u. Eiweiß, Zunahme des Gehaltes an Fett mit zunehmendem Alter feststellen. Vergleich der Zus. von Muskel, Leber u. Geschlechtsdrüsen während der mittleren Reifeperiode läßt darauf schließen, daß der Stoffwechselbedarf der letzteren wesentlich durch die Fettreserven der Leber bestritten wird, während das Muskelgewebe erst kurz vor dem Laichen beiträgt. Über die Rolle des P läßt sich nach den bisherigen Verss. noch nichts Bestimmtes sagen. (Biochemical Journ. 18. 469—85. Port Erin, Marine Biol. Stat.) SPIEGEL.

René Fabre, *Analyse einer Punktionsflüssigkeit aus einem allgemeinen Ödem*. Die in 3 Tagen durch Punktion aus dem Ödem eines Herz- u. Nierenkranken gewonnene Fl. betrug mehr als 10 l, sie war leicht gelb gefärbt u. opalisierte kaum; sie schäumte beim Schütteln; Rk. schwach sauer, $D^{15} = 1,009$. Die Eiweißstoffe bestanden aus echtem Eiweiß (Serin u. Globulin), 1,20 g im l, ferner war darin enthalten im 1:0,92 g Harnstoff, 0,43 g Harnstoff-N; 0,034 g NH_3 der NH_4 -Salze; 0,66 g Gesamt-N; 5,73 g NaCl. Das Blut enthielt zur Zeit der Punktion 0,89 g N. Aus der Unters. ergibt sich die Natur der Fl. als Ergebnis einer tiefgreifenden Änderung des Nierenfilters. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 29. 484—85.) DIETZE.

E₅. Tierphysiologie.

O. Meyerhof, *Die Energieumwandlungen im Muskel*. VII. Mitteilung. Weitere Untersuchungen über den Ursprung der Kontraktionswärme. (VI. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 22; C. 1922. III. 1235.) Die Verbrennungswärme wasserfreien Glykogens beträgt etwa 3815 Cal. (vgl. SLATER, Journ. of Physiol. 58. 163; C. 1924. I. 1689, der 3906 Cal. fand), bezogen auf die Formel $C_6H_{12}O_6$. Für das direkt verbrannte Glykogenhydrat, $C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$, ergab sich durchschnittlich 3799 Cal., daraus für gel. Glykogen 3790 Cal. Die Differenz gel. Glykogen → verd. Milchsäure ist somit 188 Cal. Die fermentative Spaltungswärme des Glykogens in ein Gemisch von Maltose u. Glucose ergibt sich pro 1 g Glykogenhydrat zu etwa 10 Cal. Unter Berücksichtigung der negativen Lösungswärme der Glucose von 12,5 Cal. folgt hieraus 3770 Cal. für gel. Glykogen, wenn man an Stelle der unsicheren Verbrennungswärme der Maltose den Wert für Glucose einsetzt. Die Reaktionswärme der Milchsäure im Muskel beträgt in den ersten Stdn. der Ruheanaerobiose von nicht abgeäuerteten Froschschenkeln in KCN-haltiger neutraler Ringerlsg. durchschnittlich 389 Cal., nach vorausgegangener 18std. Inkubation bei 22°, nach Abhäutung u. Suspension in stark bicarbonathaltiger Ringerlsg. 222 Cal. Im lebenden Muskel erhält man eine molare Reaktionswärme von Valeriansäure von 10000 Cal. Die Beeinflussbarkeit der Dissoziationswärme, bestimmt an den Aminosäuren Glykokoll, Alanin, Leucin, ändert sich nicht wesentlich, solange diese gel. sind, u. ist in A. ebenso groß wie in W., verschwindet dagegen bis auf 1200 Cal. statt 11000 Cal. pro Mol. in HCHO. — Höchstens eine geringe Menge Glykogen wird nach Ablauf der Kontraktion gespalten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 204. 295—331. Kiel, Univ.) WOLFF.

S. Lejtes, *Einfluß der biogenen Amine auf den Blutbestand*. $CH_3 \cdot NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$

u. $(CH_3)_3N$ machen subcutan bei Kaninchen gesteigerte Erythropoese u. B. junger Erythrocytenformen. (Wratschebnoje Djelo 6. 78—84. 1923. Charkow, Med. Inst.; Ber. ges. Physiol. 25. 218. 1924. Ref. SEREJSKI.) SPIEGEL.

Sergius Morgulis und **A. C. Edwards**, *Chemische Veränderungen im Blut während des Fastens und nachfolgender Wiederfütterung. Versuche an Hunden*. I. Nichteiweiß-N u. Harnstoff-N des Blutes nehmen in der Regel schon in frühem Stadium des Hungers zu u. bleiben auf mehr oder weniger fester Höhe, bis im letzten Stadium neues u. weit größeres Anwachsen erfolgt. Aminosäure-N bleibt entweder unverändert oder kann anfangs ab-, dann am Schlusse wieder zunehmen. Harnsäuregehalt wächst fortschreitend. Kreatinin bleibt konstant, während Kreatin, anfangs zuweilen vermindert, später schnell ansteigt. Zucker u. Cl, gewöhnlich in der 1. Hälfte vermindert, nehmen später wieder zu, zuweilen über die Norm. — Wird auch W. vorenthalten, so scheint die Veränderung des Blutes nicht anderer Art, sondern lediglich quantitativ gesteigert. — Bei wiederholten Hungerperioden können die Veränderungen weniger ausgesprochen auftreten oder ganz ausbleiben, nur die Gesamtmenge der festen Bestandteile nimmt, wie auch im ersten Falle, zu. — Wird nach längerer Hungerperiode wieder gefüttert, so nehmen schon in den ersten Tagen Nichteiweiß-N u. Harnstoff-N, Harnsäure u. Kreatin schnell ab, um nach 35—45% Gewichtszunahme wieder zu steigen mit der Neigung, die ursprünglichen Werte der Vorhungerperiode wieder zu erreichen. Der Aminosäure-N erfährt bei Wiederfütterung nur geringe, Kreatinin keine Veränderung. Die Gesamttrockensubstanz fällt bei deren Beginn plötzlich ab, u. mit Erreichung des ursprünglichen Körpergewichtes wird annähernd n. Zers. des Blutes hergestellt. (Amer. Journ. Physiol. 68. 477—98. Univ. of Nebraska Coll. of med.) SPIEGEL.

N. Okuneff, *Über den Einfluß lokaler thermischer Reize auf die Abwanderung eines intravenös injizierten kolloidalen Farbstoffs aus dem Blute*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 579; C. 1924. I. 787.) Örtliche Hitzebehandlung beschleunigt die Abwanderung von Trypanblau aus dem Blute bei Kaninchen durch vermehrten Übertritt ins Gewebe an der erwärmten Stelle. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 204. 261—65. St. Petersburg, Mil.-med. Akad.) WOLFF.

P. Lecomte du Nouy, *Über die monomolekulare, an die roten Blutkörperchen und die Capillarwände adsorbierte Schicht*. (Vgl. S. 690.) Um jedes rote u. weiße Blutkörperchen u. an der Innenwand der Bluteapillaren ist eine monomolekulare Schicht aus Plasmaciweiß gelagert, die ziemlich dünn sein muß wegen der Konz. der Plasmaproteine u. wegen des Verhältnisses Oberfläche: Vol. in Gefäßen mit einem Durchmesser von ca. 10 μ . Die Fl. in den Capillaren ist zumindest sehr arm an Plasmaproteinen, wenn nicht frei davon, solange die Körperchen noch nicht diese Schicht adsorbiert haben. In Ringerlg. verlieren rote Blutkörperchen sicher andere adsorbierte Schichten, behalten aber die erwähnte Eiweißschicht. Die mittlere Dicke dieser Schicht, gemessen mit Hilfe der Oberflächenspannung, ist etwa $41 \cdot 10^{-8}$ cm oder 41 Å. (C. r. soc. de biologie 90. 1450—52. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

M. Weinberg und **P. Goy**, *Das Botulinusanatoxin*. Das durch Behandlung mit Formol entgiftete Toxin (vgl. C. r. soc. de biologie 90. 269; C. 1924. I. 1948) (Anatoxin) läßt sich gut zur Immunisierung von Laboratoriumstieren verwenden. Die so behandelten Tiere zeigen sehr deutliche akt. Immunität, ihr Serum floccit in Ggw. des Toxins u. hat gegen dieses starke antitox. Wrkg. (C. r. soc. de biologie 91. 148—49.) SPIEGEL.

Roger S. Hubbard, **Samuel A. Munford** und **Ellery G. Allen**, *Magensaft-absonderung und „Alkaliflut“ im Harn*. (Vgl. HUBBARD u. MUNFORD, J. Am. Med. Assoc. 80. 304; C. 1923. III. 1042.) Die n. Alkalizunahme im Harn nach der Mahlzeit fehlt bei Achlorhydrie des Magensaftes, beim nüchternen, hungernden

Menschen. — Die HCl-Bildung im Magen ist von großer Bedeutung für die Acidität des Harns. (Amer. Journ. Physiol. 68. 207—12. Clifton Springs.) MÜLLER.

Frank A. Csonka, *Verschiedenheiten von Eiweiß als Faktoren bei der Bildung von Hippursäure*. Die Ausscheidung von Hippursäure im Harn ist beim Schwein bei Verfütterung von Casein neben Benzoesäure ebenso groß als mit Benzoesäure allein (im Hunger), bei Fleischfütterung etwas größer, bei Gelatinefütterung deutlich vermehrt. Nach Casein ist der Gehalt des Harnes an reduzierenden Substanzen größer als nach Gelatine. Nach Benzoat ist der Gesamt-N des Harnes vermehrt. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 169—70. New York, CORNELL Univ. med. coll.; Ber. ges. Physiol. 25. 209. Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

James Matthews Duncan Scott, *Der Einfluß von Eisen und Fett auf die Heilung der chronischen experimentellen Rattenanämie*. Anämie kann durch Mangel an Eisen in der Nahrung experimentell beim Tiere erzeugt werden. Für die Heilung genügt nicht die Darreichung von Fe, wenn die Nahrung sonst unzureichend ist. (Biochemical Journ. 18. 347—50. Cambridge, Physiolog. Lab.) KADISCH.

Helen S. Mitchell, **Phoebe J. Bradshaw** und **Edwin R. Carlson**, *Haarballenbildung bei Ratten durch bestimmte Konsistenz der Nahrung*. Bei dem üblichen Rattenfutter nach OSBORNE u. MENDEL, das viel Fett enthält, findet man bei 90% der Tiere im Magen Haarballen, die Anlaß zu Entzündungen u. Störung der Entw. der Tiere gaben. Bei trockener, fettarmer oder fl. Nahrung findet man diese Erscheinung nicht. — Man soll Ratten also bei Vitaminverss. fettärmer füttern. (Amer. Journ. Physiol. 68. 203—6. Battle Creek Sanit.) MÜLLER.

G. Mouriquand, **Paul Michel** und **M. Milhaud**, *Wirkung einiger Mineralwässer auf die Ernährung des Meerschweinchens bei normaler oder mangelhafter Kost*. Den mit Gerste u. Hafer (skorbuterzeugender Kost) ernährten Tieren wurden Wässer von Vichy (NaHCO₃-haltig), Challes (NaHS-haltig) u. zum Vergleiche 1%ig. NaCl-Lsg. subcutan injiziert. Gleichfalls begonnene Verss. mit W. von Brides (NaCl u. Na₂SO₄) mußten aus äußeren Gründen abgebrochen werden. Die NaCl-Lsg. war ohne Wrkg., Vichy verzögerte das Auftreten der Skorbuterscheinungen, nicht aber das schließliche Eingehen. Challes dagegen beschleunigte die Symptome, besonders diejenigen vom hämorrhag. Typus u. bewirkte Dystrophie der Knochen. (C. r. soc. de biologie 91. 210—12. Lyon, Fac. de méd.) SPIEGEL.

Cornelia Kennedy, *Die Ernährungseigenschaften des wilden Reises (Zizania aquatica)*. In 4 Proben der Samen wurden gefunden: W. 7,74—8,93, Asche 1,09 bis 1,38, Eiweiß 13,36—14,40, Ä.-Extrakt 0,455—0,893, Rohfaser 1,29—1,94, Stärke 60,47—65,26, l. Kohlenhydrate (als Glucose) 2,33—2,93%, von Aschenbestandteilen Ca 0,018, Mg 0,080, K 0,055, Na 0,064, P 0,424, S 0,252%. In Rattenverss. zeigten sie sich zur alleinigen Ernährung ungeeignet. Der wilde Reis hat zwar größeren Eiweißgehalt als viele andere Cerealien, gleicht ihnen aber darin, daß das Eiweiß von ziemlich niedrigerem biolog. Werte u. daß auch das anorgan. Material ungeeignet ist, ferner in mangelhaftem Gehalte an Vitamin A. Immerhin ist er den geschliffenen kultivierten Reis durch bessere Beschaffenheit des Eiweißes u. durch hinreichenden Gehalt an Vitamin B überlegen. (Journ. Agricult. Research 27. 191 bis 224. Minnesota Agr. Exp. Stat.) SPIEGEL.

Herbert M. Evans, *Alleinige Ernährungsnotwendigkeiten für die Lactation*. Verss. mit „reinen“ Nahrungstoffgemischen, ergänzt durch die bekannten Vitamine, ergaben stets eine Minderung der Wertigkeit der Milch bzgl. Wachstums u. Vermehrungsfähigkeit der Jungen. Dies muß auf das Fehlen eines noch unbekanntem Faktors bezogen werden, der mit n. Nahrung zugeführt wird. (Science 60. 20—22. Univ. of California.) SPIEGEL.

M. Zolog, *Wirkung des Fehlens von Vitamin C auf die Anaphylaxie*. Sensibilisierung von Meerschweinchen, die mit von Vitamin C freier Kost ernährt waren, mit

Pferdeblut oder dessen Erythrocyten machte sie gegen folgende Injektion des Antigens weniger empfindlich als n. Tiere. Der Unterschied war um so größer, je länger die mangelhafte Ernährung gedauert hatte. (C. r. soc. de biologie 91. 215—17. Cluj, Univ.) SPIEGEL.

A. Palladin und A. Kudrjowzeff, *Zur Biochemie des experimentellen Skorbutis*. Der durch Beseitigung von Vitamin C aus der Nahrung bei Meerschweinchen hervorgerufene Skorbut geht mit Störungen des N-, speziell des Kreatinstoffwechsels einher. Der Gehalt an Kreatin in den Muskeln nimmt allmählich zu (von n. 0,369 bis zu 0,508%), im Harn erscheint es in Mengen, die im Verlaufe der Krankheit gleichfalls steigen. Auch die NH₃-Ausscheidung steigt relativ. (Wratschebnoje Djelo 6. 63—68. 1923; Ber. ges. Physiol. 25. 205. 1924. Ref. SEREJSKI.) SPIEGEL.

A. Palladin, *Zur Biochemie des experimentellen Skorbutis*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei dem durch Hafer bei Meerschweinchen erzeugten Skorbut findet sich sicherer Einfluß auf den Kohlenhydratstoffwechsel, anfangs Hyper-, vom Ende der 2. Woche an Hypoglykämie. Der Glykogengehalt der Leber sinkt im Laufe der Krankheit ständig. (Wratschebnoje Djelo 6. Nr. 24—26. 1922; Ber. ges. Physiol. 25. 205. 1924. Ref. SEREJSKI.) SPIEGEL.

Alfred Fleisch, *Einige Oxydationsprozesse in normalem und in Sarkomgewebe*. Als Normalgewebe wurde frischer zerkleinerter Rattenmuskel verwandt. Sarkom wurde durch Drahtgaze gepreßt u. analog behandelt. Die O-Best. fand im üblichen Barcroft'schen App. u. mit der Thunberg'schen Methylenblautechnik statt. — Ungewaschenes Sarkomgewebe reduziert Methylenblau langsamer als Muskel. Cyanid verhindert die O-Aufnahme, aber nicht die Methylenblau-reduktion durch ungewaschenes Sarkom oder Muskelgewebe. Citronensäure beschleunigt die Red. durch gewaschenen Muskel, jedoch nicht die durch gewaschenes Sarkom. Hierauf ist HCN ohne Einfluß, Citronensäure selbst wird durch beide Gewebe im Barcroft'schen App. oxydiert. Bei Verwendung der Methylenblautechnik wird Glutaminsäure von Muskel u. Sarkomgewebe oxydiert. Milchsäure wird stärker von Sarkom oxydiert, während Fumar- u. Maleinsäure keine deutlichen Unterschiede zeigen. — Bernsteinsäure wird von Muskelgewebe stärker oxydiert. Während HCN auf die Methylenblau-reduktion ohne Einfluß ist, wird die O-Aufnahme der Bernsteinsäure verhindert. Die Oxydation tritt jedoch ein, wenn Methylenblau dem System zugefügt wird; woraus Vf. das Vorhandensein eines H-Transportmittels folgert, welches von dem spezif. Enzym „Succinoxidase“ different ist. Es ist auswaschbar u. im Sarkom in geringerer Menge vorhanden. (Biochemical Journ. 18. 294—311. Cambridge, Univ.) KADISCH.

Robert Alexander Mc Cance, *Die Bildung von Ammoniak und Harnstoff bei der Autolyse*. Verfolgung des Einflusses von O₂, H₂, N₂O, Adrenalin u. der [H] auf die B. von NH₃ u. Harnstoff bei Autolyse verschiedener Organe zeigt, daß hier verschiedene Vorgänge vorliegen. Im Anschlusse daran werden die Quellen für B. beider Stoffe u. die dabei wirksamen Enzyme erörtert, wobei besonders der Einfluß der [H] u. des O₂ ins Gewicht fällt. Für die B. von Harnstoff kommt keinesfalls die Arginase allein in Betracht, hauptsächlich ein bisher unbekanntes Enzym, das sich in Milz, Leber u. Niere findet, wirksamer in neutraler als in saurer Lsg., bei p_H = 5 anscheinend mehr oder weniger schnell inaktiviert u. durch O₂ gehemmt. Sein Substrat scheint weder Arginin noch eine Verb. desselben zu sein, aber eine Verb., die durch saure Hydrolyse fast völlig zerstört wird. (Biochemical Journ. 18. 486—97. Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

A. Rémond, H. Colombiès und L. Trégant, *Die Veränderungen des Cholesterins bei Störungen der Leberfunktion*. (Vgl. S. 688.) Bei Unterbindung des Gallenganges wurde in einem Falle ständige Abnahme des Blutcholesterins festgestellt,

sonst erhebliche Zunahme. Herbeiführung ständigen Gallenflusses durch Öffnung der Gallenblase führte dann wieder zur Senkung, ebenso Entfernung der Milz. (C. r. soc. de biologie 91. 443—44.) SPIEGEL.

Otakar Barkus und **Frank C. Balderrey**, *Die Wirkung von Licht und Hitze auf die Ausscheidung parenteral eingeführter Phosphate*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 67. 608; C. 1924. I. 2174.) Bei Bestrahlung mit Bogenlampenlicht findet schnellere Ausscheidung des injizierten Phosphats bei ziemlich unveränderter Wasserdiurese statt. Unabhängig von dieser, auch von der Cl-Diurese u. der Körpertemp. findet sich ein hohes Verhältnis der Konz. von Phosphat in Plasma zum eingeführten. Das Verhältnis zwischen Cl- u. W.-Diurese bleibt meist unverändert. Die in einem Teile der Verss. festgestellte schnelle Minderung der P-Konz. im Plasma ist wahrscheinlich nicht auf vermehrte Ausscheidung zurückzuführen, sondern auf Verd. infolge Gefäßerweiterung u. Zufluß von W. aus Geweben. (Amer. Journ. Physiol. 68. 425—34. Perrysburg [N. Y.], J. N. ADAM Memorial Hosp.) SPIEGEL.

Otakar Barkus, *Über die Geschwindigkeit der Ausscheidung anorganischer Salze aus dem Blutstrom*. Bei Verss. über die Ausscheidung von Salzen unter dem Einfluß des Lichtes (vgl. vorst. Ref.) hatte sich herausgestellt, daß intravenös zugeführtes NaCl im Gegensatz zu Sulfaten u. Phosphaten zu schnell aus dem Blute verschwand, um jenen Einfluß verfolgen zu können. Dieses Verschwinden erfolgt in der Tat fast momentan, wahrscheinlich infolge leichten Durchgangs von Cl durch die Nieren u. freier Diffusion in die Gewebzwischenräume. Sulfate werden dagegen zurückgehalten u. wahrscheinlich gespeichert, da sie erst nach längerer Zeit wieder im Blute auftreten u. dann plötzlich daraus verschwinden. Auch Phosphate verbleiben lange im Körper. Ihre Ausscheidung u. Diffusion geht schnell vor sich, solange der hohe Partialdruck von dissoziiertem Phosphat anhält, aber sehr langsam, wenn wieder eine annähernd n. Höhe erreicht ist. (Amer. Journ. Physiol. 69. 35—40. Trudeau [N. Y.]) SPIEGEL.

Raymond N. Bieter und **Arthur D. Hirschfelder**, *Die Ausscheidung von Farbstoffen und anderen Substanzen durch die Froschniere und ihre Bedeutung für die Theorien der Nierensekretion*. Die Beobachtung der Ausscheidung nach der Methode von RICHARDS ergab, daß Phenolsulfonaphthalein u. indigosulfosaures Na in den Glomerulis u. im Kapselraum ausgeschieden werden, nicht in den Tubulis. Wird die Glomeruluzirkulation durch Thermokauter aufgehoben, so tritt doch kein Farbstoff in die Tubuli über, obwohl die Blutzufuhr zu ihnen offen geblieben ist. — Die Farbstoffe finden sich sonst in den Tubulis deutlich konz., ein Beweis der Rückabsorption von W. in den Tubulis u. Filtration in den Glomerulis. (Amer. Journ. Physiol. 68. 326—37. Minnesota.) MÜLLER.

Frederick M. Allen, *Experimentelle Diabetesstudien. V. Acidosis. 1. Die Entstehung von diabetischer Acidosis und Coma bei Hunden*. Teilweise ihres Pankreas beraubte Hunde bekommen unter den gleichen Ernährungsbedingungen oder im Hunger Coma wie Diabetiker, nur schwer; Fettahrung begünstigt die Entstehung des Coma. Pankreasdiabet. Hunde haben meist keine starke Acidosis; sie sterben an Entkräftung. — Schwere Acidose u. Coma erzielt man bei partieller Exstirpation des Pankreas durch Überernährung der Hunde. — Der menschl. Diabetes ist eine reine Pankreasinsuffizienzkrankheit. (Journ. Metabol. Res. 3. 775—95. New York, ROCKEFELLER Inst.) MÜLLER.

Frederick M. Allen, *Experimentelle Diabetesstudien. V. Acidosis. 2. Fettvergiftung*. (1. vgl. vorst. Ref.) Mit Fett ohne genügend andere Stoffe gefütterte Hunde bekommen zuerst Darmstörungen, dann Neigung zu Hautinfektionen, Haarverlust, später Ataxie, Muskelzittern. — Diese Vergiftungserscheinungen sind nicht die Folge von Acidosis oder Diabetes. — Verminderung der Fettmenge oder Zugabe von Eiweiß oder Kohlenhydrat beseitigt die Symptome. — Unterernährung

ist, wie beim Diabetiker, weniger gefährlich als Fettüberfütterung. (Journ. Metabol. Res. 3. 797—813. New York, ROCKEFELLER Inst.) MÜLLER.

Tsunezo Niina, *Über den Einfluß des elektrischen Stromes auf die Permeabilität der Froschhaut*. Durchströmung der überlebenden Froschhaut mit interruptem Gleichstrom von wechselnder Richtung oder mit Induktionsströmen bewirkt eine weitgehende reversible Permeabilitätssteigerung für bas. u. saure Farbstoffe u. für Traubenzucker. Diese Steigerung kann durch Narcotica (*i-Butyl-* u. *Phenylurethan*) verhindert werden. Auch KCN setzt die Permeabilität herab, hemmt aber nicht die Steigerung durch die Durchströmung. Alkalisierung der Farbstofflsgg. steigert die Permeabilität für bas. Farbstoffe, Säuerung die für saure an der Außen- wie an der Innenseite der Haut. Als Farbstoffe wurden benutzt Rhodamin, Patentblau. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 204. 332—51. Kiel, Physiol. Inst.) WOLFF.

H. Lange, *Über die Bedeutung von Ionen für die Muskelfunktion*. III. *Der Einfluß verschiedener Kationen auf den Chemismus des quergestreiften Froschmuskels*. (I. vgl. EMBDEN u. LEHNARTZ S. 206.) Die Kationen teilen sich nach ihrer Einw. auf den Kohlenhydratstoffwechsel von Froschmuskelbrei 1. in solche, die eine Verschiebung des Fermentgleichgew. nach der Seite der Synthese herbeiführen u. 2. in solche, welche diese Eigenschaft nicht besitzen oder mehr oder weniger entgegengesetzt wirken. Zu 1. gehören Ca, Ba u. Sr, zu 2. Na, K, NH₄ u. Mg. Der Wrkg. modus hängt jedoch weitgehend von der Konz. ab derart, daß dasselbe Kation bei höherer Konz. entgegengesetzt wirken kann wie bei niederer. Bei K. ist die Wrkg. außerdem durch die Rk. des Milieus bedingt. Unter den gewählten Bedingungen hemmt Ca im Gegensatz zu Na, K u. Mg die B. von Milchsäure fast vollständig. Ca beschleunigt den Glykogenabbau in um so größerem Maße je weiter sich die [H⁺] nach der sauren Seite verschiebt, was mit einem Anstieg der freien Ca⁺⁺ zusammenhängen könnte. Der O-Verbrauch wird durch die Anwesenheit der Ca⁺⁺ stark gehemmt. KCl zeigt im Beginn seiner Einw. eine oft rasch vorübergehende Atmungssteigerung, nach längerer Einw. regelmäßig eine Atmungsverminderung. Die [H⁺] ist dabei von starkem Einfluß. Die Gesamtheit der Erscheinungen läßt sich durch die Tatsache erklären, daß die Wrkg. jeweils dem Grade der Lyophilie entspricht. Es sind also in erster Linie Beeinflussungen des kolloiden Zustandes, sei es der Fermente selbst, sei es ihrer Trägersubstanzen, anzunehmen, welche eine Förderung oder Hemmung oder überhaupt die Richtung des biolog. Vorgangs bedingen. Kationen mit quellungsverhindernder Wrkg. führen zu einer Hemmung, solche mit quellungsfördernder zu einer Beschleunigung der Lactacidogenspaltung. Die Einw. auf die verschiedenen Fermente des Kohlenhydratstoffwechsels wird durch folgendes Schema wiedergegeben: I. Dehydratation der Zellkolloide $\rightarrow \left(\frac{\text{Abnahme der freien H}_3\text{PO}_4}{\text{Abnahme der Milchsäure}} \right) \rightarrow$ Aufbau von Lactacidogen \leftarrow Abbau von Glykogen; II. Hydratation der Zellkolloide $\rightarrow \left(\frac{\text{Vermehrung der freien H}_3\text{PO}_4}{\text{Vermehrung der Milchsäure}} \right) \rightarrow$ Abbau von Lactacidogen — kein Glykogenabbau. Eine Veränderung des Quellungs Zustandes legt also den Ablauf des Kohlenhydratstoffwechsels in der einen oder andern Richtung fest. Die Grundlage der diabet. Stoffwechselstörung wäre danach eine weitgehende Dehydratation gewisser Zellkolloide. (Ztschr. f. physiol. Ch. 137. 105—53. Frankfurt, Univ.) GUGG.

G. Emden und C. Haymann, *Über die Bedeutung von Ionen für die Muskelfunktion*. IV. *Über fermentative Lactacidogensynthese unter dem Einfluß von Ionen*. 1. Mitt. (III. vgl. vorst. Ref.) Um festzustellen, ob der Angriffspunkt der Ionen am Ferment bzw. an dessen kolloiden Begleitstoffen gelegen u. nicht an die Intaktheit der Muskelstruktur gebunden ist, wurde untersucht, ob sich die von EMBDEN u.

LEHNARTZ (S. 206) am Muskelbrei festgestellten Ionenwrkgg. auch am Muskelpreßsaft erzielen lassen. Es zeigte sich, daß die Lactacidogensynthese im Muskelpreßsaft unter günstigen Bedingungen noch beträchtlicher ist als im Muskelbrei. Die Synthese ließ sich nicht bloß durch Verschwinden der H_3PO_4 , sondern auch durch den Nachweis des Lactacidogens in Form seines Osazons beweisen. Durch gleichzeitigen Zusatz von Glykogen, aber nicht durch Maltose u. Traubenzucker, kann die Synthese derartig gesteigert werden, daß die anorgan. H_3PO_4 nahezu verschwindet. Zusatz von NaF begünstigt die Synthese; die optimale Wrkg. erfolgt nicht immer bei der gleichen Konz. 0,0065% NaF in der Vers.-Lsg. wirkte noch deutlich beschleunigend. Die Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Lactacidogensynthese unter der Einw. des NaF zeigte, daß das Maximum der Synthese erst nach mehreren Stdn. erreicht wird, dann erfolgt allmählicher Anstieg der anorgan. H_3PO_4 . Die Verss. beweisen, daß die Richtung eines reversiblen Fermentprozesses durch Zusatz bestimmter anorgan. Salze aufs stärkste beeinflußt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 137. 154—75. Frankfurt, Univ.) GUGGENHEIM.

S. M. Neuschlosz und R. A. Trelles, *Über die Bedeutung der K-Ionen für den Tonus des quergestreiften Skelettmuskels*. II. Mitteilung. *Über die Menge und die Bindungsweise des Kaliums in quergestreiften Muskeln unter normalen und pathologischen Bedingungen*. (I. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 410; C. 1923. III. 1108.) In den quergestreiften Skelettmuskeln scheint das K in 3 verschiedenen Formen vorzukommen. Die 1. Form diffundiert in vitro bei Einlegung der zerschnittenen Muskeln in isoton. NaCl-Lsg. in 6 Stdn. aus dem Muskelgewebe heraus; die Menge dieses K schwankt regellos. Die 2. Form ist nur so lange nachweisbar, als die Muskeln mit dem Zentralnervensystem in Verb. stehen. Wird ein Muskel, der sich im lebenden Tiere u. in Verb. mit dem Nervensystem befindet, von der zugehörigen Arterie aus mit einer K-freien Lsg. durchspült, so diffundiert diese 2. Portion des K aus dem Muskel ebenso leicht heraus wie die erste. Dagegen genügt die einfache Durchschneidung des zum Muskel gehörigen Nerven, um diesen Anteil des K in die 3. Form überzuführen, welche im allgemeinen für entnervte u. tote Muskeln charakterist. ist. Dieser Anteil des K, der n. diffusibel, nach Entnervung aber festgebunden ist, ist in jeder Muskelart in einer genau bestimmbar Menge vorhanden; im weißen Kaninchenmuskel durchschnittlich 0,388%, in roten 0,582%, im Gastrocnemius von Bufo marinus L. 0,09% der gesamten Trockensubstanz. Nach Durchschneidung des zugehörigen Nerven nimmt diese Menge bei weißen Kaninchenmuskeln auf 0,10% ab, bei Muskelstarre durch Tetanustoxin auf 0,74% zu. Diese Form des K scheint also in enger Beziehung zu Muskeltonus zu stehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 204. 374—85. Buenos Aires, Hosp. de Clinicas.) WOLFF.

Walter Jacobj, *Untersuchungen über Formaldehydangrän*. II. Teil. *Die durch Formaldehydbepinselung erzeugbare trockene Gangrän, die Folge einer Konglutinations-thrombose, ähnlich der bei Mutterkornangrän*. (I. vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 55; C. 1924. I. 1408.) Es wird gezeigt, daß die Erscheinungen bei der Formalingangrän am Kaninchenohr mit denen der Mutterkornangrän am Hahnenkamm durchaus übereinstimmen u. daß auch an diesem Objekt durch Pinse-lungen mit Formalin eine trockene Gangrän zustandekommt, bei der sich wie bei Mutterkornangrän Thromben hyalinen Charakters mit im wesentlichen überein-stimmendem mkr. Bilde finden. Die Übereinstimmung zwischen den durch beide Stoffe erzeugten Gangränen läßt sich entgegen früheren Ansichten auch auf die Entstehungsart ausdehnen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 102. 93—123.) SP.

C. Jacobj, *Untersuchungen über Formaldehydangrän*. III. Teil. *Ein Beitrag zur Klärung der Mutterkornfrage*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die durch die vorhergehenden Unterss. klargestellte Übereinstimmung der Vorgänge bei Formalin- u.

Mutterkornangrün legt die Frage nahe, ob nicht bei der letzten als eigentliche Ursache der B. von Thromben u. hyalinen MM. eine im Mutterkorn enthaltene Substanz in Betracht kommt, die einen formalinähnlichen konglutinierenden Einfluß auf Eiweißkolloide u. ähnliche Verbb. auf Grund ähnlicher Verkoppelungsvorgänge zwischen N-haltigen Gruppen der Kolloidmoll., wie sie vom CH_2O bekannt sind, ausübt. Vf. legt seine Ansicht dar, daß diesen Voraussetzungen das von ihm als eigentlicher Träger der Mutterkornwrkg. (auch auf den Uterus) betrachtete N-freie *Sphacelotoxin* (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **39**. 85; C. **97**. I. 1059) entspricht. Die verschiedenen Mutterkornalkaloide könnten dann sehr wohl als den Vorgang der Thrombose begünstigende Substanzen betrachtet werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **102**. 124—38. Tübingen, Pharmakol. Inst.) SP.

E. C. Albritton, *Die Wirkung intravenöser Injektionen von Glucose bei konstanter Geschwindigkeit auf die Konzentration von Blutzucker und Hämoglobin*. Bei $2\frac{1}{2}$ Stdn. währendem intravenösem Zufluß von Glucose mit solcher Geschwindigkeit, daß pro Stde. u. kg 0,7 g zugeführt wurden, blieben bei Hunden die Blutzuckerkurven während der ganzen Periode hoch. Die Hämoglobinwerte zeigen eine Verd., besonders in der ersten Zeit des Vers. an, aber nicht in so hohem Grade, daß dadurch die Kurve wesentlich geändert wird. Die an den Blutzuckerkurven während des Vers. auftretenden Änderungen können daher wesentlich nur durch die Schnelligkeit, mit welcher der Zucker aus dem Blute schwindet, bedingt sein. (Amer. Journ. Physiol. **68**. 542—56. Ohio State Univ.) SPIEGEL.

S. W. Hardikar, *Die Wirkung von Chinin auf den Eiweißstoffwechsel, den Gaswechsel und die Hitzefunktion*. Chinin unterscheidet sich in seiner Wirkungsweise nicht von anderen Antipyreticis. Es wirkt nicht auf den n. Eiweißstoffwechsel, vermindert Gaswechsel u. Hitzeproduktion nur bei einigen fieberhaften Krankheiten u. auch da nur für weniger als 3 Stdn. bei größten Dosen. Nur bei Malaria kann durch Chinin Energie gespart u. die Gewebszerstörung gehemmt werden. (Brit. Medical Journal **1924**. I. 1125—27. Edinburgh, Univ.) WOLFF.

J. A. Collazo, Marcel Händel und P. Rubino, *Experimentelle Beiträge zur Insulinfrage*. II. (I. vgl. Klin. Wehschr. **3**. 323; C. **1924**. I. 2528.) Der Glykogengehalt von Leber u. Muskel bei Meerschweinchen, die 3 g Traubenzucker, dann Insulin bekommen haben u. Blutzuckerabfall, aber keine Krämpfe aufweisen, ist um 50—70% höher als n. — In vitro wirkt Insulin nicht glykogenspeichernd. — Dagegen bewirkt es im Muskelbrei (Meerschweinchen, Hunde, Kaninchen) unter Zusatz von NaHCO_3 , das die B. von Milchsäure fördert, erhebliche Steigerung der B. von Milchsäure innerhalb 2 Stdn. bei 35° , gleichzeitig Zunahme des anorgan. P. Der Abbau des *Lactacidogens* wird also durch Insulin gefördert. — Der Schwerpunkt der Wrkg. des Insulins dürfte in der Muskulatur liegen. (Dtsch. med. Wehschr. **50**. 747—48. Berlin.) MÜLLER.

Alfred Arnstein, *Insulin und Temperatursenkung*. Bei fiebernden Kranken sinkt die Temp. durch 8 Einheiten Insulin („Chemosan“). Die Senkung kann länger als sonst bei Antipyreticis anhalten. (Wien. klin. Wehschr. **37**. 622. Wien.) MÜLLER.

Léon Blum, *Perlinguale Anwendung des Insulins*. Diese Art der Anwendung (vgl. MENDEL, WITTFENSTEIN u. WOLFFENSTEIN, Klin. Wehschr. **3**. 470; C. **1924**. I. 2529) kann ebenso wirken wie Injektion, erfordert allerdings größere Mengen u. ist weniger zuverlässig. Die geeignetste Form ist das nach DUDLEY hergestellte, möglichst von Pikrat befreite *Insulinchlorhydrat*. Es wirkt um so besser, je besser l. es ist. (C. r. soc. de biologie **91**. 199—201. Straßburg, Med. Klin. B.) SPIEGEL.

W. D. Sansum, N. B. Blatherwick, Florence H. Smith, M. Louisa Long, L. C. Maxwell, Elsie Hill, Ray Mc Carty und J. H. Cryst, *Die Behandlung von Diabetes mit Insulin. Ein Bericht über die Methoden und Ergebnisse bei den ersten 100 Fällen*. (Journ. Metabol. Res. **3**. 641—76. St. Barbara.) MÜLLER. ;

J. M. D. Olmsted, *Die Wirkung von Insulin auf kaltblütige Wirbeltiere bei verschiedenen Temperaturen.* (Vgl. OLMSTED u. LOGAN, Amer. Journ. Physiol. 66. 437; C. 1924. I. 574.) Bei Fischen u. Fröschen sieht man Krämpfe erst nach mehreren Stdn. oder Tagen eintreten. Mit Steigerung der Temp. beginnen sie früher. Die Mortalität ist dann sehr groß. — Bei Fröschen bewirkt in höheren Temp. Insulin keine Senkung des hohen Blutzuckerspiegels. (Amer. Journ. Physiol. 69. 137—41. Toronto.) MÜLLER.

J. M. D. Olmsted und **A. C. Taylor**, *Die Wirkung von Insulin auf das Blut. I. Änderung in der Sauerstoffsättigung, prozentischem Hämoglobulingehalt und Sauerstoffkapazität.* Decerebrierte Katzen zeigen vor Eintritt der Insulinkrämpfe im Arterienblut Abnahme der O₂-Sättigung trotz starker Lungenventilation. Bei Kaninchen tritt dies nicht hervor. — Bei Katzen steigt die Hämoglobinkonz. u. die O₂-Kapazität 2—3 Stdn. nach der Insulininjektion, bei Kaninchen sinken sie meist ein wenig. — Bei Katzen nimmt die Konz. des Blutes also zu. (Amer. Journ. Physiol. 69. 142—54. Toronto.) MÜLLER.

B. v. Issekutz, *Beiträge zur Wirkung des Insulins. I. Zuckerbildung der überlebenden Froschleber.* (Vgl. Klin. Wchschr. 3. 280; C. 1924. I. 2529.) Insulin bei Durchströmungsverss. der Froschleber der Fl. zugesetzt beeinflusst die B. des Zuckers nicht. Dagegen zeigen die Lebern von mehrere Tage mit Insulin behandelten Fröschen bei Durchströmung eine Abnahme der B. von Zucker um 80—75%; sie reagieren auch auf Adrenalin viel weniger als n. — Weder Glykogenmangel noch gesteigerter Zuckerabbau sind die Ursache. — Mit Insulin u. Traubenzucker behandelte Tiere haben n. Glykogengehalt der Leber, aber in ihr verminderte diast. Wrkg. Insulin setzt also die diast. Wirksamkeit der Leber stark herab. (Biochem. Ztschr. 147. 264—74. Szegedin.) MÜLLER.

S. Isaac und **E. Adler**, *Über das Verhalten des Dioxycetons im Stoffwechsel. Zugleich ein Beitrag zur Theorie der Insulinwirkung.* Bis 150 g Dioxyceton bewirken beim n. Menschen keine Blutzuckersteigerung, dabei wird es zur Glykogenbildung verwertet. In Blut ist der Milchsäuregehalt nach 60 g etwa verdreifacht u. auch im Harn reichlich Milchsäure zu finden. — Bei Diabetikern wird Dioxyceton zwar besser als Traubenzucker verwertet, doch kann der Blutzucker ansteigen. Die B. von Milchsäure nimmt weniger als beim Gesunden zu; sie steigt sehr stark, wenn gleichzeitig Insulin gespritzt wird. — Dioxyceton ist daher als Kohlenhydratzugabe in ganz schweren Insulinfällen angezeigt; es schon den Traubenzucker, indem es zum Aufbau von Glykogen dient. (Klin. Wchschr. 3. 1208—10. Frankfurt a. M.) MÜLLER.

Theodor Brugsch, **A. Benatt**, **Hans Horsters** und **B. Katz**, *Studien über intermediären Kohlenhydratumsatz und Insulin. I. Versuche an Normaltieren.* Die n. Leber (Meerschweinchen, Kaninchen) in Traubenzucker-Ringer-Lsg. aufgeschwemmt bildet unter Luftdurchleitung Milchsäure u. Traubenzucker, ebenso nach 24 Stdn. Hunger, ohne Durchlüftung weniger. Nach Insulinvergiftung sinkt der Traubenzuckergehalt unter B. von Hexosephosphorsäure u. Zwischenprodd. — Im Tier erfolgt beim Hunger durch Insulin starker Traubenzuckerverbrauch u. Ersatz aus den Glykogendepots, soweit sie gefüllt sind. — Erst beim hypoglykäm. Krampf infolge cerebraler Zuckerarmut kommt es zur Acidose, die durch Na₂HPO₄ vorübergehend behoben werden kann. — Insulin greift in die „oxydative Glykogensynthese“ ein. Es ist kein Antagonist der Diastase der Leber, sondern fördert die B. von Glykogen unter Zuckerverbrauch. (Biochem. Ztschr. 147. 117—49. Berlin.) MÜLLER.

Theodor Brugsch und **Hans Horsters**, *Über insulinartige Körper. I.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Darst. des Insulins scheidet man eiweißartige Körper ab, die dem gereinigten Pankreasinsulin nahe stehen, aber inkonstant auf den Blutzucker wirken („Rohinsulin“). Außerdem findet man in Organen u. bei Pflanzen chem. definier-

bare Stoffe, die den Blutzucker senken, so Salze der Phosphorsäure u. der phosphorigen Säure. *Atoxyl* u. *Phenylchinolincarbonsäure* steigern den Blutzucker dagegen ein wenig (+ 30%). *Pankreasdispert* ist unwirksam. — Die *Placenta* enthält wie die *Hefe* viel Insulin. (Biochem. Ztschr. 147. 150—62. Berlin.) MÜLLER.

D. J. Edwards und Irvinett Page, *Beobachtungen über den Kreislauf während der Hypoglykämie nach großen Insulindosen*. Bei Hunden ist *Isoamyläthylbarbitursäure* ein brauchbares Narkotikum, das den Kreislauf in Dosen von 0,05—0,06 g pro Kg. etwa 3 Stdn. lang unbeeinflusst läßt u. die Blutzuckerkonz. nicht verändert. — Wenn man durch 25—35 Insulineinheiten pro kg. den Blutzucker auf 12—15 mg % herabdrückt, sinkt der Blutdruck am narkotisierten Tier wenig, später gelegentlich tiefer unter Zunahme der Pulsfrequenz infolge Abnahme der Herzkraft. Oft tritt „Pulsus alternans“ auf. Leitungsstörungen fehlen. — Starke Störungen der Herzleistung werden durch intravenöse Traubenzuckerinjektion sehr gebessert. (Amer. Journ. Physiol. 69. 177—89. Cornell Univ.) MÜLLER.

C. H. Best, R. G. Smith und D. A. Scott, *Ein insulinartiger Stoff in verschiedenen Geweben des normalen und diabetischen Tieres*. (Vgl. BEST u. SCOTT, Proc. Roy. Soc. Canada 17. 87; C. 1924. I. 2382.) Durch Extraktion mit angereichertem A. u. Adsorption an Benzoesäure wurde aus vielen Organen ein insulinartig wirkender Stoff isoliert. Verglichen mit n. Hundepankreas, das auf 100 g 21,5 Einheiten lieferte, geben immer auf 100 g berechnet n. Hundeblood 2,93, diabet. Hundeblood 1,66, n. Hundeleber 2,07, diabet. Hundeleber 1,50, n. Hundemuskel 1,68, diabet. 2,83, n. Hundeherz 2,70, diabet. 1,51 Einheiten. — Nach Ä.-Narkose ist die Insulinausbeute aus den Organen geringer als n. oder im Diabetes. — Nach Pankreasentfernung enthielten die Organe eines Hundes, der ohne Insulin 2 Monate lebte, ebenso wie sein Blut kleine Mengen der insulinartigen Substanz. — Insulin kommt in allen Zellen vor, in denen Kohlenhydrate umgesetzt werden, im Tier u. in der Pflanze. (Amer. Journ. Physiol. 68. 161—82. Toronto.) MÜLLER.

H. W. Knipping, *Über die Möglichkeit einer rationellen Stickoxydulnarkose*. Die wegen des großen Gasverbrauchs u. komplizierten App. bis jetzt weniger angewandte N₂O-Narkose ließ sich erheblich vereinfachen und verbilligen durch Anwendung eines App. welcher die Expirationsluft mittels KOH von CO₂ befreit u. zur Einatmung wieder brauchbar macht. Die Zwischenschaltung eines speziellen thermoelektr. Meßapp. gestattet den N₂O-Gehalt des N₂O-O-Gemisches dauernd auf der gewünschten Höhe (80—85%) zu halten. Auch N₂O-O-Ä. Narkose u. Acetylennarkose lassen sich mit der angegebenen Apparatur, die aus einer kleinen Pumpe mit 1/3 PS-Motor, einem Spirometer, einer Williamschen Flasche u. dem Meßapp. besteht, durchführen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 137. 287—92. Eppendorf-Hamburg. Allg. Krankenh., Med. Univ. Klinik.) GUGGENHEIM.

W. Easson Brown und V. E. Henderson, *Über Äthylen als Anaestheticum*. 87—88% C₂H₄ in der Einatmungsluft führen bei Katzen, 88—90% bei Hunden in 5 Min. Narkose herbei. Tox. Konz. sind 89% bei Katzen, 93—95% bei Hunden (Verflachung der Atmung, dann Herzstillstand). N₂O-Narkose wird durch C₂H₄ verstärkt. Gemisch von 15% O₂, 10% C₂H₄ u. 75% N₂O wird von Menschen besser vertragen als 15% O₂ + 85% N₂O. 90% C₂H₄ + 10% O₂ genügt beim Menschen zur Einleitung der Narkose, 85% C₂H₄ + 15% O₂ zur Fortsetzung. Erholung nach 3—5 Min. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérapie 28. 257 bis 264. 1923. Toronto, Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 254—55. 1924. Ref. EICH-HOLTZ.) SPIEGEL.

C. H. Browning, J. B. Cohen, S. Ellingworth und R. Gulbrandsen, *Die antiseptische Wirkung von Verbindungen der Apocyanin-, Carbocyanin- und Isocyaninreihen*. (Vgl. Brit. Medical Journal 1923. II. 326; C. 1923. III. 1243.) Biologischer Teil. In Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. BROWNING, COHEN u.

GULBRANSEN, Brit. Medical Journal 1922. I. 514) wurden zahlreiche Farbstoffe der genannten Gruppen auf antisept. Fähigkeit geprüft. In der Apocyanningruppe wirken die Erythroverb., weniger stark als die Xanthoverb., diese im ganzen kräftig in wss. Lsg. u. auch in Serum auf Staphylococcus, weniger gut auf B. coli. Änderungen des chem. Baues bedingen in dieser Gruppe keine deutliche Änderung der antisept. Wrkg., Ggw. von NH₂-Gruppen setzt im Gegensatz zur Acridinreihe eher herab als herauf. — Carbocyanine. Die Ergebnisse sind schwankend, wohl teilweise infolge der geringen Löslichkeit der zugehörigen Verb. In allgemeinen zeigt sich hier viel stärkere Wrkg. gegen Staphylococcus als gegen B. coli u. keine merkliche Abschwächung in Serum. Beides gilt auch für die Isoyanine. Seitenketten im Chinolinteil vermindern im Gegensatz zu solchen in Chinaldinteil die Wrkg., NH₂-Gruppen steigern sie nicht.

Chemischer Teil. *m*-Nitrochinolin läßt sich von der nach dem Verf. von KNEPPEL gleichzeitig entstehenden ana-Verb. u. teerigen MM. am besten durch fraktionierte Neutralisation des verd. Reaktionsgemisches trennen, wobei jenes zuerst ausfällt. — *m*-Acetylaminochinolin, F. 165—166°. — *p*-Acetylaminochinolinjodmethylat, die Isomeren sowie das entsprechende Jodäthylat werden zweckmäßig in Nitrobenzollsg. auf dem Wasserbade dargestellt. Die Verb. sind l. in W., wl. in A. — *p*-Methoxychinolin, hellgelbes Öl, Kp.₂₇₀ 240—241°. Jodmethylat, F. 243—246° (Zers.). — *p*-Toluchinaldin, F. 55—56°, Kp. 255—260°. — *p*-Acetylaminochinaldin kristallisiert aus h. W. anscheinend als Hydrat, F. 81—83°, wieder fest bei 100—110° (Verlust von W.), dann F. 163—165°. — 2,4-Dinitrophenyllactylmethylketon, C₁₀H₁₀O₈N₂. Die Ausbeute bei Darst. nach FRIEDLÄNDER u. COHN (Monatshefte f. Chemie 23. 1003; C. 1903. I. 291) wird verbessert, wenn der Zusatz von Ba(OH)₂ sehr langsam u. unter ständigem Rühren erfolgt. F. 72—73°. — 7-Acetylaminochinaldinjodmethylat, blaßgelbe Prismen (aus Nitrobenzol), F. ca. 280° (Zers.). — *p*-Methoxychinaldin, Kp.₃₃ 178°. Jodmethylat, Krystalle (aus absol. A.), dunkel ca. 200°, F. 227°. — *p*-Äthoxychinaldin. Jodmethylat, C₁₃H₁₆ONJ, F. 212°.

Apocyanine wurden nach der allgemeinen Methode des D. R. P. 154448 (C. 1904. II. 467) dargestellt, wobei zuweilen eine sehr allmähliche Zufügung der KOH-Lsg. zur sd. Lsg. des Chinoliniumsalzes vorteilhaft ist. Zur Darst. der aminosubstituierten Verb. wurden die Acetylderiv. benutzt, dann etwas W. zur Erleichterung ihrer Lsg. dem CH₂O zugefügt. Bei Herst. von 1,1'-Dimethyl- u. mehr noch von 1,1'-Diäthylapocyaninen überwog die Erythroform, während sonst fast ausschließlich die Xanthoform entstand. 7-Acetylaminochinolin- u. 7-Methylchinolinjodmethylat konnten nicht in Rk. gebracht werden. — 1,1'-Dimethylapocyanine, C₂₀H₁₉N₃J. a) Erythroform, tiefrote, messingglänzende Nadeln (aus CH₂J), F. 223 bis 228° (Zers.). Xanthoform, orange bis orangegelbe Prismen (aus CH₂O), Zers. oberhalb 330°. Beide mäßig l. in W. — 1,1'-Diäthylerythroapocyanin, F. 213—218° (Zers.). — 1,1',8,8'-Tetramethylxanthoapocyaninitrat, orangerot, l. in W. — 1,1',6,6'-Tetramethylxanthoapocyaninitrat, ebenso. — 1,1'-Diäthyl-6,6'-dimethylxanthoapocyaninitrat, orangerote Nadelbüschel (aus h. verd. HNO₃). — 1,1'-Dimethyl-6,6'-diaminoxanthoapocyaninjodidchlorhydrat, 1,1'-Dimethyl-6,6'-diamino- u. 1,1'-Dimethyl-5,5'-diaminoxanthoapocyaninjodidchlorhydrat scheiden sich erst durch konz. HCl ab. — 1,1'-Dimethyl-6,6'-dimethoxyxanthoapocyaninitrat, C₂₂H₂₃O₅N₃, braunrote Krystalle (aus h. W.).

Carbocyanine. Die hergestellten Dimethylderiv. bilden in Form der Jodide Krystalle mit Reflexen in verschiedenen Nuancen von Grün, von unbestimmtem F., swl. in A., noch weniger l. in W., in sd. W. teilweise unter B. blauroter Lsgg. dissozierend. Zur B. anderer Salze wurden die Kondensationen unter Verwendung von *p*-Toluolmethylsulfonaten ausgeführt, dann W. zugefügt u. mit dem entsprechenden Na- oder K-Salz ausgesalzen. 1,1'-Dimethylcarbocyaninchlorid, C₂₂H₂₁N₂Cl,

tiefblaue Nadeln. *Nitrat*, $C_{23}H_{21}O_3N_3$. *Salicylat*, Krystalle (aus CH_2O), wl. in W. *Acetat*, aus dem Jodid mit Ag-Acetat, grüne M., zl. in W., sl. in A. — *1,1',6,6'-Tetramethylcarbocyaninacetat*, Darst. wie beim vorigen. — *1,1'-Dimethyl-6,6'-diaminocarbocyaninjodid*, $C_{23}H_{23}N_4J$, liefert ein *Dichlorhydrat* in tiefgefärbten Nadeln (aus konz. HCl), in wenig W. rot l., bei Verd. farblos (Monochlorhydrat?), dann blaurot. — *1,1'-Dimethyl-6,6'-dimethoxycarbocyaninjodid*, swl., verhält sich gegen HCl wie das vorige. Es wurde ein entsprechendes *Acetat* gewonnen. — *1,1'-Dimethyl-6,6'-diäthoxycarbocyaninjodid*. — *Isocyanine*. Die Zahlen 1, 2, 3 usw. beziehen sich auf den Chinoldinkern, 1', 2', 3' usw. auf den Chinolinteil. Die Jodide sind in A. u. W. leichter l. als diejenigen der Carbocyanine. *1,1'-Dimethyl-6-methoxyisocyaninjodid*, purpurrote Nadeln ohne grünen Reflex (aus CH_2O). — *1,1'-Dimethyl-6'-methoxyisocyaninjodid*, purpurrote Nadeln mit blaugrünem Reflex (aus CH_2O). — *1,1'-Dimethyl-6,6'-äthoxyisocyaninjodid*, dunkelrote Krystalle ohne metall. Reflex bei langsamen Verdunsten der Lsg. in CH_2O . (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 96. 293—333. Leeds, Univ. Glasgow, Univ.; Western Infirm.) SPIEGEL.

G. Ganter, *Studien am menschlichen Darm*. IV. *Über die stopfende Wirkung des Opiums*. (Vgl. Klin. Wchschr. 3. 617; C. 1924. I. 2719.) Beim Menschen wird durch 0,02 g Pantopon subcutan der Tonus des Dünndarms erhöht, seine Kontraktionshöhe u. Reizbarkeit nehmen ab, die Frequenz wird kaum verändert. Am Dickdarm nimmt der Tonus zu, die Reizbarkeit ab. — Die Tonuszunahme erschwert das Fortschreiten des Darminhalts. — Die Wrkg. am Dickdarm ist intensiver als am Dünndarm. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 144. 258—70. Würzburg.) MÜLLER.

J. Pal, *Über die Wirkung der Opiumalkaloide auf den menschlichen Darm und auf die glatte Muskulatur überhaupt*. (Vgl. GANTER vorst. Ref.) Vf. hat 1900 schon alles das gefunden u. publiziert, was GANTER mitteilt! (Klin. Wchschr. 3. 1272. Wien.) MÜLLER.

G. Ganter, *Erwiderung*. Das Neue soll nach Vf. die Registrierung der Wrkg. des Opiums am menschl. Darm u. die Feststellung des peripher. muskulären Angriffspunktes sein. (Klin. Wchschr. 3. 1272—73. Würzburg.) MÜLLER.

R. Sazerac und **C. Vaurs**, *Über die Rolle der Phagocytose bei der Wirkung des Wismuts auf die Trypanosomen und die Spirochäten*. Die Spontanspirochätose des Kaninchens wird durch Injektion von Suspensionen von Bi in das Peritoneum in analoger Weise geheilt wie bei intramuskulärer Anwendung. Die Beobachtung der Phagozyten (Wanderzellen) nach jener Art der Anwendung läßt auf eine wesentliche Beteiligung der Phagozytose bei der Wrkg. unl. Bi-Verbb. auf Spirochätosen u. auch auf Trypanosomiasen schließen. (C. r. soc. de. biologie 91. 430—32.) SP.

H. B. Corbitt und **C. N. Myers**, *Die Wirkung der Injektion von ungenügend alkalinierten Salvarsanlösungen auf Ratten*. (Vgl. Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 1068; C. 1924. I. 1056.) Bei der Injektion von je 200 mg per kg Salvarsan bei Ratten trat bei Salvarsan ohne Alkali sofort, bei ungenügendem Alkalizusatz (bis zur B. des Mono-Na-Salzes) nach 15 Min. der Tod ein. Bei Zusatz von genügend Alkali zur B. des Di-Na-Salzes (24 Tropfen NaOH von 15%, oder 5,04 cem n. NaOH) blieb das Tier am Leben. Nur in dieser Form darf Salvarsan angewendet werden. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 317—18. New York City, H. A. METZ Labor.) DIETZE.

C. Goresco und **C. Popesco**, *Die Rolle des Neosalvarsans beim Sumpffieber*. Neosalvarsan hat keine parasiticide Wrkg. auf Plasmodium praecox, unterstützt aber die Wrkg. des Chinins bei der Behandlung derartiger Formen von Sumpffieber, indem es die in verschiedenen Organen verborgenen Parasiten mobilisiert u. dadurch auseinandem dem Einflusse des Chinins zugänglicher macht. Durch diese Mobilisierung erleichtert es zugleich den Nachweis der Parasiten im Blute, also die

Diagnose der Krankheit u. die Kontrolle des Heilerfolges während der Behandlung. (C. r. soc. de biologie 91. 500—501. Bucarest, Hôp. mil. Reine ELISABETH.) SPIEGEL.

Lucien Brull, *Experimentelle Untersuchungen über die kardiovaskuläre und diuretische Wirkung der Calciumsalze*. Am isolierten Herzen von Hund oder Kaninchen verstärkt Ca die Kontraktionen, erst tödliche Gaben führen zu Bradykardie, die mit diastol. Stillstand endet. Am lebenden Tier erzeugt Ca eine Bradykardie schon in mittleren Gaben infolge Erregung des Vaguszentrums, unabhängig von etwaiger Erhöhung des Blutdrucks, bei starken Dosen treten auch nach Durchschneidung der Vagi analoge tox. Symptome wie am isolierten Herzen auf. Es wird ferner Gefäßverengung peripheren Ursprungs erzeugt, der in den Pfoten bei Anwendung von hypert. Lsg. zuweilen Erweiterung vorausgeht. Der Blutdruck steigt meist infolge der gefäßverengernden u. kardioton. Wrkg., denen aber die Bradykardie entgegenwirkt, so daß auch eine Senkung eintreten kann. Die Diurese bleibt unverändert oder erfährt eine vorübergehende Unterbrechung. Zu keiner Zeit sieht man Steigerung des Blutdrucks in den Arterien oder Erweiterung der Nierengefäße ohne deren Verengung. (C. r. soc. de biologie 91. 371—73. Liège, Univ.) SPIEGEL.

E. Bardier und **A. Stillmunkès**, *Chloroform und Adrenalin. Über die experimentelle Wiederbelebung des Herzens*. Hunde, die in Chlf.-Anästhesie Blutverluste bis zum Sinken des Blutdruckes auf 0 erlitten hatten, konnten durch Adrenalin wieder zur Herztätigkeit gebracht werden. Die sonst bei gemeinsamer Anwendung von Chlf. u. Adrenalin zu befürchtende Synkope bleibt unter diesen Verhältnissen aus. (C. r. soc. de biologie 91. 157—58. Toulouse, Faculté de méd.) SPIEGEL.

Charles Laubry, **Pierre Oury** und **R. M. Técon**, *Wirkung des Pilocarpin-chlorhydrats auf den kardiovaskulären Apparat*. Bei verschiedenen Krankheiten erzeugt das Salz, zu 0,01 cg subcutan bei Ruhe 3 Stdn. nach der Mahlzeit gegeben, je nach Art der Krankheit bald Senkung, bald Steigerung des arteriellen Blutdrucks um 1—3 cm Hg, leichte Pulsbeschleunigung, erhebliche Schwankungen des Leukozytenbildes. Die Erscheinungen treten schnell auf u. verschwinden auch schnell wieder, so daß nach $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ Stdn. der vorherige Zustand wieder hergestellt ist. (C. r. soc. de biologie 91. 346—47.) SPIEGEL.

M. Petzetakis, *Versuch der Behandlung der Bilharziose durch Calcinechlorid in Form intravenöser Injektionen oder in Verbindung mit Emetin oder Brechweinstein*. Fortgesetzte intravenöse Injektionen von 10%ig. CaCl_2 -Lsg. (0,5—1 g CaCl_2 täglich) sind bei frischen Fällen von Bilharziose gut wirksam, bei älteren nur bessernd u. bei ganz alten wirkungslos. Die Ergebnisse sind fast gleiche wie bei Anwendung von Emetin oder Brechweinstein. Kombination von CaCl_2 mit einem dieser Mittel, anscheinend besonders mit Emetin, verbessert die Ergebnisse u. gestattet mit geringeren Mengen dieser Mittel auszukommen. (C. r. soc. de biologie 91. 159—62.) Sp.

O. Roth, *Über einen Todesfall durch Jodhyperthyreoidismus*. 21 Jahre altes Mädchen aus Kropffamilie, selbst seit Jugend Kropf, leichte Beschwerden; hat in 4 Wochen im ganzen 9 g JK bekommen; danach Tod durch Jod-Basedow! Begünstigend wirkte Status thymo-lymphaticus. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 144. 177—87. Winterthur.) MÜLLER.

—, *Gegengifte und die Behandlung von Vergiftungen*. Eine übersichtliche Zusammenstellung von: Allgemeinen Regeln, Spezif. Gegenmitteln, Brechmitteln, Reizmitteln (Stimulantia), Linderungsmitteln (Demulcentia) u. besonderen Gegengiften. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 62. 358—62.) DIETZE.

C. Mannich und **C. A. Rojahn**, *Über das Verhalten von Eisenzuckerlösungen gegenüber arseniger Säure*. (Vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 158; C. 1922. IV. 913.) Vff. haben durch Verss. dargetan, daß eine Eisenzuckerlsg. in erheblichem Maß arsenige Säure zu binden vermag. Die Bindung beruht auf dem Adsorptionsvermögen der

Eisenzuckerlsg. gegen arsenige Säure, das so groß ist, daß eine Entgiftung von As_2O_3 mit Eisenzucker möglich erscheint, was jedoch prakt. im Erfolg von dem kolloidalen Zustand des Eisenoxydhydrats im Verdauungstraktus abhängen wird. Schließlich wird die Frage einer möglichen Verwendung in der Arsen-Eisentherapie aufgeworfen. (Arch. der Pharm. 262. 237—39. Frankfurt a. M., Univ.) HORST.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Georg Lockemann, Friedrich Wilhelm Sertürner. *Ein Beitrag zu seiner wissenschaftlichen Würdigung.* Vortrag über den Entdecker des Morphiums [1783—1841]. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 525—32.) JUNG.

Raymond Delaby, Eugène Lambling. LAMBLING war geboren am 10. Novbr. 1857 in Bischweiler (Nieder-Rhein) u. starb am 19. März 1924. Er war Professor der Pharmazie in Lille u. Vf. des Buches „Précis de Biochimie.“ (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 350—61.) DIETZE.

A. Goris und M. Métin, *Variationen des Alkaloidgehaltes in den Akonitwurzeln.* Kultur scheint den Alkaloidgehalt der Akonitknollen nicht zu erhöhen; eher ist das Gegenteil der Fall. Der Alkaloidgehalt wechselt außerordentlich nach der verschiedenen Herkunft; er belief sich bei Akonit aus den Pyrenäen a) bei wilden von Payolle auf 0,296%, bei blühenden Pflanzen u. auf 0,718% bei Ersatzknollen, bzw. b) bei kultivierten von Asté 0,149 bzw. 0,661%. Die entsprechenden Zahlen bei wildem Akonit der Aisne lauteten a) von Fère-en Tardenois 0,758 u. 2,971%, bzw. von Silly la Poterie 0,561 u. 2,219%. Es ist schwer zu entscheiden, ob die Unterschiede von den Individuen oder von den Vegetationsbedingungen abhängen. Die Knolle der im Herbst gesammelten Pflanze ist arm an Alkaloiden; sie sollte etwas vor der Blütezeit gesammelt werden, wo sie reicher ist. (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 330—35.) DIETZE.

L. Rosenthaler, *Beiträge zur angewandten Drogenkunde.* 5. *Zur Pyroanalyse der Drogen.* 6. *Verholzung von Haaren.* (4. vgl. S. 212.) Als Pyroanalyse wird eine Sublimationsvorr. bezeichnet, die durch eine Wasserstrahlpumpe während des Erhitzens evakuiert wird; um das Ansetzen des Sublimates an den Wänden der inneren Röhre zu verhüten, befestigt man am unteren Rande der inneren Röhre mit ein wenig Glycerin ein rundes, in der Mitte durchlochstes Deckglas. Das Sublimat setzt sich am Deckglas fest u. kann u. Mk. betrachtet werden. Die Vorr. ist allgemein zur Sublimationsanalyse verwendbar. — Die Verholzung an den Haaren der vegetativen Organe tritt im allgemeinen nur bei verdickten auf u. variiert beträchtlich. Besprochen wird die Verholzung an den Haaren der Samen von Strychnos u. Strophanthus, der Früchte von Anis, der Blüten von Malva, Tilia u. Koso, der Blätter von Althaea, Hamamelis, Juglans, Malva, Rubus fruticosus u. Rosmarinus. Bei der Verfälschung von Majorana erwiesen sich als verholzt die Haare der Blätter von Rhus coriaria; bei den Büschelhaaren der Cistusart färbt sich mit den Verholzungsreagenzien zunächst die den Haaren gemeinsame Basis. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 62. 381—83. Bern.) DIETZE.

P. Remlinger, *Konservierung des Wutvirus in Campheröl.* Campherhaltiges Öl ist zwar dem gewöhnlichen für diesen Zweck überlegen, so daß es mangels Glycerins für Übersendung verdächtigen Materials an das Untersuchungsinstitut benutzt werden kann, gewährleistet aber auch keine dauernde Konservierung. (C. r. soc. de biologie 91. 350—51. Tanger, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

H. Mentzel, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften.* *Antistenocardio* (HAUSMANN, St. Gallen), Pilul. antisteno-cardioicae nach Prof. H. MÜLLER, I. Theobromin, $NaNO_2$, Strophanthus; II. außerdem KJ, gegen Arteriosclerose u. Stenocardie. — *Audax* (Exnerwerk, Königstein a. E.), Kaugummi. — *Ceverin* (F. AD.

RICHTER & Co., Rudolstadt), Alum. acet.-salicyl., Kinder-, Fuß- u. Körperpuder. — *Chirargrin*, Seifenpulver, Quarzsand u. etwas Na_2CO_3 . — *Cinnocyl*, Cholesterinlipoid u. Benzoylcinnamat. — *Compretten Chloralobromum compos.* (MERCK, BOEHRINGER, KNOLL), Chloralhydrat, KBr je 0,25 g, Extract. Hyosc., Cannab. ind. je 0,002 g, Succ. Liquirit. et Ol. aether. qu. sat., bei Schlaflosigkeit usw. — *Galmatiner* (GABAT A.-G., Berlin-Schönberg), Malzwein. — *Hypertherman* (Sächs. Serumwerk, Dresden), Milcheiweißkörper u. saprophyt. Bacterium coli-Stamm. — *Insulin Tetewob* (TH. TEICHGRÄBER), niederland. Insulin; 5 ccm = 100 neue Einheiten. — *Isatose* (KARL ENGELHARD, Frankfurt a. M.), 1 g Bromsalz u. würzende Salze in Bouillonwürfeln. — *Johosan* (Sanabo, Wien), Ovariensubstanz u. salzsaures Yohimbin. — *Julacen* (Saccharinfabrik, Magdeburg), hydrierte Naphthaline u. organ. Cu-Verbb., gegen Läuse u. anderes Ungeziefer. — *Kalandrol-Badesalz*, NaCl , Na_2SO_4 , FeO als Glycerid u. Glycerin. — *Kohrsform* (BODE & Co., Hamburg), geruchloses HCHO -Präparat. — *Kohrsolin*, ein dem Creolin analoges Prod. — *Lebral*, zur Beseitigung von Leberflecken. — *Luteosan* (Sanabo, Wien), aus Corpus luteum. — *Neuro-Yatren* (Behringwerke, Marburg), 4%ig. Yatrenlsg. mit Bakterienautolysat von Prodigiosus, Pyocyaneus u. Staphylokokken, als Nervenreizmittel. — *Ovosan* (Sanabo, Wien), aus Eierstocksubstanz. — *Petrolan* (MÜLLER & THELEN, Jena), Holzteerderiv., granulationsanregend. — *Santoninal*, Wurmmittel. — *Sironig*, Maissirup mit echtem Honig. — *Sprossrol*, Sommersprossenmittel. — *Tätoversan*, beseitigt Tätowierungen. — *Tarbis*, l. Bi-Tartrat. — *Vagilen*, Chininbisulfat, Chinosolborocitrat, Ol. Cacao, Prophylacticum. — *Vermox*, Wurmmittel. — *Via rasa*, (PAUL HAUBER, Dresden-Tolkewitz), Ca-Salz des p-Toluolsulfonamids, Unkraut- u. Rasenvertilgungsmittel. — *Yohimpava* (ALBERT C. DUNG, Freiburg i. Br.), organ. Doppelsalz von Yohimbin u. Papaverin.

Argocarbon (VON HEYDEN, Radebeul), Silberkohle. — *Bertyn*, Cocainersatz, ähnlich dem Novocain. — *Bromcoleol*, Brom, Cholesterin u. Ölsäure, bei Epilepsie. — *Doramad-Zahnereme*, CaCO_3 51 g, neutrale Na-Seife 6 g, Glycerin 25,5, äther. Öle 0,98 g, dest. W. 16,5 g, Th(OH)_4 aktiviert mit langlebiger Substanz 0,04 g. — *Ferromel* (OSK. SKALLER A.-G., Berlin N. 24), Eisenpräparat. — *Haemoprotin* Pharmagans, (Oberursel i. T.), artfremdes Blut, intravenös bei Tuberkulose. — *Jecomel* (OSK. SKALLER A.-G., Berlin N. 24), trockenes Lebertranpräparat. — *Oxanthin* (MEISTER LUCIUS & BRÜNING, Höchst a. M.), synthet. Dioxyceton, eine Triose, angenehm schmeckendes Pulver. — *Protoferral* (VON HEYDEN, Radebeul), Tabletten mit kolloidem Fe, entsprechend 0,01 g Fe; *Arseno-Protoferral*, entsprechend 5 Tropfen Sol. arsenicalis Fowleri. — *Siomel* (OSK. SKALLER A.-G., Berlin N. 24), trockenes Guajakolpräparat. — *Thymomel* (OSK. SKALLER A.-G., Berlin N. 24), trockenes Thymianpräparat. (Pharm. Zentralhalle 65. 359—61. 375.) DIETZE.

—, *Neue Arzneimittel. Adeps Lanae syntheticus* (Dr. RUD. HAUSCHKE, Düsseldorf-Köln), das wasserfreie u. das mit gleichen Teilen W. gemischte Prod. gleichen den entsprechenden Wollfetten, nur der Geruch ist anders, er erinnert an Harz bezw. Terpentin. — *Psicain* (E. MERCK, Darmstadt), saures weinsaures d- ψ -Cocain, ein Isomeres des Blätter-Cocains, Mol.-Gew. 453, 23; die Lsgg. sind sehr beständig u. können durch Kochen entkeimt werden. — *Tispol* (M. WOELM, Spangenberg bei Cassel), „molekulares Eutekticum von Phenyl dimethylpyrazolon u. Acetphenetidin“, Antipyreticum u. Analgeticum in Tabletten. — *Cancerodoron*, wss. Extrakt aus Mistelarten. — *Dynatrin*, Papaverin-Yohimbintartrat. — *Spasmyl* (Gehe), Campher-Benzylvalerianat. (Pharm.-Ztg. 69. 674—75. 688.) DIETZE.

H., *Neue Arzneimittel und Vorschriften des Auslandes. Bisclerol*, BiOCl . — *Jodhexarin*, $\text{CaJ}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. — *Quinisal*, Verb. von Acetylsalicylsäure mit Chinin. — *Sobiase*, Bi(OH)_3 in S-haltiger Fettmischung suspendiert. — *Unguentum Picis lithanthracis*, 10 Teile Pix lithanthracis, 30 Teile Lanolin u. 40 Teile Vaseline. —

Antiasmastillen, je 56 g Stramonium, Lobelia u. Tannennadeln, 28 g Cubeben, 84 g KNO_3 , 14 g Holzkohle, 7 g Eucalyptusöl, zum Räuchern. — *Femergine* (SANDOZ, Basel), ein Alkaloid aus Mutterkorn von beständiger Zus. (Städttsch. Apoth.-Ztg. 64. 270.) DIETZE.

Robert Werner, *Klimakton*. Klimakton ist ein neues Präparat zur Behandlung der Wechseljahre der Frauen in Bohnenform mit je 0,03 g Eierstocksubstanz, 0,006 g Schilddrüsensubstanz, 0,15 g Bromural u. 0,15 g Ca-Diuretin. Darsteller: KNOLL & Co., Ludwigshafen. (Pharm. Zentralhalle 65. 357—58. Ludwigshafen a. Rh.) DIETZE.

F. Ranwez, *Charakteristische Reaktionen des Luminals*. Zweite Reihe. (I. vgl. S. 722.) Das Nitroluminal wird reduziert ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$), die Fl. diazotiert u. mit Phenolen gekuppelt. Besonders geeignet ist die intensive blutrote Färbung, die mit β -Naphthol nach Alkalisieren eintritt. Färbungen treten ferner ein mit α -Naphthol (orangerot), R-Salz (kirschrot), Phenol (dunkelbraun), Resorcin (orangebraun), Phloroglucin (braunrot), Guajacol (gelbbraun), Guajacolsulfosäure (gelbbraun), Thymol (braungelb), Eugenol (kirschrot); nicht mit Vanillin, Hydrochinon, Salicylsäure, nicht charakterist. mit Pyrogallol u. Gallussäure. Bei großer Verd. gehen die braunen Färbungen nach gelb, die roten mehr nach orange gelb über. Amylalkohol nimmt aus sauren Lsgg. den gesamten Farbstoff auf. (Journ. Pharm. de Belgique 6. 501—5. Louvain.) SPIEGEL.

Gustav Meyer, *Bismutum hydricum in kolloidaler Form als Antidiarrhoicum*. Bei Durchfällen der Kinder bewährt sich ein frisch gefülltes $\text{Bi}(\text{OH})_3$ aus 10 g Bi bzw. 12 g $\text{Bi}(\text{OH})_3$ mit 450 g Sirup. simpl., 40 g A. u. 2 Tropfen Zimtöl. Das $\text{Bi}(\text{OH})_3$ wird aus der Lsg. von 10 g Bi in 75 g HNO_3 (25%) mit 28 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in 280 ccm dest. W., Auswaschen u. Abpressen (mit Hand) erhalten. (Pharm. Ztg. 69. 687—88. Sondershausen.) DIETZE.

Hermann Kunz-Krause, *Über spontane Umsetzungsvorgänge in Pasta Zincis salicylata. Galenische Zubereitungen*. 2. Mitt. Die in der vorigen Arbeit (S. 719) erwähnte Zinkpaste enthielt in 30 g neben 0,88 g freier Salicylsäure noch 3,32 g Zn-Salicylat, das nachträglich in der Paste infolge „innerer Arbeit“ aus ZnO u. Salicylsäure sich gebildet hatte. (Arch. der Pharm. 262. 115—17. Dresden, Tierärztl. Hochschule.) DIETZE.

E. V. Kyser und **Frank C. Vilbrandt**, *Vorläufiger Bericht über die Wirkung von Fettsäuren auf Linimente und Emulsionen*. Eine Zunahme des Ölsäuregehaltes über den, der durch CaO neutralisiert ist, beeinflusst die innere Kohäsion u. äußere Adhäsion der Linimente nicht. Der äußere Einfluß der Schnelligkeit bei der Trennung in wss. u. ölige Komponenten übersteigt leicht den Einfluß der Zunahme der Ca-Oleat-Mengen. Eine vollkommene Emulsion ergibt sich mit NH_4 als mit CaO; eine Zunahme der Menge NH_4 -Oleat erhöht die Viscosität; die innere Kohäsion der Emulsionsteilchen übersteigt die äußere Adhäsion. Ein Zusatz geringer Mengen Na-Silicat bewirkt sehr feine Emulsionen. Öl-Emulsionen mit arab. Gummi haben gute Beständigkeit; ihre innere Kohäsion u. äußere Adhäsion sind viel höher als bei den Emulsionen anderer Zus. Ggw. geringer Mengen Seife schützt die Kolloide u. gibt beständigere Emulsionen. (Journ. Amer. Pharm Assoc. 13. 433—38.) DIETZE.

Hans Schwarz, *Sommersprossennittel*. Da die Entstehung von Sommersprossen durch Sonnenbestrahlung katalyt. begünstigt wird, sind Mittel, die für die ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes undurchlässig sind, wie braune Schleier, braune Salben usw., Abwehrstoffe. Besonders wirksam ist salzsaures oder schwefelsaures Chinin, in leichteren Fällen Citronensäure. Vf. empfiehlt eine Kombination aus 0,75 g Tragantpulver, 5 g salzsaurem oder schwefelsaurem Chinin, 5 g Citronensäure, 10 g Glycerin, 20 g Spiritus u. 60 g W. Vf. teilt noch andere Rezepte be-

sonders von Präparaten, die akt. O enthalten, mit. (Seifensieder-Ztg. 51. 465—66. Ebenhausen-München.) K. LINDNER.

Georg Lockemann und Werner Ulrich, *Zur Kenntnis des p-Toluolsulfochloramidnatriums (Chloramin T, Chloramin, Mianin, Aktivin)*. Die baktericide Wirkung von p-Toluolsulfochloramidnatrium ist bei kürzerer Einw. annähernd dieselbe wie die von NaOCl-Lsgg. gleichen n. Gehaltes; beim Aufbewahren sind seine Lsgg. aber in den meisten Fällen haltbarer. (Desinfektion 9. 81—89. Inst. ROBERT KOCH, Chem. Abt.) DIETZE.

Byk-Guldenwerke Chemische Fabrik A. G., Berlin, *Herstellung klar bleibender und zur subcutanen Injektion geeigneter Opiumauszüge*, dad. gek., daß man die Droge mit einem geeigneten Lösungsm. auszieht, den Auszug der Ultrafiltration unterwirft u. dann nötigenfalls durch Konzentrierung, durch Sterilisation oder durch Zusatz eines geeigneten Konservierungsmittels haltbar macht. — In üblicher Weise mit angesäuertem W. oder wss. A., mit oder ohne Zusatz von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, aus Opium gewonnene Rohauszüge werden z. B. einige Stdn. auf 100° erwärmt, nach 24 Stdn. möglichst klar filtriert u. dann durchs Ultrafilter, zweckmäßig eine Kollodiummembran, gegeben. Ein großer Teil der dunklen Farbstoffe, die durch gewöhnliche Filter hindurchgehen, bleibt hierbei auf der Membran zurück. Die sämtlichen wirksamen Bestandteile in unzers. Form enthaltenden Opiumauszüge sind von leuchtender Klarheit, gut haltbar u. leicht sterilisierbar. Die gegenüber den üblichen galen. Opiumpräparaten eine wesentlich größere Reinheit aufweisenden Prodd. sind auch zur subcutanen Anwendung geeignet. Größere Verluste an wirksamen Alkaloiden treten bei der Ultrafiltration nicht ein. Z. B. zeigt eine vor der Behandlung 9,8% Morphin u. 5,1% Nebenalkaloide enthaltende Opiumlsg. nach der Ultrafiltration 9,6% Morphin u. 4,7% Nebenalkaloide. (D. R. P. 394869 Kl. 30h vom 6/8. 1915, ausg. 12/5. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Herstellung haltbarer Emulsionen öllöslicher Arzneimittel*, dad. gek., daß man zur Lsg. der betreffenden Arzneimittel so weit halogenierte Öle verwendet, daß diese die gleiche D. haben, wie die emulgierende Fl. — Die Arzneimittel werden in den halogenierten Ölen gel. u. die Öllsgg. alsdann mit den wss. Emulgierungsmm., wie Gummi arabicum- oder Caseinnatriumlsgg. in W. emulgiert. Man läßt z. B. unter Kühlung solange Br in Olivenöl eintropfen, bis eine Probe die D. 1,02 zeigt, oder leitet solange Cl_2 in das gekühlte Olivenöl ein, bis die D. 1—1,02 erreicht ist. In dem bromierten (chlorierten) Olivenöl werden 20% Campher gel. u. 1 Teil der öligen Lsg. mit 1 Teil verd. Gummi- oder Caseinnatriumlsg. emulgiert. — Analog läßt sich eine Lsg. von Eucalyptusöl in bromiertem Olivenöl mit verd. Caseinnatriumlsg. emulgieren. (D. R. P. 397396 Kl. 30h vom 9/5. 1922, ausg. 20/6. 1924. E. P. 200036 vom 15/2. 1923, ausg. 26/7. 1923. Schwz. P. 104439 vom 12/2. 1923, ausg. 16/4. 1924. D. Prior. 8/5. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Walter Jankofsky, Waldenburg i. Schl., *Herstellung von Impfstoffen bezw. Immunsereen mit Ausnahme eines solchen gegen Krebs*, 1. dad. gek., daß man das Reaktionsprod. zwischen Erreger u. Organismus, z. B. den Eiter, zwecks Abtötung der darin enthaltenen Krankheitserreger mit chem. Zusätzen, z. B. mit geringen Mengen Phenol, versetzt oder mit Lichtstrahlen behandelt, so daß der Eiter in seiner ursprünglichen Beschaffenheit möglichst wenig verändert wird. — 2. dad. gek., daß das Reaktionsprod. nach vorheriger Trocknung erwärmt wird. — 3. dad. gek., daß man den nach 1. u. 2. erhaltenen Impfstoff in üblicher Weise auf Heilsereen verarbeitet. — Z. B. wird der Eiter nach Möglichkeit steril aufgefangen u. dann entweder bei Temp. bis 65° ein oder mehrmals je 1 Stde. erwärmt, gegebenenfalls unter Zusatz von 5% Phenol, oder in dünnen Schichten dem Sonnenlicht oder

der elektr. Bogenlampe oder der Hg-Dampflampe (letztere beide in etwa 1 m Entfernung) im ganzen ca. 12 Stdn. ausgesetzt. Hierauf wird durch Kulturverf. oder Tiervers. auf Sterilität geprüft u. schließlich das Präparat durch Zusatz von W. oder physiolog. NaCl-Lsg. auf die zur Immunisierung geeignete Konz. gebracht, wobei ein etwaiger Phenolgehalt 0,5% betragen soll. Durch parenterale Zuführung des Reaktionsprod. läßt sich auch gegen Erkrankungen, bei denen eine Hautimpfung u. Immunisierung nach Art der Pocken nicht möglich ist, eine kräftige Immunisierung erzielen. (D. R. P. 394735 Kl. 30h vom 26/1. 1922, ausg. 12/5. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

P. Beiersdorf & Co., Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Ernst Friedrich Müller**, Hamburg, Deutschland, *Zu parenteralen Injektionen geeignetes Milchpräparat.* Unter streng asept. Bedingungen beim Melken entnommene Milch von Tieren wird sofort daran anschließend in üblicher Weise von den Fettstoffen befreit u. unverzüglich in Ampullen abgefüllt. Diese werden verschlossen u. die Milch gründlich sterilisiert. Nur unter diesen Bedingungen gewonnene Präparate sind frei von schädlichen Nebenwrkgg. bei der Injektion, wie Abszeßbildung an der Einstichstelle, Temperatursteigerungen bezw. Auftreten von Fieber u. Schmerzen. (A. P. 1492214 vom 30/8. 1921, ausg. 29/4. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Salo Bergel, Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung eines Antistoffes gegen Syphilis-spirochäten* nach D. R. P. 367555, dad. gek., daß der fertige Extrakt mit glykohl-saurem Na, Sarsaparillaextrakt oder saponinhaltigen Stoffen als Aktivatoren für die im Extrakt enthaltenen Fermente versetzt wird. — Durch diese Zusätze wird die Wirksamkeit des Antistoffes noch gesteigert. Sie üben nicht nur eine gewisse Einw. auf die Beweglichkeit der Spirochäten aus, sondern dienen einerseits als Aktivatoren für die nach Art von lipat. Fermenten wirkenden Bestandteile des Extraktes, andererseits als Schutzkolloide für die in kolloidaler Lsg. befindlichen Eiweißstoffe desselben. (D. R. P. 396662 Kl. 30h vom 3/3. 1923, ausg. 5/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 367555; C. 1923. II. 887.)

SCHOTTLÄNDER.

Walter S. Terhune, Brooklyn, New York, V. St. A., *Mittel gegen Gallensteine*, bestehend aus reinem Olivenöl, einer geringeren Menge Ricinusöl, etwas Brechnußtinktur, Wintergrünöl u. Thymianöl. — Durch den Zusatz von Ricinusöl u. Brechnußtinktur wird die Peristaltik gesteigert, so daß die Gallensteine leichter in den Darm übertreten können, Wintergrünöl u. Thymianöl wirken schmerzlindernd beim Durchgang der Steine. (A. P. 1490494 vom 22/6. 1923, ausg. 15/4. 1924.)

SCHOTTL.

The Pepsodent Company, Chicago Illinois, übert. von: **Rudolph A. Kuever**, Iowa City, Iowa, V. St. A., *Zahnreinigungsmittel*, bestehend aus wasserfreiem CaSO_4 u. saurem Ca-Phosphat. — Man versetzt ein aus CaSO_4 u. saurem Ca-Phosphat bestehendes Gemisch mit etwas Pflanzenschleim, größeren Mengen eines sauren Fruchtsaftes, Glycerin, etwas W. u. einer ausreichenden Menge eines Geschmacksverbesserungsmittels. Das wasserfreie CaSO_4 dient als mildes, den Zahnschmelz nicht angreifendes Schleifmittel, während der saure Fruchtsaft die Speichelabsonderung befördert. Das saure Ca-Phosphat verleiht dem Mittel die saure Rk. (A. P. 1491408 vom 8/3. 1922, ausg. 22/4. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Titania G. m. b. H., Berlin, *Herstellung kohlen-saurer Bäder* unter Verwendung von NaHSO_4 , dad. gek., daß das NaHSO_4 bis zur Entfernung alles abspaltbaren W. einem Schmelzprozeß unterworfen wird u. die so gewonnene M. auf gleichmäßiges Korn zerkleinert wird. — Durch die Überführung des NaHSO_4 in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ wird die korrodierende Wrkg. des ersteren auf das Verpackungsmaterial verhindert. Die CO_2 -entwickelnde Wrkg. bleibt hierbei unverändert; gleichzeitig wird eine zuverlässige Dosierung der Dauer der CO_2 -Entw. ermöglicht. (D. R. P. 352046 Kl. 30h vom 30/11. 1920, ausg. 24/6. 1924.)

SCHOTTL.

G. Analyse. Laboratorium.

F. Emich, *Über die Fortschritte der Mikrochemie. I. Über die Fortschritte der Mikrochemie bis zum Jahre 1911.* (Mikrochemie 2. 52—70. Graz. — **€.** 1911. II. 639.)

RÜHLE.

E. T. Leemanns, *Ein neues Hahnklüken.* Bei dem Klüken ist eine der seitlichen Begrenzungen der Bohrung weggelassen, sodaß bei geschlossenem Hahn, der Inhalt des Klükens in offener Verb. mit dem Scheidetrichterstiel steht und die in der Durchbohrung verbliebene Fl. herunterfällt. Der Hahn ist als Dreiwegehahn verwendbar und leicht zu reinigen. (Chem.-Ztg. 48. 526. Rotterdam.)

JUNG.

A. Nagy, *Eine Pipette für mikrochemische Untersuchungen.* Zur Vermeidung des Ansaugens von Fl. mit dem Mund verwendet Vf. eine Pipette für kleine Flüssigkeitsmengen, die aus einer engen graduierten Glasröhre besteht, welche durch einen Gummischlauch mit einer gläsernen Pravatzspritze (Inhalt 1 ccm) verbunden ist. — Die grobe Dosierung der aufgesogenen Flüssigkeitsmenge erfolgt durch die Spritze, die feinere durch die Graduierung der Pipette. (Mikrochemie 2. 19—20. Innsbruck.)

HORST.

A. Snow, *Befestigung von Silberdümlingen an den Enden von Glasröhren.* Um eine Glasröhre halbkugelig durch ein entsprechend gestaltetes Gefäß (thimble) aus Ag-Blech dann zu verschließen, wenn die Anwendung eines Kittes unzulässig ist, wird die Röhre, deren Durchmesser etwa 1 mm größer ist als derjenige des Dümlings, am Ende so weit verjüngt, daß sich dieser über die Röhre schieben läßt. Alsdann wird die Röhre in dem Abstand 3 mm von ihrem Ende noch weiter verjüngt, sodaß, wenn sie über den Dümling geschoben ist, ein ringförmiger Zwischenraum entsteht, dessen Wand matt geschliffen u. mittels fl. Pt (Liquid Platinum) mit einer festhaftenden Pt-Schicht überzogen wird. Diese wird verkupfert, mit einer Ni-Schicht überzogen, worauf der ganze Zwischenraum mit Weichlot angefüllt u. so an dem Ag befestigt wird. (Journ. Scient. Instruments 1. 126. National Phys. Dep.)

BÖTTGER.

Malcolm Dunbar, *Die Kettenwaage.* Bei dieser Waage ist an dem Wagebalken das eine Ende einer dünnen Metallkette befestigt, deren anderes Ende mittels eines Schlittens längs eines vertikal stehenden Maßstabes verschoben werden kann. Jeder der 100 Teilstriche dieses Maßstabes entspricht einer Belastung der betreffenden Wageschale von 1 mg, u. durch einen Nonius lassen sich noch Zehntel des Abstandes zweier Teilstriche ablesen. Durch die Metallkette werden die Reiter u. die Gewichtsstücke unterhalb 1 Dezigramm entbehrlich, so daß die (bis auf 0,1 mg genauen) Wägungen weit rascher erfolgen können u. Fehler beim Addieren der Gewichtsstücke nahezu ausgeschlossen sind. (Journ. Scient. Instruments 1. 160.)

BÖTTGER.

R. H. Coutts, **Edward M. Crowther**, **Bernard A. Keen**, **Sven Odén**, *Eine automatische und kontinuierlich anzeigende Waage.* Vf. beschreiben eine analyt. Waage, welche eine elektromagnet. Selbstregistrierung besitzt. In einem stromdurchflossenen Solenoid wird die Stromstärke automat. so eingestellt, daß die Anziehungskraft auf einen Magneten, welcher von einer Wageschale herunterhängt, so groß ist, um die Waage gerade im Gleichgewicht zu halten. Die Einstellung des Solenoidstromes geschieht durch einen längs eines Widerstandsdrahtes beweglichen Gleitkontakt, dessen Bewegung andererseits durch den Ausschlag des Wagebalkens geregelt wird, wenn der letztere sich aus seiner Gleichgewichtslage entfernt. Wird also eine Wageschale stärker belastet, dann wird der Stromkreis automat. geschlossen u. mit jeder weiteren Gewichtsänderung auch die Stromstärke des Solenoids durch automat. Verschiebung des Gleitwiderstandes geändert. Von Vorteil ist diese Waage dann anzuwenden, wenn es sich darum handelt, zeitlich verlaufende Gewichts-

änderungen zu messen, wie dies z. B. bei Trocknungs- oder Verdampfungsvorgängen der Fall ist. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 106. 33—51. Harpenden, Rothamsted Experiment. Stat.)

BECKER.

L. H. Clark, *Eine Radiumwage*. Die Konstruktion der Wage beruht auf dem der Wage für Röntgenstrahlen zugrunde liegenden Prinzip. (Russ u. CLARK, Philos. Magazine [6] 44. 1159; C. 1923. IV. 761.) Zwei durch eine isolierte Elektrode miteinander in Verb. stehende isolierte Kammern werden dadurch, daß man sie mit den Polen derselben Stromquelle verbindet, auf einer konstanten Potentialdifferenz erhalten. Die Kammern werden dann gleichzeitig, die eine der γ -Strahlung des zu untersuchenden Präparates, die andere der α -Strahlung einer sehr kleinen Ra-Menge ausgesetzt. Nunmehr wird das Präparat so weit verschoben, daß die isolierte Elektrode ein konstantes, durch den Ausschlag eines Goldblättchens angezeigtes Potential erlangt. Genauere Vorschriften zur Kalibrierung der Wage werden gegeben. Sie soll zur raschen u. bequemen Best. des Gehaltes von Ra-Salzen, die in Metallröhren eingeschlossen sind, an Ra dienen, um z. B. bei der Radiumtherapie Verluste an Ra zu entdecken u. zu verhindern. (Journ. Scient. Instruments 1. 137—41. Middlesex, Hospital.)

BÖTTGER.

Gustav F. Hüttig und **Kuno Schmitz**, *Versuche über die Verwendung von Porzellantiegeln mit filtrierenden Böden in der analytischen Chemie*. (Vgl. HÜTTIG, Ztschr. f. angew. Ch. 37. 48; C. 1924. I. 1693.) Für die Verss. wurden Tiegel in Goochtiegelform gewählt. Gegen Angriffe von W., HCl, konz. Ammoniak sind die Tiegel durchaus beständig, dagegen nicht gegen starke Lauge, was aber für die quantitative analyt. Chemie nicht von Bedeutung ist. Die Tiegel können über dem vollen Teclu-Brenner erhitzt werden. Es fand keine Veränderung der Porosität statt. Es können somit Ndd. selbst bei hohen Temp. geglüht werden, worin einer der wesentlichsten Vorteile der Tiegel besteht. Die Trocknungsgeschwindigkeit ist nur wenig geringer als bei Glasfiltertiegel. Die Durchlaufgeschwindigkeit für W. ist etwa doppelt so groß wie bei gewöhnlichen Goochtiegeln. Die Analysenergebnisse waren immer sehr gut. Das lästige Veraschen der Papierfilter mit der zeitraubenden u. Fehlerquellen einschließenden Nachbehandlung fällt hier vollständig weg. Diese Vorteile wiegen bei weitem die etwas längere Filtrationsdauer dieser Tiegel auf. Die Tiegel stammten aus der Staatl. Porzellanmanufaktur zu Berlin. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 224—27. Jena, Univ.)

HORST.

Max Großmann, *Apparat zur Filtration von Quecksilber*. Das Hg wird mittels einer Luftpumpe durch eine Kolonne von Glasfrittenfiltern in eine Woulsche Flasche gesaugt, aus der es durch einen Heber in eine Sammelflasche gelebert wird. (Chem.-Ztg. 48. 506. Jena.)

JUNG.

H. P. Waran, *Eine neue Form einer automatischen Hochvakuum-Quecksilberpumpe*. Vf. konstruiert eine Pumpe mit Sprengelwirkung, welche insofern arbeitet, als ein trockener Luftstrom das herunterfallende Hg wieder in dessen höher gelegenen Ausgangsort mitnimmt. Die bei diesem System auftretenden Übelstände, wie geringe Sauggeschwindigkeit u. Abhängigkeit der Sauggeschwindigkeit vom jeweiligen Druck (bei hohen Drucken wird die Sauggeschwindigkeit Null) werden untersucht u. Neukonstruktionen dieses Pumpentypus angegeben, welche ein höheres Vakuum erzielen sollen als eine Gaedepumpe. Dabei haben sie den Vorteil, weniger Hg zu verbrauchen. (Proc. Physical Soc. London 34. 120—25. 1922.)

BECKER.

H. P. Waran, *Eine vereinfachte Form der Quecksilberdampfpumpe*. Es wird vorgeschlagen, den Kondensator für den Hg-Dampf, durch welchen die letzten Reste Luft verdrängt werden, nicht wie bei der Langmuirsehen Pumpe (Gen. Elect. Rev. 1916. 1060) vertikal oberhalb des Siedegefaßes, sondern seitwärts von

ihm mit schwacher Neigung gegen den Horizont anzubringen, so daß das kondensierte Hg von selbst in das Siedegefaß zurückfließen kann, in welches es durch eine in der Nähe des Bodens befindliche Öffnung eintritt. (Journ. Scient. Instruments 1. 51—54. 1923.)

BÖTTGER.

H. P. Waran, *Eine selbstevakuierende Quecksilberdampflampe*. An den positiven Elektrodenschenkel der Quecksilberlampe ist ein kugelförmiger Behälter angeschmolzen, der mit Hg gefüllt u. mittels dessen es bei passender Neigung der Lampe möglich ist, sie ganz mit Hg zu füllen. Die Luft tritt dann in einen zweiten teilweise mit Hg gefüllten Behälter, in dem oberhalb des Hg durch eine gewöhnliche Saugpumpe ein luftverd. Raum erzeugt ist. (Journ. Scient. Instruments 1. 54—56. 1923.)

BÖTTGER.

John J. Manley, *Eine Störung in der Sprengel-Pumpe: Ihre Ursache und eine Verbesserung*. Vf. beschreibt die störende Wrkg. von Luftsäcken an der inneren Oberfläche der Pumpe u. die Möglichkeit ihrer Beseitigung. Die angegebenen neuen Pumpenmodelle zeigen eine große Konstanz der Saugwirkung. (Proc. Physical Soc. London 34. 86—91. 1922.)

BECKER.

Samuel Palkin, *Einfache Vorrichtung für die Anordnung der Hebersäule des Soxhletischen Extraktionsapparates*. Die Vorr. besteht aus einem zylindr. Pfropfen mit einer trichterartigen Krone u. einem kon. Boden; sie enthält im Innern eine hohle Röhre. Nachdem der Fingerhut auf die nötige Größe zurecht geschnitten wurde, wird der Pfropfen in das obere (Extraktions-)Reservoir des Soxhletapparates eingesetzt; er besteht in der Regel aus Glas, kann aber aus Metall, besonders Al, angefertigt werden. Abb. im Original. Der Vorzug der Vorr. besteht u. a. darin, daß das gesamte Vol. des Lösungsm. bedeutend verringert werden kann, wenn die Menge des zu extrahierenden Stoffes sehr gering ist. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 319—20. Washington, U. S. Dept. Agriculture.)

DIETZE.

W. N. Bond, *Viscositätsmessungen mit Hilfe von Öffnungen und kurzen Röhren*. Bei Viscositätsmessungen durch das Ausfließen von Fl. aus engen Öffnungen müssen Korrekturen an den erhaltenen Werten angebracht werden, da an den Enden der Röhren ein anomales Fließen eintritt. Vf. läßt Gemische von W. u. Glycerin aus Röhren von verschiedener Länge auslaufen u. untersucht den Einfluß, den das Röhrende auf die Resultate ausübt. Er leitet für das Korrektionsglied eine allgemein gültige Formel ab. Bei nicht zu langen Röhren berechnet sich die Viscosität einer Fl. aus der Ausflußgeschwindigkeit $\mu = \pi r^4 p/8 Q(l + 2kr)$, wenn $k = \text{konstant} = 0,573 \pm 0,009$, $l = \text{Länge der Röhre}$, $r = \text{Radius der Röhre}$, $p = \text{Druckdifferenz, welche das Fließen bewirkt}$, $Q = \text{Vol. der Fl., welches pro Sek. ausfließt}$. (Proc. Physical Soc. London 34. 139—44. 1922.)

BECKER.

Guy Barr, *Capillarröhren-Viscosimeter*. Teil I u. II. Vf. diskutiert eingehend die Prinzipien, welche der Konstruktion u. der Anwendung der Viscosimeter zugrunde liegen, bei denen die relative Viscosität einer Fl. in bezug auf diejenige einer Standardfl. aus dem Widerstand ermittelt wird, den die Fl. beim Hindurchfließen durch eine Röhre erfahren. Die Ergebnisse, deren Einzelheiten sich in Auszug nicht wiedergeben lassen, werden insbesondere auf Ostwaldsche Viscosimeter der gewöhnlichen Form angewendet. (Journ. Scient. Instruments 1. 81—86. 111—16. 1923. National Phys. Lab.)

BÖTTGER.

A. O. Rankine, *Ein einfaches Viscosimeter für Gase*. Der App., welcher ursprünglich zur Best. der relativen Viscosität von Gasen bestimmt war, die nur in geringen Mengen vorliegen (Proc. Royal Soc. London, Serie A 84. 181; C. 1910. II. 1121), beruht auf der durch einen fallenden Hg-Tropfen hervorgerufenen Transpirationsbewegung des betreffenden Gases durch eine Capillare, für welche die Poiseuillesche Formel als gültig angenommen werden kann. Fall- u. Capillarröhre sind etwa 50 cm lang, der Durchmesser der ersteren ist am besten 3—3,5 mm, der-

jenige der letzteren 0,2 mm. Beide sind mit ihren oberen u. unteren Enden in die Wand von zwei kleinen kugelförmigen Behältern von etwa 1 cm Durchmesser eingeschmolzen, von denen jeder einen Hahn zum Einfüllen des betreffenden Gases trägt. Die Länge des Hg-Tropfens beträgt 5 cm; er bewegt sich zwischen zwei 30 cm voneinander entfernten u. möglichst s. zum ganzen App. angebrachten Marken. Um die Messungen außer bei gewöhnlicher Temp. noch bei 100° ausführen zu können, ist der App. von einem Heizmantel umgeben, durch den der Dampf von sd. W. geleitet werden kann. Die Abhandlung enthält genauere Angaben über die Anfertigung u. Handhabung des App., die mit ihm erreichbare Genauigkeit u. die an den Beobachtungen anzubringenden Korrekturen. (Journ. Scient. Instruments 1. 105—11.)

BÖTTGER.

Alan Pollard, *Ein vollständig eintauchendes Hydrometer*. Vf. beschreibt ein aus Glas hergestelltes völlig untergetauchtes Aräometer u. entwickelt dessen Theorie. Das eine Ende des App. rollt auf einer ebenen, horizontalen Glasfläche, das andere bewegt sich vor einer kreisförmigen Skala, wobei Anordnung u. Verteilung des Stoffes, aus dem das Aräometer besteht, derart sind, daß die Verbindungslinien des Krümmungsmittelpunktes von dem die Glasplatte berührenden Flächenelement mit dem Schwerpunkt des Aräometers einerseits, mit dem Angriffspunkte des Auftriebs andererseits in dem Krümmungsmittelpunkt einen kleinen Winkel α einschließen. Befindet sich die Vorr. in der Gleichgewichtslage, so ist, wie abgeleitet wird, die Tangente des Neigungswinkels des App. gegen die Horizontale der D. der Fl. proportional. Seine Empfindlichkeit hängt von dem reziproken Wert von $\sin \alpha$ ab u. kann durch geringe Veränderungen von α sehr erheblich geändert werden, ohne daß die Dimensionen des Aräometers eine wesentliche Änderung erfahren. Zwei Instrumente für die Dichteintervalle 1,000 bis 1,200 u. 1,25811 bis 1,26035 werden näher beschrieben; sie sind besonders zur raschen Best. der D. zäher Fl. geeignet. (Journ. Scient. Instruments 1. 97—104. 129—36. Imp. College of Science.)

BÖTTGER.

Friedrich Hoeltzenbein, *Die Methode von H. F. Weber zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Salzlösungen*. Vf. versucht eine von WEBER (Wied. Ann. 7. 536 [1879]) angegebene Methode zur Best. des Diffusionskoeffizienten von Lsgg. abzuändern, um brauchbarere Resultate zu erhalten. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Messung einer Potentialdifferenz, welche entsteht, wenn zwei Elektroden in zwei Fl. von ungleicher Konz. eintauchen. Wird den Fl. die Möglichkeit gegeben, ihre Konzentrationsunterschiede durch Diffusion auszugleichen, dann nimmt die Potentialdifferenz ab u. man hat in dieser Änderung ein Maß für den Diffusionskoeffizienten. Es ergaben jedoch Verss. des Vfs., daß infolge der störenden Anfangspolarisation der Elektroden diese Methode nur sehr ungenaue Resultate liefert u. daß selbst bei Berücksichtigung von Korrektionsgliedern keine eindeutigen Ergebnisse erzielt werden können. (Ztschr. f. Physik 24. 1—9. Münster i. W.)

BECKER.

Otto Berg, **Werner Schwerdtfeger** und **Rudolf Thaller**, *Ein Normalmeßgerät für Röntgenstrahlen*. Vff. stellen die Bedingungen fest, unter welchen die Ionisationskammer prakt. für die Messung von X-Strahlen benutzt werden kann: Zunächst Füllung der Kammer mit Druckluft zur vollkommenen Ausnutzung der lichtelektr. ausgelösten Elektronen zur Ionisierung; geeignete Form der Elektroden, Anordnung der Schutz Elektroden u. der Ein- u. Austrittsöffnungen der Strahlen zur Vermeidung der durch Auftreffen von X-Strahlen auf feste Körper ausgelösten Wrkgg.; Vermeidung der Streustrahlenwrk. an der Kammerwandung. — Im Original ist ein diesen Anforderungen genügender Druckluftapp. im Bilde wiedergegeben u. eingehend beschrieben. (Wissensch. Veröffent. d. Siemens-Konzerns 3. [2] 162—76. SIEMENS u. HALSKE A.-G., Wernerwerk.)

HORST.

A. Griffiths und W. T. Heys, *Ein neuer Apparat zur Messung der Polarisationskapazität von Platinplatten in Schwefelsäure*. Vff. beschreiben eine neue u. einfache Versuchsordnung zur Messung der Kapazität elektrolyt. Zellen. Für Elektrizitätsverluste u. Selbstdepolarisation der Zellen werden Korrekturen angebracht. Die Messungen stimmen untereinander auf 1—2% überein u. zeigen auch genügende Übereinstimmung mit anderweitigen Verss. (Proc. Physical Soc. London 34. 169—74. 1922.)

BECKER.

Alfred L. Ferguson und Gerrit Van Zyl, *Die Messung von Zersetzungspotentialen*. Es wird eine Versuchsordnung beschrieben u. schemat. gezeichnet, die gestattet, *Zersetzungspotentiale u. Überspannungen* gleichzeitig nach der direkten u. nach der Kommutatormethode zu messen. Es ergab sich, daß unter gleichen Umständen die direkte Methode stets höhere Werte ergibt. Alle Resultate der Kommutatormethode sind Mittelwerte über eine gewisse Zeit u. hängen stark von der Art der Anordnung des Verss. (Kommutatorgeschwindigkeit, Zeitpunkt der Messung usw.) ab. Sie u. ebenso die Resultate der direkten Methode unterliegen außerdem beträchtlichen Änderungen bei Änderung der Elektrodengröße, des Potentials oder der Stromdichte. (Trans. Amer. Electr. Soc. 45. 16 S. Ann Arbor [Mich.], Univ. Sep.)

HERTER.

F. K. Studnička, *Eine Lampe zum Mikroskopieren*. Es handelt sich um eine Glühlampe (etwa 55 Kerzen) mit halbkugelförmigem Metallschirm, der sich durch Herablassen von 2 Fallschirmen zu einer Hohlkugel ergänzen läßt. Die offene Lampe beleuchtet eine breite Fläche des Arbeitstisches, während die geschlossene das Licht durch eine Öffnung u. eine Röhre, in der sich eine plankonvexe Sammellinse von 10 cm Brennweite verschoben läßt, nach außen sendet u. das Beluchten des Mikroskopspiegels oder von andern Gegenständen ermöglicht. (Ztsch. f. wiss. Mikroskopie 40. 359—61. Brünn, Univ.)

BÖTTGER.

Conrad Beck, *Neuere Methoden der Mikroskopbeleuchtung. I. Dunkelgrundbeleuchtung bei starker Vergrößerung*. Die Vorzüge der Dunkelgrundbeleuchtung werden kurz erörtert, u. es wird auf einen neueren von der Firma R. & J. BECK, Ltd., gefertigten Illuminator hingewiesen, der für Linsen von hoher numer. Apertur brauchbar ist. (Journ. Scient. Instruments 1. 148—49.)

BÖTTGER.

Conrad Beck, *Neuere Methoden der Mikroskopbeleuchtung. II. Beleuchtung undurchsichtiger Objekte bei starker Vergrößerung*. (I. vgl. vorst. Ref.). Nach einer kurzen Skizzierung der bisherigen Verff., undurchsichtige Gegenstände zu beleuchten, beschreibt Vf. zwei mit dem Objektiv verbundene ringförmige Beleuchtungsvorr., an deren Innen- oder Außenfläche das Licht reflektiert wird, um dann das Objekt zu beleuchten, u. erörtert die Vorzüge sowie die Nachteile der beiden Beleuchtungsarten. Ferner wird eine Beleuchtungsvorr. beschrieben, bei welcher die zur Beleuchtung dienenden Strahlen vertikal verlaufen. (Journ. Scient. Instruments 1. 238—42.)

BÖTTGER.

F. K. Studnička, *Ein Schrank zum Zeichnen mikroskopischer Präparate*. Der offene hölzerne Schrank hat eine Höhe von 92 cm, Länge u. Breite von 54 cm. Einzelheiten siehe Original. Die Nachteile des sich durch seine Billigkeit auszeichnenden Zeichenschrankes gegenüber dem gleichen Zwecken dienenden Edinger-Leitzschen App. werden hervorgehoben. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 40. 353 bis 358. Brünn, Univ.)

BÖTTGER.

George H. Needham, *Ein neues Verfahren zur Bereitung von Styrax und Tolubalsam zur Anwendung als mikroskopisches Einbettungsmittel von hohem Refraktionsindex*. Styrax oder Tolubalsam löst man in w. absol. A. u. filtriert; die Fl. gießt man langsam u. unter stetem Umrühren in das 10—20-fache Vol. dest. W., läßt das Harz sich absetzen, gießt die überstehende Fl. ab, befreit das Harz soviel als möglich vom W., löst nochmals in A., gießt wieder in W. u. wiederholt

das Verf. noch einmal. Die dann erhaltenen Harze sind rein, können abgedampft u. getrocknet werden. Schließlich löst man in genügend Chlf., so daß das Mittel leicht vom Glasstab abtropft. Die Refraktionsindices waren bei Styra 1,5595 bzw. 1,5923 (25°), bei Tolubalsam 1,6035 (25°), stimmen also mit denen der Handelsware gut überein. Nach 3 Jahren waren in den Präparaten, welche in die gereinigten Harze eingebettet waren, keine Ndd. zu sehen. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 424—25. Univ. of Washington, Seattle.) DIETZE.

Ludvik Drastich, *Eine bequeme Methode zum Einbetten in Paraffin mittels eines neukonstruierten Einbettungsapparates*. Die Vorr. besteht aus 2 ungleich großen Thermostaten oder Wasserbädern. In dem größeren wird das W. auf der Schmelztemp. der betreffenden Paraffinsorte oder auf einer um 2—3° höheren Temp. erhalten u. kann von da in den kleinen Behälter überströmen, in dessen Deckfläche sich 2 Vertiefungen befinden, eine viereckige mit schrägen Wänden, in der man das Objekt mit fl. Paraffin zum Einbetten bereitet, u. eine runde für ein Töpfchen enthaltend weiches Paraffin u. das Objekt, das man aus dem Thermostaten hierher bringt. Ist das Objekt in dem Einbettungskästchen in der richtigen Lage, so läßt man das warme W. aus dem kleineren Wasserbad ausfließen u. so gleich k. W. aus der Leitung hinzuströmen. Nach 1½ Min. ist das Paraffin erstarrt; man läßt das k. W. ausfließen u. wieder warmes W. hinzuströmen, so daß das Paraffin an den Wänden schmilzt u. aus der Vertiefung herausgenommen werden kann. Eine Formel zur Berechnung des Größenverhältnisses der beiden Wasserbäder wird abgeleitet. Bei einer 2. Form des Einbettungsapp. sind beide Behälter miteinander fest verbunden u. durch eine Luftschicht als schlechten Wärmeleiter getrennt. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 40. 362—68. Brünn, Univ.) BÖ.

T. M. Lowry und **R. G. Parker**, *Über eine verbesserte Temperaturkontrolle beim Pulfrichschen Refraktometer*. Es wird darauf hingewiesen, daß die Temperaturkontrolle beim Pulfrichschen Refraktometer nur dann genügend ist, wenn die Außentemp. von derjenigen im Meßgefäß nicht allzu verschieden ist. Die Firma ADAM HILGER (London) hat das Refraktometer in der Weise abgeändert, daß die zur Zufuhr des W. dienenden Bohrungen vergrößert wurden, wodurch die durch dieselbe Pumpe bewegte Wassermenge sich etwa verdoppeln läßt. Zur Prüfung des noch verbleibenden Fehlers wurden die Brechungsquotienten besonders reiner Stoffe (C_6H_6 , C_7H_8 , $C_2H_4Br_2$) für 4 verschiedene Wellenlängen (6708, 5790, 5461, 4359 Å.) bei verschiedenen Temp. geprüft. Betrug die Temperaturdifferenz des Heizwassers gegen die Umgebung 9°, so ergaben sich bei Anwendung des Hilgerschen App. als Temperaturdifferenzen zwischen Heizw. u. Meßfl. 0,17, 0,16 u. 0,27°, bei Anwendung eines Zeißschen App. dagegen doppelt so große Zahlen. (Journ. Scient. Instruments 1. 16—21. 1923.) BÖTTGER.

R. T. Beatty, *Ein Monochromator für das ultraviolette, das sichtbare und das benachbarte infrarote Spektrum*. Ausführliche Beschreibung eines großen Monochromators, deren Einzelheiten sich ohne die zahlreichen beigefügten Abbildungen nicht wiedergeben lassen. Als Hauptvorzüge des Monochromators werden hervorgehoben: 1. die Möglichkeit, die opt. Bänke beliebig lang zu machen; 2. die leichte Vertauschbarkeit der verschiedenen Teile, insbesondere der Meßapparate, Thermosäule, Selenzelle, photoelektr. Zelle; 3. die Größe der opt. Elemente (die Seitenlänge der Prismen beträgt 3¼"); 4. die Möglichkeit, Kollimator- u. Fernrohr-linsen von beliebiger Brennweite zu verwenden. (Journ. Scient. Instruments 1. 33 bis 42. 1923. Belfast, Univ.) BÖTTGER.

F. Liebert, *Einfache Methode, auf einem Meßdraht direkt die p_H abzulesen*. Da der Widerstand bei der Kompensationsmethode der EK., u. diese der p_H proportional ist, kann man den Meßdraht direkt nach p_H teilen. Mißt man gegen eine

Normalkalomelektrode bei 18°, so ist $p_H = (\text{EK.} - 0,2864) : 0,05772$. Die EK. des Westons ist 12,68 · p_H . Sollen 5 cm = 1 · p_H sein, so liegt der Punkt 0 p_H 24,81 cm vom Beginn des Meßdrahtes, u. ein Weston muß bei 88,22 cm abkompensiert sein; dies ist leicht durch einen Vorschaltwiderstand zu erreichen. Durch eine einfache Vorrichtung kann man den Punkt 0 p_H auf genau 25 cm verlegen, alsdann muß der Weston bei 88,91 cm abkompensiert werden; die p_H -Skala wird von 5 zu 5 cm aufgetragen, so daß man direkt p_H abliest. Das zu messende u. das Normalelement läßt man mit je einem Stromschlüssel dauernd angeschaltet, so daß man mit zwei Schleifkontakten arbeitet. (Chem. Weekblad 21. 254—55. Helder, Rijksinst. voor hydrografisch Visscherijonderzoek.)

W. A. ROTH.

J. F. Durand, *Volumetrische Bestimmung („Verbrennung“) des Kohlenstoffs durch Permanganatanhydrid.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 644—47. — C. 1924. II. 215.)

SPIEGEL.

H. Meß und Bierhalter, *Neuere Untersuchungen über das Union-Gascalorimeter.* Vff. haben für den Apparat — in dem eine abgemessene Gasmenge unter Zusatz von Luft in einer geschlossenen Bürette durch elektr. Zündung verbrannt u. die frei werdende Wärme auf eine Fl. übertragen wird, deren Menge konstant ist u. deren Vol.-Vergrößerung in einer kalibrierten Röhre gemessen wird — die Grenzen der vollständigen Verbrennung verschiedener Gase (CO, H, zwei verschiedene Sorten Leuchtgas, CH₄, C₂H₄, C₃H₂) bestimmt. Bei der unteren Explosionsgrenze war die Verbrennung durchweg noch nicht ganz vollständig, bei einem wenig darüberliegenden Mischungsverhältnis wird jeweils das Maximum des kalorimetr. Effekts erreicht u. bleibt konstant, bis er schließlich bei reicherm Mischungsverhältnis wieder fällt. Innerhalb eines gewissen Mischungsgebietes werden, innerhalb der Meßfehler ganze konstante Werte erhalten. Diese Mischungsbereiche liegen für H bei einem %-Gehalt im Luftgemisch von 10—20 cem, für CO 19—20 cem, bei den beiden Leuchtgassorten bei 12—13 cem, CH₄ verbrennt vollständig mit 6,5 bis 7,5 cem, C₂H₄ u. C₃H₂ mit 3,5—5 cem. Der App. wird mit Knallgas geeicht, u. es wurde besonders nachgewiesen, daß die kleinen Abweichungen in der Zus. desselben, die bei seiner elektrolyt. Darst. aus verd., ev. durch Salze verunreinigter H₂SO₄ auftreten, noch keine Fehler verursachen. (Gas- u. Wasserf. 67. 393 bis 394.)

BÖRNSTEIN.

P. E. Verkade und J. Coops jr., *Calorimetrische Untersuchungen.* VI. *Bestimmung der Verbrennungswärme von Salicylsäure; Vorschlag, diese Substanz als sekundäre Standardsubstanz für die Calorimetrie anzunehmen.* (V. vgl. Chem. Weekblad 21. 13; C. 1924. I. 1238; VII. vgl. S. 509.) In V. hatte VERKADE die Salicylsäure schon kurz als Ursbstanz vorgeschlagen, da man mit einer einzigen Ursbstanz (Benzoessäure) nach dem allgemeinen Urteil früherer Thermochemiker nicht sicher genug geht, ebensowenig wie man bei genauen Maßanalysen mit einer Ur-titersbstanz arbeitet. Von den sieben, früher von STOIMANN u. MERCK eingeführten Eichsubstanzen empfiehlt sich am meisten die Salicylsäure. Die Vff. benutzen die frühere, mit Benzoessäure geeichte Apparatur, arbeiten mit 1,5—1,6° Erhöhung bei sehr konstanter Außentemp. (19,5°) u. 35 Atm. Sauerstoff. Untersucht werden Präparate von POULENC, MERCK, VAN HEYDEN, KAHLBAUM, gereinigte techn. Säure. Die Säure von KAHLBAUM war nicht ganz rein (schwacher Salolgeruch, schwache Färbung). Bei Unreinheit empfiehlt sich Umkrystallisieren aus Chlf. oder Ä. — Verflüchtigte oder verstäubte Säure konnte in keinem der 48 Verss. im Bombenwasser nachgewiesen werden. In den einzelnen Reihen à 6—9 Verss. ist die maximale Abweichung vom Mittel durchschnittlich $\frac{1}{2}$ Promille. Das allgemeine Mittel ist ohne die Kahlbaumsche Säure 5241,8 cal₁₅ pro g, in Luft gewogen, als Eichwert wird 5242 cal₁₅ empfohlen. BERTHELOTS u. RECOURAS Wert liegt um 16 Promille höher, STOIMANN'S u. LANGBEIN'S um 5 Promille, voraussicht-

lich weil STOIMANN'S Präparat unrein war. — Die Übereinstimmung der Werte von 5 verschiedenen Präparaten (mit oder ohne Umkrystallisation) zeigt, daß die Säure genügend rein darzustellen ist; 20-std. Erhitzen auf 115° ändert den Verbrennungswert nicht. Die Säure ist nicht im mindesten hygroskop. u. bei gewöhnlicher Temp. nicht flüchtig; sie ist leicht zu Pastillen zu pressen u. verbrennt auch mit 23 Atm. Sauerstoff leicht, so daß kein Argument gegen die Annahme von Salicylsäure als sekundäre Eichsubstanz vorliegt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 561—81. Rotterdam, Handelshochschule.) W. A. ROTH.

Ernst Cohen, A. L. Th. Moesveld und W. D. Helderma, *Ein Calorimeter zur elektrischen, adiabatischen Bestimmung von Lösungswärmen*. Ein ähnliches Calorimeter zur Best. von spezif. Wärmen ist früher (Ztschr. f. physik. Ch. 95. 305. 100. 151; C. 1920. IV. 517. 1923. II. 791) angegeben worden u. schon zur Best. einer Lösungswärme benutzt (Ztschr. f. physik. Ch. 93. 385; C. 1919. III. 297). Das Lösungsm. wird mit dem zu lösenden Stoff (letzterer in zugeschmolzenen Köllchen befindlich) in ein geschlossenes Calorimeter gebracht; die Kolben werden nacheinander, nachdem Temperaturgleichgewicht eingetreten ist, von außen her zerbrochen, die Abkühlung möglichst vollständig durch elektr. Heizung kompensiert. Das vergoldete u. lackierte Cu-Calorimeter befindet sich, durch Luft therm. isoliert, in einem stark gerührten Petroleumbad, das ebenfalls elektr. geheizt wird. Der Rührer des eigentlichen Calorimeters enthält den elektr. Heizkörper. Gemessen wird die Lösungswärme von *Ammonitrat* in einer konz. NH_4NO_3 -Lsg. (Angabe mit allen Zahlen). Zwischen 40,30 u. 42,30 g Salz in 100 g (spezif. Wärme 0,7246) ist die Lösungswärme bei 32,3° pro Mol. — 3586 cal. Man kann eine Genauigkeit von etwa 3 Promille erreichen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 450—58. Utrecht, van't Hoff-Lab.) W. A. ROTH.

Ernst Scherb, *Über exakte gasanalytische Methoden*. Vf. macht Angaben über die Reindarst. der Gase O, H, CO, CH_4 , C_2H_6 , und ihr Verh. bei der Verbrennung über CuO, besonders aber über Verss., diese Gase in Gemischen miteinander — besonders in der Zus. bestimmter Typen von techn. Gasen — durch Verbrennung über CuO quantitativ zu trennen. Dabei ergibt sich: CO u. H liefern unbrauchbare Werte; H u. CH_4 sind bei 295° quantitativ trennbar; ebenso CO u. CH_4 , sofern das entstehende CO_2 (aus CO) sofort absorbiert wird; die fraktionierte Verbrennung von H, CO u. CH_4 gibt zu große Fehler, um verwendbar zu sein; CH_4 u. C_2H_6 lassen sich ebenfalls nicht trennen; H u. C_2H_6 lassen sich bei 220° mit befriedigender Genauigkeit trennen; H, CH_4 u. C_2H_6 aber wieder nicht. (Gas- u. Wasserfach 67. 391.) BÖRNSTEIN.

Elemente und anorganische Verbindungen.

O. Wintersteiner, *Zur mikroanalytischen Schwefelbestimmung*. (Vgl. O. WAGNER, Ztschr. f. angew. Ch. 36. 494; C. 1924. I. 73.) Die Überführung des BaSO_4 -Nds. in den Mikro-Neubauertiegel automat. durch Übersaugen vermittelt eines Heberröhrens gelingt nur mit englumigen Heberöhren, in denen eine große Stromgeschwindigkeit herrscht. Vf. beschreibt einen App., dessen Vorteil neben einem ebenfalls sehr englumigen, aber am Ende etwas erweiterten Heberohr auf günstigerer Regulierung der Druck- u. Saugverhältnisse beruht. Die Einzelheiten gehen aus der Zeichnung im Original klar hervor. Die Fällung des BaSO_4 wurde in kleinen gut ausgedämpften Glasschalen durch tropfenweisen Zusatz von 2% BaCl -Lsg. in der Hitze unter Anwendung eines Überschusses vorgenommen. Nach dem Füllen wird auf 3—4 cem eingengt. Das Absaugen geschieht unmittelbar aus der Schale. Der beschriebene App. kann auch mit Vorteil bei der Best. von As in organ. Substanzen als Mg-NH_4 -Arsenat Verwendung finden. (Mikrochemie 2. 14—17. Graz, Univ.) HORST.

Otakar Barkus, *Eine Bemerkung über die Bestimmung von Chlorid-Ionen*. Kontinuierl. Best. von Cl mittels AgCl-Elektroden u. gesätt. KCl-Lsg. im lebenden Gewebe u. in Körperfl. (Amer. Journ. Physiol. **68**. 349—53. Cleveland; Perrysburg.) MÜLLER.

W. Strecker und Lori Schartow, *Neue Verfahren zur Bestimmung von Nitriten und Nitraten sowie von Selen*. Vf. berichten von einer Verbesserung der Best. von Nitriten u. Nitraten (vgl. STRECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 997; C. **1919**. II. 641), indem die Umsetzung des Nitrits zu N_2 anstatt mit NH_4Cl nun mit *Harnstoff* ausgeführt u. die notwendige CO_2 im Zersetzungsgefäß selbst erzeugt wird. 2 g Harnstoff, 3 cem konz. HCl u. 17 cem W. werden in einem kurzhalsigen Rundkolben, der durch eine Röhre mit einem N_2 -Azotometer (übliche Füllung) verbunden ist, solange erhitzt, bis die Luft verdrängt ist. Dann wird die Lsg. des Nitrits in den Kolben gesaugt, das sich sofort unter Entw. von N_2 mit dem Harnstoff umsetzt. Durch Hinzufließenlassen von $NaHCO_3$ in den Entwicklungskolben wird der entstandene Unterdruck behoben u. der N_2 restlos in das Azotometer übergeführt. — Zur Best. von Nitrat wird zunächst mit Eisenchlorürlsg. reduziert u. in analoger Weise das gebildete Stickoxyd in den Azotometer übergeführt. — Verss., die Umsetzung zwischen Nitriten u. Hydrazinsalzen für titrimetr. Bestst. auszuwerten, scheiterten wegen der B. von N_2H_4 als Nebenprod.

Hingegen gelang den Vf., die Fällung des Se mit *Hydrazinsalzen* titrimetr. u. gasvolumetr. zu Bestimmungsmethoden zu verwerten. Die Fällung des Se erfolgt gemäß: $SeO_2 + N_2H_4 = Se + 2H_2O + N_2$ u. tritt sowohl in saurer als neutraler Lsg. ein. Ohne Zusatz freier Säure läßt sich der Überschuß an Fällungsmittel so weit herabdrücken, daß er durch Rücktitration ermittelt werden kann, was entweder mit Jodlsg. oder nach dem Bromatverf. von KURTENACKER u. WAGNER (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **120**. 261; C. **1922**. IV. 107) geschieht. Die abgewogene Menge SeO_2 wird in möglichst wenig h. W. gel. u. aus einer Bürette gemessene Mengen einer etwa 1,2—1,7% Hydrazinsulfatlsg. zugegeben. Man erhitzt rasch zum Sieden, wobei sich Se schwarz, metall. abscheidet u. gut filtrierbar ist. Dann Rücktitration nach einem der beiden Verf. Auch auf gasvolumetr. Wege wurden durch Messung der entwickelten N_2 -Mengen unter Verwertung der bei der Nitritbest. gesammelten prakt. Erfahrungen gute Resultate erzielt. (Ztschr. f. anal. Ch. **64**. 218—24. Marburg, Univ.) HORST.

Theodore Cohn, *Die Ursache der Färbung, die in Borax- u. Natriummethylphosphatgläsern durch Verschmelzen mit Metalloxyden hervorgerufen wird*. Nach DONAU (Monatshefte f. Chemie **25**. 913; C. **1904**. II. 1256) werden Borax- u. Phosphorsalzperlen durch Aufnahme geringer Mengen Ag, Au, Pt u. anderer Pt-Metalle charakterist. gefärbt. Diese Metalle befinden sich im kolloidalen Zustand, werden also durch längeres Erhitzen, Zusatz von Säuren usw. ausgeflockt. Vf. weist nach, daß Borax- u. Phosphorsalzperlen, die durch Oxyde von Co, Ni u. Cu gefärbt wurden, das färbende Metall nicht im kolloidalen Zustand, sondern als regelrechtes Salz gelöst enthalten. Es bildet sich in der Boraxperle das Metaborat (das Orthoborat ist nicht beständig) in der Phosphorsalzperle, solange die Perle klar ist, das Pyrophosphat des betr. Metalles. Durch überschüssiges Oxyd getrübte Perlen enthalten auch Orthophosphat. Es gelingt weder durch anhaltendes Erhitzen noch durch Zusatz von geeigneten Säuren — z. B. HPO_3 — die Färbung dieser Perlen zu zerstören, mit der Ausnahme, daß die Cu-Oxydperle bei geringem Cu-Gehalt sowohl durch längeres Erhitzen in der Reduktionsflamme wie durch Zusatz von Metaphosphorsäure entfärbt wird. Das Cu ist in das farblose Cuprophosphat übergegangen. Diese Perlen halten sich an der Luft, werden aber durch W. unter B. von metall. Cu u. Cuprophosphat zers. (Chem. News **129**. 32—35. Imp. Coll. of Sc. and Techn. South Kensington.) GOLTERMANN.

L. Rosenthaler, *Kleine mikrochemische Beiträge*. II. Mitteilung. (I. vgl. Mikrochemie 1. 47; C. 1924. I. 1981.) *Neue Krystallfällungsreaktionen für K', NH₄' und Mg'*. Es wurde ein auf der makroanalyt. Wage nicht mehr wägbares Körnchen von KCl, NH₄Cl u. MgSO₄ in ein Tröpfchen des Reagenses gegeben; die Fällungen treten sofort, also nicht erst beim Verdunsten, ein. Von den Fällungsmm. wurde, sofern nicht anderes angegeben, zur Darst. ihrer Lsg. soviel zu einer 2⁰/₁₀ig. Sodalsg. gegeben, als sich löste. Mit sämtlichen 3 Salzen geben Fällungen: *α-Naphthalinsulfosaures Na* (gesätt. wss. Lsg.), *α-Oxynaphthoesäure*, *p-Nitrophenol*, *2,6-Dinitrophenol* (i); mit nur NH₄Cl u. MgSO₄: *o-Nitrophenol-Na* (gesätt. wss. Lsg.); mit nur KCl u. NH₄Cl: *2,4-Dinitrophenol* (i), *Trinitro-m-kresol*, *Trinitroresorcin*, *Silicowolframsäure* (10⁰/₁₀ig. Lsg.); nur mit MgSO₄: *Benzolsulfosaures Na* (gesätt. wss. Lsg.). Es geben z. B. noch 0,05 mg KCl Fällung mit Trinitroresorcin, 0,04 mg KCl mit 1,2-Dinitrophenol (6), 0,02 mg MgSO₄ mit benzolsulfosaurem Na u. 0,04 mg MgSO₄ mit *α-oxynaphthoesaurem Na*. Die Erfassungsgrenze ist aber damit gewiß noch nicht erreicht. Es empfiehlt sich, andere Stoffe vorher abzutrennen, da die Reagentien noch mit manchen anderen Stoffen Fällungen geben. Von den angegebenen Rkk. sind für analyt. Zwecke am geeignetsten die Rkk. der Benzolsulfosäure mit Mg'' u. der Silicowolframsäure mit K' u. NH₄'. Mg'' läßt sich als Chlorid mit Benzolsulfosäure noch neben der 50fachen Menge KCl oder NH₄Cl nachweisen. Weniger empfindlich ist der Nachweis neben Na-Salzen, da diese das Reagens ausfällen. NH₄' ließ sich als Chlorid mit Silicowolframsäure noch neben der 100fachen Menge NaCl nachweisen usw. Die genannten Nitrophenole sind weniger als Fällungsmm. geeignet, da sie auch mit Na leicht Krystallfällungen geben. (Mikrochemie 2. 29—32. Bern.) RÜHLE.

Karl Swoboda, *Zur Phosphorbestimmung im Ferro-Vanadin*. Vf. teilt ein Verf. mit zur Best. von P nach der Molybdatmethode, das darauf beruht, daß die Vanadinsäure in salpetersaurer Lsg. durch Stahlspäne zu Vanadyl reduziert wird. (Österr. Chem.-Ztg. 27. 110—13. Kapfenberg.) JUNG.

J. Pollak, *Zur Mikro-Nickelbestimmung*. Vf. fand, daß die Best. des Ni als *Ni-Dimethylglyoxim* in der Mikro-Analyse sehr gute Werte liefert, wenn der Gehalt von 5 cem Lsg. 3,5—4 mg Ni nicht übersteigen. Die noch quantitativ bestimmbare Menge Ni beträgt etwa 0,12—0,14 mg (in 5 cem). Das lästige Hinaufkriechen des Nd. an den Wänden kann behoben werden, indem man kalt füllt (einige Tropfen sehr verd. NH₄OH, dann ein geringer Überschuß der 1% alkohol. Dimethylglyoximlsg. u. noch einige Tropfen verd. NH₄OH). Nach 1/2 Stde. Verweilen im h. Wasserbad u. Absitzenlassen kann filtriert werden. (Mikrochemie 2. 17—19. Wien, Techn. Hochschule.) HORST.

Jas. A. Holladay und **Thos. R. Cunningham**, *Versuche zur Bestimmung von Uran mittels Cupferron*. Durch 6⁰/₁₀ig. frische Lsg. von Cupferron können sowohl U^{IV} als auch niedrigere Oxydationsstufen des U aus 2—8% H₂SO₄ (D. 1,84)-haltiger Lsg. quantitativ als U(C₆H₅N₃O₂)₄ gefällt werden. Durch Erhitzen im elektr. Ofen (1000—1050°) unter Überleiten von O₂ kann der Nd. in U₃O₈ übergeführt werden. Die Methode eignet sich auch zur Trennung des U von V, Al, Ca, Mg, Fe, Zn u. P, wenn die Acidität der Lsg. in bestimmten Grenzen gehalten wird: die 12% H₂SO₄-haltige Lsg., die U^{VI}, V^V, Fe^{III} enthalten muß, wird mit Cupferronlsg. versetzt, wodurch V u. Fe gefällt werden. Das Filtrat, in dem die übrigen Verbb. anwesend sind, wird mit HNO₃ eingedampft, gel. u. red., dann 6% H₂SO₄ zugegeben; auf Zusatz von Cupferron kann U gefällt werden, das Filtrat enthält die anderen Metalle (Zn, Al, Mg, Ca) u. P. Ist die schwefelsaure Lsg. schwächer als 4⁰/₁₀ig, so wird ein Teil des Al u. wahrscheinlich auch P mit U zusammen ausgefällt; aus Lsgg.; die mehr als 8% H₂SO₄ enthalten, wird U nicht quantitativ gefällt. Waschen des ausgefällten U(C₆H₅N₃O₂)₄-Nd. am besten mit 5⁰/₁₀ig. H₂SO₄ + 1,5 g Cupferron

pro l.; Best. des U als U_3O_8 . (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 329—39. 1923. Long Island City [N. Y.], Union Carbide and Carbon Res. Lab.) HABERLAND.

E. A. Owen und **Winifred E. Fage**, *Die Schätzung des Radiumgehalts radioaktiver Leuchtmassen*. Zur Best. des Ra-Gehalts radioakt. Leuchtmassen vergleicht man gewöhnlich ihre γ -Strahlenaktivität elektroskop. mit der eines Ra-Standards. Zur Feststellung des wahren Ra-Gehalts braucht man aber noch die Kenntnis der Absorption der γ -Strahlung in der Leuchtmasse selbst. PATERSON, WALSH u. HIGGINS hatten nun verschiedene Werte für die Absorption gefunden, je nachdem sich das Ra bereits unter die Leuchtmasse vermischt befand oder nicht. (Proc. Physical Soc. London **29**. 215. [1917]). Eingehende Unters. der Vf. zeigen jedoch, daß diese Verschiedenheit nicht besteht. — Vf. geben ferner die von ihnen für verschiedene Salze bestimmten Absorptionskoeffizienten an (vgl. Chem. Trade Journ. **69**. 791; C. **1922**. I. 440). (Proc. Physical Soc. London **34**. 27—32. 1921. National Phys. Lab., Teddington.) K. PHILIPP.

K. Seel, *Die Bestimmung des Wismuts durch Schnellelektrolyse und ihre Anwendung bei der Analyse von Wismuterzen und -produkten*. Es gelingt nach der Schnellmethode, Bi aus salpetersaurer Lsg. unter Zusatz von wenig Traubenzucker in dichter Form abzuschleiden und von Pb zu trennen. Geringfügige Einschlüsse können durch Abzug von 0,1% des Gesamt-Bi in Anrechnung gebracht werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 541—43. Oberschlema.) JUNG.

Arnold Lassieur, *Schnelle elektroanalytische Trennung von Silber, Kupfer und Wismut durch Potentialmessung*. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **6**. 193—195. — C. **1924**. II. 871.) JOSEPHY.

Peter Adolf Thiessen, *Die mikroanalytische Bestimmung des Oxydgehaltes von kolloidem Golde*. (Vgl. KAUTSKY u. PAULI, Kolloidchem. Beilhefte **17**. 294; C. **1924**. I. 285.) Zu der vorliegenden Unters. wurde Formolgoldhydrosol als Ausgangsmaterial verwandt, das nach ZSIGMONDY dargestellt war. Hiermit verglichen wurden die mittels Hydrazinhydrat nach GUTBIER hergestellten kolloidalen Goldlsgg. Vf. hat eine mikroanalyt. Präzisionsmethode ausgearbeitet, die noch kleinste Mengen Goldoxyd nachzuweisen in stande war. Im Prinzip bestand sie darin, daß die gewogene Substanz in einem trockenen CO_2 -Strom bis über die Zers.-Temp. der Goldoxyde (300°) erhitzt wurde. Die entweichenden Prodd., W. u. Gase wurden aufgefangen, analysiert u. der Menge nach bestimmt. Bezgl. der Einzelheiten der hierzu verwandten App., besonders zur Gewinnung des Nd. u. sein langsam gesteigertes Erhitzen in elektr. Trockenöfen u. das peinliche Luftfreinachen der Apparatur sei auf die ausführlichen Erläuterungen u. Abbildungen des Originals verwiesen. Die Analyseergebnisse des Nd. vom roten Formolgold nach ZSIGMONDY zeigen deutlich, daß es in seinen ultramikroskop. Teilchen nur reines metall. Gold enthält, an welchem nur ganz geringe Spuren von W. u. Luft haften. In den blauen Goldhydrosolen nach GUTBIER hingegen wurden neben W. u. Luft beträchtliche Mengen von O, festgestellt, also Goldoxydverb., die das abnorme Verh. dieses Sols erklären. Es ist demnach nicht eine notwendige Voraussetzung für die Beständigkeit der Goldsole, daß diese oxydartige Verunreinigungen enthalten, wie die oxydfreien Formolgoldhydrosole beweisen. (Mikrochemie **2**. 1—13. Göttingen, Univ.) HORST.

Organische Substanzen.

H. ter Meulen, *Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen durch katalytische Hydrierung*. Das Verf. beruht darauf, daß der N organ. Substanzen quantitativ in NH_3 übergeht, wenn man ihre Dämpfe im H-Strom über bei niedriger Temp. reduziertes Ni leitet. Der Katalysator wird hergestellt, indem Asbest mit $Ni(NO_3)_2$ -Lsg. eingedampft, calciniert u. bei 300 — 350° reduziert wird, u. mit ihm

ein Verbrennungsrohr von 40 cm Länge auf 25 cm beschickt. Die Substanz (50 bis 100 mg), vermisch mit 0,5 g Ni, befindet sich vor der Schicht in einem Porzellanschiffchen. Der Katalysator wird auf ca. 350° erhitzt u. die Substanz im H-Strom langsam zers. Vom anderen Rohrende aus werden die Dämpfe in ein zylindr. Gefäß mit wenig W. (+ Methylorange) geleitet. Gleichzeitig läßt man ca. $\frac{1}{10}$ -n. Säure in dem Maße zufließen, daß die Fl. immer schwach sauer ist. Schließlich wird der Säureüberschuß zurücktitriert. — Enthält die Substanz S oder Halogen, so gibt man etwas CaO vor die Asbestschicht. Da jedoch auch der Katalysator etwas H₂S bezw. Halogenwasserstoffsuren aufnimmt, muß er hier nach jeder Analyse erneuert werden, während er sonst 3—4-mal benutzt werden kann. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 643—44. Delft, École Techn.)

LINDENBAUM.

J. Froidevaux, *Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in organischen stickstoffhaltigen Substanzen.* (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 6. 195—203. — C. 1924. II. 514.)

BEHRLE.

E. Isnard, *Nachweis der Aldehyde im Anästhesierungsäther.* Vf. verweist auf den Übelstand, daß in den verschiedenen Arzneibüchern Proben verschiedener Empfindlichkeit für den genannten Zweck verlangt werden u. daß das französ. Arzneibuch mehrere Proben verschiedenen Wertes anführt. Er empfiehlt als einheitliche Probe diejenige mit Rosanilindisulfit nach der Formel von FRANÇOIS (Journ. Pharm. et Chim. [6] 5. 521; C. 97. II. 144) in folgender Form: 10 cem Ä., mit 4 cem des Reagens versetzt u. 5- oder 6mal lebhaft geschüttelt, dürfen in 15 Min. keine violettrote Färbung geben. Ä. von größerer Reinheit für Spezialzwecke soll folgenden Anforderungen entsprechen: 1. 10 cem Ä., mit 2 cem Nebler'schem Reagens geschüttelt, dürfen in 5 Min. keinen braunroten Nd. geben, der nach Behandlung mit $\frac{1}{10}$ -n. KCN-Lsg. schwarz wird. Empfindlichkeit 1 : 200 000. — 2. 10 cem Ä., mit 3 cem natronalkal. ammoniakal. AgNO₃-Lsg. geschüttelt, sollen in 5 Min. keine schwarzbraune Färbung geben. Empfindlichkeit 1 : 75 000. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 30. 5—10.)

SPIEGEL.

E. Isnard, *Nachweis von Aldehyden im Chloroform und im Alkohol.* Als Verf., um Aldehyde mit gleichmäßiger Sicherheit in beiden genannten Fl. u. auch in Ä. nachzuweisen, empfiehlt Vf. 10 cem A. usw. mit 4 cem Rosanilindisulfit (Formel von FRANÇOIS) in verschlossenem Reagensglas nach gutem Durchschütteln 15 Min. stehen zu lassen. Die Mischung darf dann nicht stärker gefärbt sein als eine KMnO₄-Lsg. 1 : 100 000. Empfindlichkeit 1 : 20 000. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 30. 43—48.)

SPIEGEL.

W. L. Holman und **F. L. Gonzales**, *Eine auf der Oxalsäurereaktion von Gnezda beruhende Indolprüfung.* Die Rot- oder Purpurfärbung mit Oxalsäure (vgl. GNEZDA, C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 1584; C. 99. II. 320) wird in der Weise zum Nachweise der B. von Indol in Bakterienkulturen benutzt, daß der Baumwollstopfen mit gesätt. wss. Oxalsäurelsg. getränkt, getrocknet, dann auf das Kulturrohrchen aufgesetzt wird. Die Flüchtigkeit des Indols bei gewöhnlicher Temp. bezw. bei der Temp. des Brutschanks genügt, um die Rk. hervorzurufen, die nichtflüchtige Indolessigsäure scheidet als Fehlerquelle aus. (Journ. of bacteriol. 8. 577—83. 1923; Ber. ges. Physiol. 25. 163—64. 1924. Ref. DOLD.)

SPIEGEL.

I. M. Kolthoff, *Die Titration der Oxalsäure mit Permanganat.* (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 185—211. — C. 1924. II. 515.)

HORST.

A. Kling und **A. Lassieur**, *Nachweis und Bestimmung der Weinsäure.* (Vgl. Ann. de Chimie [9] 18. 189; C. 1924. I. 2021). (Journ. Pharm. et Chim. [7] 29. 482—84. — C. 1924. II. 735.)

DIETZE.

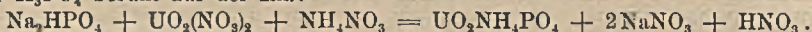
Henry Lefmann, *Mikrochemische Prüfungen auf Hexamethylentetramin.* Einfacher als das von DENIGÈS (Bull. soc. pharm. Bordeaux 62. 3) angegebene Verf. ist das folgende: Ein Probchen der Substanz wird in einem Tropfen W. gel.,

dann setzt man einen Tropfen HCl u. ein paar Tropfen Fuchsinchwefligsäurelsg. zu. In wenigen Min. färbt sich die Fl. bläulich bei Ggw. von $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$; die Farbe verstärkt sich in ca. 20 Min. (Amer. Journ. Pharm. **96**. 366—67. Philadelphia, Coll. Pharm.) DIETZE.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Ed. Moreau, *Anwendung der Colorimetrie bei biochemischen Verfahren*. Ein vom Vf. konstruiertes Colorimeter (Darsteller: COGIT & Cie., Paris) in kleiner u. größerer Ausführung wird beschrieben u. abgebildet, das in der biolog. u. Nahrungsmittelchemie, sowie in der Hydrologie gute Dienste leisten soll. (Bull. Sciences Pharmacol. **31**. 335—41, Hôpital de Saint-Germain-en-Laye.) DIETZE.

Louis Deshusses und **Jean Deshusses**, *Beitrag zur physikochemischen Leitfähigkeitsanalyse von Pflanzenaschen*. I. *Bestimmung der Phosphorsäure*. Die Analyse der Asche von Futtermitteln, wichtig zur Beurteilung der Düngedürfnisse des Bodens, wird vorteilhaft nach der von DUTOIT u. DUBOUX sowie von KOLTHOFF begründeten konduktometr. Titrationsmethode ausgeführt; allerdings erfordert diese hier ziemliche Übung. Die von Vf. ausgearbeitete Methode zur Titration der H_3PO_4 beruht auf der Rk.:



Hiernach steigt aber die Leitfähigkeit der Lsg. gerade während der Fällung rapide an, wegen der großen Beweglichkeit der freiwerdenden H^+ -Ionen. (Diagramme in Original). Wird jedoch vorher genügend NH_3 bzw. NH_4 -Acetat zugesetzt, so kann die Acidität nicht wesentlich steigen; nummehr bleibt die Leitfähigkeit während des UO_2 -Zusatzes fast konstant, solange die UO_2 -Ionen mit den PO_4 -Ionen der Lsg. ausfallen, d. h. bis der Endpunkt der Titration erreicht ist; von da an steigt sie linear an infolge der Vermehrung der gesamten Ionenkonz. der Lsg. (Diagramme). Der Knickpunkt in der Leitfähigkeitskurve gibt also den Endpunkt.

Lsgg.: a) 25 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ in 100 ccm W., eingestellt gegen titrierte Phosphatlsg.; 1 ccm = 0,0365 g P_2O_5 . b) 5,64 g NH_3 + 100 ccm Eg. in W. zu 250 ccm gel. c) Übungslsg. aus $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, KCl, CaCO_3 , 59 ccm n. HCl, zum Liter aufgefüllt, enthaltend je 2% CaO u. K_2O , 0,5% P_2O_5 . d) Aschelsg. 20 g Heu durch mäßige Hitze verascht, mit n. Säure ausgezogen, Rückstand mit W. gewaschen, im Muffelofen calciniert bis weiß, nochmals mit n. Säure ausgezogen, Auszüge auf 200 ccm aufgefüllt. — Titration: 30—50 ccm Lsg. d) werden ins elektrolyt. Gefäß gebracht, von Lsg. b) soviel zugesetzt, daß auf je 1 ccm der für Darst. von d) verwendeten n. Säure 0,4 ccm Lsg. b) kommen, das Ganze mit 50% A. versetzt. Lsg. a) wird in Dosen von 0,05—0,1 ccm zugesetzt u. jedesmal nach 6 Min. der Widerstand abgelesen (WHEATSTONE-Brücke). Dauer der Best. 1—1¼ Stdn. Beleganalysen im Original unter Vergleich mit gravimetr. Bestst. Mittlere Abweichung 0,01% P_2O_5 = ca. 1% relativer Fehler. Die Methode hat den Vorteil der Schnelligkeit u. ist auf alle Pflanzenaschen anwendbar. (Helv. chim. Acta **7**. 681—88. Genf. Laboratoire Officiel d'Essais et d'Analyses Agricoles.) ARNDT.

Walter Thomas und **B. Adams Dutcher**, *Die colorimetrische Bestimmung von Kohlenhydraten in Pflanzen nach der Pikrinsäurereduktionsmethode*. I. *Bestimmung von reduzierenden Zuckern und von Rohrzucker*. Zur Best. von Glucose, Fructose, Arabinose, Xylose u. Rohrzucker in Pflanzenextrakten eignet sich gut die von BENEDICT u. OSTERBERG (Journ. Biol. Chem. **34**. 195; C. **1919**. II. 86; vgl. auch FALK u. NOYES, Journ. Biol. Chem. **42**. 109; C. **1920**. IV. 164) angegebene Methode, die auf der Red. einer Pikrat-Pikrinsäurelsg. beruht. Der Arbeitsgang ist folgender: der Zucker wird der Pflanze durch sd. 95%ig. A. entzogen. 20 bis 100 ccm, die 0,025—0,150 g Zucker enthalten sollen, werden verdampft, der Rückstand in 100 ccm W. gel. u. mit einem kleinen Überschuß $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ Lsg. versetzt

zur Ausfällung von Begleitstoffen. Zugabe kleiner Portionen NaHCO_3 , bis kein Aufschäumen mehr eintritt u. die Lsg. schwach alkal. gegen Lackmus reagiert. Die Lsg. wird filtriert, der Nd. mit wenig 5%ig. NaHCO_3 -Lsg. gewaschen, Filtrat + Washwasser auf 250 cem aufgefüllt; diese Lsg. enthält vorteilhaft 0,01—0,07% Zucker. 30—50 cem hiervon werden in einem 75 cem-Kolben mit 0,3—0,5 g Zn-Staub versetzt, 1 Tropfen konz. HCl zugegeben (wobei die Lsg. nicht sauer werden darf); der Kolben wird geschüttelt, u. nachdem er 15 Min. gestanden hat, wird filtriert. 5—10 cem des Filtrats (die auf Abwesenheit von Hg mittels $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ geprüft worden sind) werden in einen 50 cem-Kolben abpipettiert u. mit 10 cem der Pikrat-Pikrinsäurelsg., danach mit 2 cem 25%ig. Na_2CO_3 -Lsg. versetzt. Das Gesamtvolumen dieser Lsg. soll 22 cem betragen. Gleichzeitig werden 10 cem einer Glucoselsg. (0,025%ig.) + 10 cem Pikrat-Pikrinsäurelsg. + 2 cem 25%ig. Na_2CO_3 -Lsg. zu Vergleichszwecken hergestellt. Beide Gefäße (mit Wattepfropfen verschlossen) werden 20 Min. in 95° warmes Wasserbad gebracht; nach Abkühlen wird die Vergleichslsg. auf 35 oder 70 cem (je nach der Menge des zu bestimmenden Zuckers) verd. u. durch colorimetr. Vergleich der Farbe beider Lsgg. (eventuell unter Verdünnen der zu prüfenden Lsg.) der Zuckergehalt festgestellt. — Gemische der Zucker können durch Vergleich mit bekannten Lösungsgemischen bestimmt werden. — Da Rohrzucker bis zu einer Konz. von 0,1 Mol. das Pikrinsäuregemisch nicht reduziert, ist seine vorherige Hydrolyse nach der von HERZBERG (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 38. 699 [1888]) angegebenen Vorschrift erforderlich, um aus dem Fructose- u. Glucosegehalt den Rohrzucker zu ermitteln. — Vf. haben versucht, zur Entfernung von Begleitstoffen an Stelle des $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ Pb -Acetat zu benutzen, es ergab sich jedoch, daß das Arbeiten mit ersterem zu empfehlen ist, da es auch reduzierende Substanzen niederschlägt, die keine Zucker sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1662—69.)

HABERLAND.

Walter Thomas, Die colorimetrische Bestimmung von Kohlenhydraten in Pflanzen nach der Pikrinsäurereduktionsmethode. II. Bestimmung von Stärke und anderen Reservepolysacchariden. (I. vgl. vorst. Ref.). Die vorher beschriebene Methode kann auch zur Best. von Stärke in Pflanzen benutzt werden. Die vakuumtrockene, von Zuckern etc. befreite Probe (bis 0,3 g Stärke enthaltend) wird mit 200 cem W. 40 Min. gekocht, am besten unter häufigem Rühren, dann auf 38° abgekühlt u. bei dieser Temp. 24 Stdn. lang mit 0,1 g Takadiastase + 2 cem Toluol stehen gelassen, wobei während der ersten Stdn. öfteres Rühren nötig ist; das verdampfte Toluol wird ab u. zu erneuert. Die Lsg. wird danach zur Zerstörung der Enzyme 15 Min. gekocht, filtriert, der Rückstand gewaschen u. Filtrat + Washwasser auf 250 cem aufgefüllt. Hiervon werden 30 cem abpipettiert, mit 5 cem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. + NaHCO_3 versetzt u. nach Filtrieren mit Zn-Staub + HCl wie vorher behandelt. 1—5 cem der resultierenden Lsg. werden, nach Verd. auf 10 cem, mit 10 cem Pikrat-Pikrinsäurelsg. + 2 cem 25%ig. Na_2CO_3 -Lsg. versetzt u. wie vorher angegeben weiter untersucht. Zum colorimetr. Vergleich wird eine Glucoselsg. von bekanntem Gehalt benutzt. Durch die Takadiastase wird die Stärke in Glucose (g) u. Maltose (m) gespalten. Nach den Unterss. des Vfs. bestehen folgende Beziehungen: $g/m = 2$ u. $g + 0,91 m = R$ (Glucosemenge durch colorimetr. Vergleich gefunden). Durch Addition der hieraus zu bestimmenden Werte für g u. m kann der Stärkegehalt ermittelt werden. — Behandlung der zu untersuchenden Substanz mit Takadiastase u. nachfolgender Säurehydrolyse ist nicht zu empfehlen, denn Glucose wird selbst bei niedriger Temp. durch diese Behandlung schon zersetzt. — Auch andere Reservepolysaccharide können nach eben genannter Methode bestimmt werden. Das zuckerfreie Material (0,5—1 g) wird hierzu mit 200 cem W. + 0,5% HCl 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, nach Abkühlen mit NaOH neutralisiert u. in einen 250 cem-Kolben filtriert, der Rückstand gewaschen; dann auf 250 cem aufgefüllt u.

die Lsg. wie bei der Stärke beschrieben weiter behandelt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1670—75. Pennsylvania State College.) HABERLAND.

Robert Henry Aders Plimmer und **Henry Phillips**, *Die Analyse von Proteinen. III. Bestimmung des Histidins und Tyrosins durch Bromierung.* (II. vgl. PLIMMER, Biochemical Journ. 18. 105; C. 1924. I. 2460.) Die Aminosäure wird in salzsaurer Lsg. mit einem Überschuß von NaBr- u. KBr-Lsg. versetzt. Nach 10—15 Min. kommt im Überschuß 4% KJ-Lsg. hinzu. Übliche Titration des freien Jods. — *Histidin* reagiert in saurer Lsg. nach 5 Min. HCl-Überschuß schadet nicht. *Arginin* u. *Lysin* absorbieren praktisch kein Brom. *Cystin* bindet 16 Atome Br auf ein Mol., *Tyrosin* 2 Atome, *Tryptophan* 6—8. — Zum Studium der gegenseitigen Beeinflussung wurde *Gelatine* mit Tryptophan versetzt; 25 g des Gemisches werden mit 85 cem 20%ig. HCl während 36 Stdn. gekocht, im Vakuum eingedampft u. nach Verd. zur Bromierung u. zur Best. des Gesamt-N wie auch der Partialstickstoffmengen verwandt. Die Resultate werden mit den Analysenergebnissen von *Gelatine* allein verglichen. Es ergab sich, daß die bromabsorbierenden Tryptophan-spaltprodd. des Eiweißes fast quantitativ bei Fällung mit Kalk in Lsg. bleiben, wodurch sie sich von Histidin u. Tyrosin trennen lassen. Großer Cystingehalt gibt jedoch bei der Bromierung falsche Resultate. (Biochemical Journ. 18. 312 bis 321.) KADISCH.

Robert Henry Aders Plimmer und **T. Shimamura**, *Die Analyse von Proteinen. IV. Einige Gelatineanalysen.* (III. vgl. vorst. Ref.) Es wurden 3 Analysen von *Gelatine* allein u. 4 unter Zufügung von Histidin u. Tyrosin nach der van Slykeschen Methode ausgeführt, welche stark abweichende Resultate ergab. Zu hydrolysiertes *Gelatine* zugefügte Histidimengen ließen sich nicht genau bestimmen. Auch die colorimetr. Methode nach WEISS u. SSOBOLEW erwies sich als unzuverlässig. (Biochemical Journ. 18. 322—28. London.) KADISCH.

Otto Folin, *Nesslerisierung und Vermeidung von Trübung in nesslerisierten Lösungen.* Erwiderung auf die Angriffe von STANFORD (Biochemical Journ. 17. 844; C. 1924. I. 1565) gegen die Veröffentlichungen des Vf. (vgl. FOLIN and WU, Journ. Biol. Chem. 38. 89; C. 1920. IV. 459). Vf. wiederholt seinen Standpunkt u. weist auf die Technik, die frische Bereitung des Nesslerischen Reagenses, sowie die Magnesiumfreiheit des verwandten W. hin. Die Nesslerlsg. läßt sich dann doch auf einmal zufügen. (Biochemical Journ. 18. 460—61. Boston [Mass.], Harvard Med. School.) KADISCH.

Arthur Cecil Alport, *Die genaue Bestimmung des Calciums im Blute.* Vf. beschreibt genau die Technik einer Ca-Best. als Oxalat mit Permanganattitrirung. Mit der außerordentlich genauen Methode findet er den Mittelwert für Ca im Blute zu 5,8 mg in 100 cem. (Biochemical Journ. 18. 455—59. Paddington; St. Mary's Hospital.) KADISCH.

Alfred Molhant, *Ein mikrometrischer Apparat zur Bestimmung des Harnstoffs im Blute und in anderen sehr wenig davon enthaltenden pathologischen Produkten.* Die Zers. des Harnstoffs durch NaBrO erfolgt im Gasentwickler von HERMAN, bei dem aber die beiden Tubulaturen fortbleiben u. in die verbliebene Öffnung ein Thermometer eingesetzt ist; dieser wird verbunden mit einem Manometer, das aus einem Flüssigkeitsreservoir, einer langen horizontalen Capillare mit Graduierung u. einem Sicherheitsreservoir besteht. Die Länge des Flüssigkeitsfadens in der Capillare läßt den entwickelten N_2 berechnen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 266—68. St. GISELAIN, Inst. des Ind. chim.) SPIEGEL.

Vintila Ciocaltu und **Corine Nicolesco**, *Der praktische Wert des Diphenylamins als Indicator für okkulte Blutungen.* Die amethystviolette Färbung einer alkoh. Lsg. von Diphenylamin durch äth. Extrakt von Blut oder Hämoglobin in Ggw. von H_2O_2 läßt Blut noch in Verd. 1:500 direkt oder spektroskop. erkennen.

Die Benzidinrk. in der Ausführung nach SCHLESINGER u. HOLST ist zu empfindlich, die Rk. von WEBER zu wenig empfindlich. Es wird empfohlen, zunächst immer die bequeme Rk. von SCHLESINGER u. HOLST anzustellen, bei deren positivem Ausfall die beiden anderen. (C. r. soc. de biologie 91. 480—82. Bucarest, Fac. de méd.) SPIEGEL.

G. Matthew Fyfe, *Eine Methode zur Bestimmung der Diastase im Blut*. Je 0,2 ccm Blut werden einerseits unter Mischung von 1,8 ccm 0,9% ig. NaCl-Lsg. u. 1 ccm 0,1% ig. Stärkelsg., andererseits unter 2,8 ccm der NaCl-Lsg. gebracht, nach $\frac{1}{2}$ std. Erwärmung im Wasserbade von 37° wird in beiden die reduzierende Substanz nach MAC LEAN bestimmt, die Differenz dient als Maß der Diastase. Glykolyse findet unter den Versuchsbedingungen nicht statt. (Brit. Journ. of exp. pathol. 4. 127—31. 1923. Aberdeen, Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 218. 1924. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

H. Epstein, *Weiterer Beitrag zur Blut- und Blutprotozoenfarbung (Toluidinblau-Eosin)*. (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 164; C. 1922. IV. 695.) Durch Zusatz von Eosinlsg. zu der früher benutzten Lsg. Toluidinblau u. Li-Citrat gelingt die Erreichung einer typ. Romanowskyfärbung. Notwendig ist ein Verhältnis von Toluidinblau : Eosin = 50 : 1 bis 30 : 1, doch spielen auch die absol. Mengen eine Rolle. Die neue Art der Färbung hat gegenüber derjenigen von GIEMSA einige Nachteile, scheint aber allen Hauptanforderungen an eine gute Blutfärbung zu entsprechen u. bringt besonders gut die Blutprotozoen zur Darst. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 92. 148—50. Moskau, Inst. ELIAS METSCHNIKOW.) SPIEGEL.

Francis Temple Grey, *Die Bereitung von kolloidalem Gold für die Langesche Reaktion*. Eine genügend empfindliche kolloidale Goldlsg. für die Langesche Rk. zur Prüfung von Cerebrospinalfl. läßt sich mit gewöhnlichem dest. W. u. handelsüblichem Formalin herstellen. Sämtliche Goldchloridpräparate z. B. die photograph. lassen sich bei richtiger Neutralisation mit K-Carbonat u. -Bicarbonat verwenden. Sorgfalt ist auf die Ausschließung von Schutzsubstanzen u. Elektrolyten zu legen. (Biochemical Journ. 18. 448—50. London, Central Lab.) KADISCH.

B. Vladesco, *Anwendung der Methode von Copaux zur Bestimmung der Harnphosphate*. Das Verf. von COPAUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 656; C. 1922. IV. 212) kann auf Harn angewendet werden, wenn man vorher mit dem gleichen Vol. konz. HNO₃ zur Zerstörung der organ. Substanzen 2 Min. erhitzt. Von der aus 20 ccm Harn erhaltenen Lsg. werden nach Auffüllen auf 50 ccm 10 ccm zur Best. benutzt, zum Vergleiche eine Mischung von 3 ccm Lsg. von bekannten PO₄-Gehalt (ca. 12 g Na₂HPO₄ in 1 Liter), 5 ccm W. u. 2 ccm konz. HNO₃. (C. r. soc. de biologie 91. 514—16. Bucarest, Fac. de méd. vét.) SPIEGEL.

Fabrégue und J. Bressier, *Mitteilung über den Nachweis von Wismut im Harn und in der Ritenkenmarkslüssigkeit*. Die Probe nach AUBRY, beruhend auf B. der Doppeljodide von Bi mit Cinchonin oder Chinin hat in der gegenwärtigen Form den Nachteil, daß infolge Ggw. von H₂SO₄ oder HNO₃, die zur Lsg. der Alkaloide (HNO₃ auch zur Lsg. der Asche) benutzt werden, die Lsgg. durch Abscheidung von J leicht gelb werden. Vf. verwendet zur Lsg. der Alkaloide Eg., ebenso zum Ausziehen der Aschen, die mit 5—10 Tropfen Eg. erwärmt, dann mit 5—6 ccm essigsäuren W. aufgenommen werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 30. 11—12. Marseille, Ecole de Pharm.) SPIEGEL.

George W. Pucher, *Ein schnelles Verfahren zur Bestimmung von Harnzucker*. Besondere Ausführungsform des Benedictschen Verf. mit Vorproben zur ungefähren Ermittlung des Glucosegehaltes u. dem Ausfall gemäß verschiedener Verd. für die Hauptbest. (Journ. of laborat. and clin. med. 9. 268—70. Buffalo, Gen. Hosp.; Ber. ges. Physiol. 25. 357. Ref. PINCUSSEN.) SPIEGEL.

Alfred Molhant, *Über den Nachweis und die gleichzeitige Bestimmung der β -Oxybuttersäure und der Glucose in diabetischen Harnen*. Die Best. erfolgt auf Grund des polarimetr. Verh. vor u. nach der Gärung. $[\alpha]_D$ der β -Oxybuttersäure wurde neu bestimmt zu $-21,50^\circ$. Das Bestehen einer Linksdrehung nach der Gärung weist die Ggw. von β -Oxybuttersäure nach. Zur Berechnung der Werte für 1 Liter Harn dienen bei Verwendung eines 40 cm-Rohres u. Klärung mit $\frac{1}{10}$ Vol. Bleiessig die Formeln: $\left(\frac{-P' + \frac{1}{10} P'}{2}\right)$ 7,9 für β -Oxybuttersäure

$\left(\frac{P' + \frac{1}{10} P'}{2}\right) + (P + \frac{1}{10} P)$ 3,4 für Glucose, worin P die Anfangsdrehung, P' die Drehung nach der Gärung ist. — Bei den vorliegenden Unterss. ergab sich, daß zwischen der ursprünglichen Drehung von diabet. Harnen bei Fehlen der Oxybuttersäure u. der Differenz zwischen ursprünglicher D. u. D. nach Gärung ein konstantes Verhältnis besteht, so daß 0,001 dieser Differenz durchschnittlich 2,1 (1,9—2,2) g Glucose im Liter entspricht. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 261—65. St. Ghislain, Inst. des Ind. chim.) SPIEGEL.

P. Biginelli, *Nachweis der Pikrinsäure und ihrer Reduktionsprodukte in der Toxikologie*. Nach Einnahme von *Pikrinsäure* per os wird diese zum größten Teil als *Pikraminsäure* im Harn ausgeschieden. Zum eindeutigen Nachweis dieser beiden Säuren ist ihre Abtrennung aus dem Urin erforderlich u. zwar bei solchen mit beginnender Fäulnis nach Fällung mit neutralem Pb-Acetat (wenn nötig, den Harn mit verd. H_2SO_4 ansäuern) — durch Ausschütteln mit Chlf. Von den in der Literatur angegebenen Identitätsrkk. eignen sich in diesem Falle nur die Rkk. von LE MITHOUARD, DERRIEN u. BIGINELLI. Diese letzte liefert auch ein sicheres Ergebnis bei Ikteruskranken sowie nach Verabfolgung von Anilin u. m-Phenylen-diamin u. wird durch die Ggw. von Indol u. Skatolderivv. nicht gestört, welche Faktoren die beiden andern Rkk. komplizieren. Die Rk. von BIGINELLI wird am einfachsten in der Weise ausgeführt, daß der in W. gel. Chloroformrückstand mit Zn-Staub gekocht wird, wobei *Triaminophenol* entsteht, das nach Filtration beim Schütteln mit Luft sich violett bis blau färbt unter B. von Monoaminodiiminophenol. (Annali Chim. Appl. 14. 209—22. Rom, Lab. chim. della Sanita Publica.) OHLE.

Charles James Martin, *Ein kleiner Ofen zur Veraschung von Nahrungsmitteln und Exkreten in Porzellantiegeln*. Ein kleiner Verbrennungsofen für ca. 100 g Substanz wird beschrieben. Gasheizung mit spezieller Führung der Heißluft. (Biochemical Journ. 18. 419—21. Lister Inst. Dep. o. Exper. Pathol.) KADISCH.

Hugo Adler und **Franz Sinek**, *Die Mastix-Lecithinreaktion und ihre theoretischen Grundlagen*. Als Fällungsrk. auf *luet. Serum*, die makroskop. abgelesen werden kann, eignet sich die Fällung des Mastixkolloids mit Lipoid, als welches ein Gemisch von Lecithin u. Cholesterin benutzt wird. Zu 1 cem 10%ig. alkoh. Mastixlsg. + 0,1 cem 10%ig. alkoh. Lecithinlsg. (aus MERCK'S Lecithinum puriss. ex ovo oder BÖHRINGERS fettfreiem Lecithin) + 2 cem 0,5%ig. alkoh. Cholesterinlsg. gibt man 40 cem 2mal dest. W. in dünnem Strahle unter leichtem Schwenken in 30—40 Sek., läßt die Emulsion mindestens 1 Stde. bei Zimmertemp. reifen. Zu je 1 cem der Verdd. des bei $55^\circ \frac{1}{2}$ Stde. inaktivierten Serums mit physiol. NaCl-Lsg. gibt man 1 cem Emulsion u. hält 12 Stdn. bei Zimmertemp. Luesserum erzeugt Ausflockung, n. Serum weitgehende Aufhellung der Emulsion. Die Rk. scheint empfindlicher als die Wa.-Rk. ohne erhebliche Beeinträchtigung der Spezifität. Der Zusatz von Lecithin macht, in gesteigertem Maße bei Ggw. von Cholesterin, die Mastixemulsion gegen Elektrolyte beständiger u. für Luessera insofern spezif., als die Schutzkolloidwrkg. den Mastix vor den fallenden Komponenten des n. Serums schützt, die Affinität des Lipoids zu lipophilen Luesserum aber diese Schutzwrkg. aufhebt. Die Identität des

fallenden Agens mit dem Lucsantikörper wird nachgewiesen durch das Verh. gegen Einflüsse der Temp., durch die Lage innerhalb der Globulinfraktion, durch die Bindungsfähigkeit an Organemulsionen u. Absprengebarkeit aus dieser Bindung, durch den Verlust der fallenden Eigenschaften bei Berkefeldfiltration des Lucs-serums, durch die Übereinstimmung der gebildeten Flocken mit dem „Wassermann-aggregat“, durch die Unabhängigkeit des Ausfalles der Rk. vom Gehalte des Serums an lipoiden Stoffen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 103. 123—38. Prag, Dtsch. Univ.)

SPIEGEL.

Christos Ploutarchos Sideris, *Ein Apparat zum Studium von Mikroorganismen in Kulturlösungen unter konstanten Wasserstoffionenkonzentrationen*. Durch den dichten Wattlestopfen eines Erlenmeyerkolbens sind 2 Glasrohre geführt, ein kürzeres (I) zur Zufügung der Reagenzien zur Ausgleichung der Rk., u. eine bis fast zum Boden reichende (II) zur Entnahme von Proben. Statt I können auch 2 Rohre, je eins für Alkalien u. Säuren, dienen. II ist außerhalb des Gefäßes nach abwärts gebogen u. durch Schlauch (Quetschhahn) mit einem Empfangsgefäß verbunden, so daß in dieses, sobald es mit einer Saugpumpe verbunden u. der Quetschhahn geöffnet wird, Fl. abgießt (Unterbrechung durch Hochziehen von II). I trägt ein Schlauchende, das gewöhnlich durch einen Glasstab verschlossen ist, für Zufuhr der Reagenzien mit den dieselben enthaltenden Büretten verbunden werden kann. Es sind natürlich Vorkehrungen zur Vermeidung von Infektion bei diesen Manipulationen getroffen. (Science 60. 17—19. Univ. of California.) SP.

Erwin E. Nelson, *Ein Standard für Liquor Hypophysis U. S. P. X.* Die Lsg. von frischem Hinterlappen nach dem Verf. von BURN u. DALE (Med. Res. Coun. Spec. Rept. 1923. 493) ist nicht genügend in der Praxis erprobt, um als Standard zur Prüfung von Liquor Hypophysis verwendet werden zu können. Das in W. I. gepulverte Präparat von Gehirndrüsen, erhalten durch Füllung der konz. Lsg. der wirksamen Stoffe mit Aceton ist ungleichmäßig untereinander u. bedarf daher selbst der Normung. Das entwässerte, entfettete, gepulverte Prod. aus frischen Hinterlappen scheint gleichmäßig u. als Standard geeignet zu sein; seine Anwendung wird empfohlen. Die U. S. P. X. möge fordern, daß 1 cem Liquor Hypophysis in der Wrkg. 4 mg dieses trocknen, entfetteten Drüsenpulvers entspricht. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 426—33. Univ. of Michigan Med. School.) DIETZE.

R. Weitz und **A. Dardanne**, *Über die chemische Prüfung von Cannabis indica und seinen Zubereitungen*. Die chem. Prüfung der Krautspitzen auf alkoh. Extrakt, Harz, Asche, der Tinktur, der Extrakte, Electuarien usw., sowie Verff. zum Nachweis von Cannabinol werden besprochen. ROSENTHALER bestimmte jodometr. die Phenole, unter denen Cannabinol vorherrscht. Die Rk. von BEAM beruht auf der Violettfärbung des Cannabinols mit einer alkoh. Lsg. von KOH oder NaOH. Das auf Haschisch zu untersuchende Prod. erschöpft man mit Pae., verdunstet diesen u. setzt zum Rückstand tropfenweise eine Lsg. von 2—5 g KOH in 100 cem A. von 95°, worauf bei Ggw. von Cannabinol eine mehrere Tage oder Wochen beständige, auf Zusatz von W. blau werdende purpurviolette Färbung entsteht. (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 321—30. Paris, Faculté de Pharm.) DIETZE.

A. Prochnow, *Zur holländischen Analyse und pharmakologischen Prüfung des Santoperonins*. Einspruch gegen das holländ. Urteil (vgl. RUPP, Apoth.-Ztg. 39. 585) über die Unbrauchbarkeit des Santoperonins als Wurmmittel u. Ersatz für Santonin. (Apoth.-Ztg. 39. 693. Braunschweig, Orbis-Werke, A.-G.) DIETZE.

H. Penau und **H. Simonnet**, *Physiologische Prüfung der Insulinzubereitungen*. II. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 28. 385; C. 1924. I. 815.) Es wird vorgeschlagen, unter dem Namen „französische Insulineinheit P. S.“ diejenige Menge Insulin zu verstehen, welche einem Kaninchen von 2 kg, das nicht dem Fasten unterworfen wurde, eingespritzt, den Betrag der Glykämie von 1,10 auf 0,45 in

2 Stdn. erniedrigt, nach näher angegebenen Bedingungen. Alle Stdn. ist eine Analyse einer Mischung gleicher Teile des Blutes von 6 Kaninchen auszuführen; nach 6 Stdn. wird eine Kurve der Glykämie der Tiere angefertigt, die eine Insulindose unterhalb der physiol. Einheitsmenge erhielten; darauf vergleicht man diese Glykämiekurven mit den ein für allemal angefertigten Kurven, die $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$ u. 1 physiol. Einheit entsprechen. Die erste Kurve erlaubt, den Wert des Prod. festzustellen; durch einen zweiten Vers. wird die Menge Insulin ermittelt, welche der physiol. Einheit entspricht. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 29. 473—81.) DIETZE.

F. Depisch, F. Högler und K. Ueberrack, *Weiterer Beitrag zur Frage der Auswertung des Insulins*. (Vgl. Klin. Wechschr. 3. 619; C. 1924. I. 2718.) Vff. lehnen die Auswertung an Menschen ab. Beim Kaninchen ist der tiefste Blutzuckerstand nach 1 Torontocinheit am Ende der 2. Stde. erreicht. Man muß die Dosis erforschen, die Krämpfe hervorruft, dann erzielt man meist gute Übereinstimmung zwischen Vers. am Tier u. klin. Wrkg. — Man soll 1 Stde. nach der Injektion beim Kaninchen den Blutzucker best. u. nur, wenn nach 2 Stdn. kein Krampf eingetreten ist, zum 2. Mal. — „Torontocinheit“₁ gilt Vff. die kleinste Dosis, die bei 75% der Tiere Krämpfe, bei den anderen 45 mg % Blutzucker erzeugt. (Klin. Wechschr. 3. 1064—65. Wien.) MÜLLER.

Fritz Laquer-Guba, *Einiges über das Insulin*. Die „Toronto“-Einheit gleich $\frac{1}{3}$ der ursprüngl. Kanincheneinheit ist kürzlich um 40% erhöht worden. Leider stimmt bisweilen die aus Verss. an Kaninchen gewonnene Wirkungsstärke nicht mit der beim Diabetiker überein. (Chem. Weekblad 21. 316—19.) MÜLLER.

N. R. Blatherwick, M. Louisa Long, Marion Bell, L. C. Maxwell und Elsie Hill, *Einige Faktoren, die die Insulineinstellung beeinflussen*. Bei basenreichem, kohlehydratarmem Futter (Alfalfa-Heu) sind Kaninchen gegen Insulin empfindlicher, als bei säurebildendem, kohlehydratreichem. (Heu mit Roggen.) Dabei ist der Glykogenvorrat in Leber u. Muskulatur beide Male gleich groß. — Bei intravenöser Zufuhr steigt die krampferzeugende Insulindose proportional dem Körpergewicht. — Gebrauchte Tiere bekommen leichter Krämpfe als solche, die noch keinen Insulinkrampf gehabt haben. (Amer. Journ. Physiol. 69. 155—59. St. Barbara.) MÜLLER.

Albert Schneider, *Das „Paramecial-Verfahren“ zur Bestimmung des Phenolkoeffizienten von Desinfektionsmitteln*. Das angewendete Organismenmaterial besteht aus einer annähernd reinen Kultur von Paramecium caudatum in einem filtrierten wss. Extrakt von Pferdemist, dem trockene Brotkrumen, Zwieback oder Fischmehl zugesetzt sind. Das Verf. wird beschrieben. Die Prüfungslsg. des Desinfektionsmittels wird durch heftiges Schütteln mit dest. W. hergestellt. Die Ggw. von zahlreichen Bakterien in der Paramecialkultur u. von anderen Verunreinigungen beeinflussen die Rk. des Parameciums gegen die zu prüfende Lsg. nicht wesentlich. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 320—21.) DIETZE.

Paulo Seabra, *Gesichtspunkte zur Prüfung von kolloiden Zubereitungen*. Die Bedeutung von Sol u. Gel, sowie von anderen in der Kolloidchemie eine Rolle spielenden Erscheinungen usw. werden an den Beispielen von Au u. Hg erläutert. (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 342—50.) DIETZE.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder **Karl Boedeker**), Höchst a. M., *Vorrichtung zur Messung und selbsttätigen Aufzeichnung von Druckzuständen*, gek. durch ein aus einem geeignet zusammengesetzten Gemisch aus Gasen

oder Dämpfen bestehendes druckempfindliches System, erforderlichenfalls in Verb. mit einer Hilfsvorkehrung, das so beschaffen ist, daß die Zus. des Gemisches sich nach den physikal.-chem. Gesetzmäßigkeiten der Absorption, der Dissoziation oder der Verdampfung oder auch Sublimation als Funktion des Druckes, unter dem das System steht, ändert, so daß die mit dieser Änderung verbundene Beeinflussung der diesem Gemisch innewohnenden physikal. oder chem. Eigenschaften zur Messung oder Aufzeichnung des Druckes dient. — Die Übertragung des zu messenden Druckzustandes auf den Meßraum kann durch einen beweglichen Flüssigkeitsverschluß oder ein elast. Zwischenglied erfolgen. (D. R. P. 397643 Kl. 42k vom 9/1. 1923, ausg. 27/6. 1924.) KÜHLING.

Hugo Andriessens, Zürich, und **Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Entfernung spezifisch leichterer Gase aus einem Gasgemisch auf dem Wege der Diffusion*. Den Außengasen, in die hinein die abzusondernden Gase diffundieren sollen, verleiht man durch Druckerhöhung eine der Diffusionsrichtung entgegengesetzte Strömungsrichtung durch die Diffusionswände hindurch. (Schwz. P. 104785 vom 20/3. 1923, ausg. 16/5. 1924.) KAUSCH.

Hugo Andriessens, Zürich, und **Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Abtrennung von Gasen aus einem Gasgemisch durch Diffusion*. Man läßt die zu trennenden Gase in ein Diffusionsmittel mit technisch leicht veränderbarem Aggregatzustand (CCl₄, W., A., Bzl., Ä., Petrolöle usw.) hindiffundieren, wobei das Diffusionsmittel während der Diffusion im gasförmigen Zustande gehalten u. nach der Diffusion in den fl. bzw. festen Aggregatzustand übergeführt wird. (Schwz. P. 104786 vom 20/3. 1923, ausg. 16/5. 1924.) KAUSCH.

Hubert Thein, Kaiserslautern, *Verfahren und Vorrichtung zur Abreinigung des bei der elektrischen Gasreinigung niedergeschlagenen Staubes*, nach D. R. P. 339728, 1. dad. gek., daß nach Unterbrechung des Saugzuges u. des elektr. Stromes eine mechan. Abreinigung mit oder ohne gleichzeitiger Verwendung von gereinigtem Spülgas vorgenommen wird. — 2. dad. gek., daß die bei den einzelnen Rohrgruppen zwecks aufeinanderfolgenden Abreinigungsvorgänge bei jedesmaliger Unterbrechung des Saugzuges u. der Spannung die übrigen Abreinigungsmaßnahmen zusammen oder einzeln in einer bestimmten Zeitfolge wechseln. — Staubabstreifvorr. für das Verf. nach 3., dad. gek., daß der ringförmige Körper besondere bürstenartige oder federnd segmentartige Abstreifer trägt. (D. R. P. 341072 Kl. 12e vom 26/10. 1919, ausg. 23/9. 1921. Zus. zu D. R. P. 339728; C. 1921. IV. 1168.) KAUSCH.

Hubert Thein, Kaiserslautern, *Vorrichtung zum elektrischen Reinigen von Gasen und Dämpfen* mit Gruppeneinteilung gemäß D. R. P. 339728, dad. gek., daß der Unterteil des App. einen seitlichen Anbau hat, von dem Verbindungsrohre nach der darüberliegenden Rohgaszuführungsleitung gehen u. der Oberteil einen nach der entgegengesetzten Seite liegenden Anbau zur Aufnahme der Absperrvorr. u. zum Anschluß an die Reingassammelleitung trägt. Zwei weitere Patentansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 341073 Kl. 12e vom 25/1. 1920, ausg. 24/9. 1921. Zus. zu D. R. P. 339728; C. 1921. IV. 1168.) KAUSCH.

„Elga“ **Elektrische Gasreinigungs-Gesellschaft m. b. H.**, Kaiserslautern, *Abreinigung rohrförmiger elektrischer Niederschlags Elektroden* auf der Innenseite durch ringförmige Abstreife gemäß D. R. P. 341072 (Ansprüche 3 u. 6), dad. gek., daß mehrere in Richtung der Rohrachse hintereinander geschaltete u. durch elast. Zwischenglieder (Drahtseile) miteinander verbundene Abstreifringe verwendet werden. (D. R. P. 397149 Kl. 12e vom 13/5. 1923, ausg. 13/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 341072; vgl. vorst. Ref. [D. R. P. 341072].) KAUSCH.

L'Air Liquide, Société anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, *Trennung der Gemische von Gasen mit sehr ver-*

schiedener Verflüssigungstemperatur. (D. R. P. 398574 Kl. 17g vom 27/5. 1914, ausg. 10/7. 1924. F. Prior. 29/5. 1913 u. 4/2. 1914. — C. 1921. IV. 1058.) KA.

Sprengluft-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Vakuumgefäß zur Aufnahme verflüssigter Gase mit einem Absorptionsmittel im Vakuumraum*, dad. gek., daß eine mit Kohle oder einem anderen geeigneten Absorptionsmittel gefüllte Vorr. oben an dem Gefüße zur Aufnahme des verflüssigten Gases angeordnet ist. (D. R. P. 397613 Kl. 17g vom 15/9. 1918, ausg. 5/7. 1924.) KAUSCH.

Hermann Poßkel, Dillingen, Saar, *Drehbare Trockentrommel mit radialer Kammereinteilung*, dad. gek., daß die Kammern durch radiale Zwischenwände unterteilt sind, die am Anfang der Trommel u. in der Nähe der Trommelmitte unterbrochen sind, so daß das Gut aus der einen Kammerhälfte an der Achse u. am Trommelumfang in die andere Hälfte derart überwechselt, daß in der Kammer ein ständiger Kreislauf sich vollzieht. — Es wird eine vollkommene Drocknung des Gutes erzielt. (D. R. P. 396160 Kl. 82a vom 31/8. 1919, ausg. 23/5. 1924.) OELKER.

E. Geisel, Berlin, *Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel*. Kautschukgegenstände, denen flüchtige Lösungsm. anhaften, werden mit erhitzter Luft behandelt u. die aufgenommenen flüchtigen Verb. durch Kondensation abgeschieden. (E. P. 213538 vom 31/1. 1924, Auszug veröff. 21/5. 1924. Prior. 28/3. 1923.) KAUSCH.

Martini & Hüneke Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren und Anlage zur Wiedergewinnung von flüchtigen Lösungsmitteln beim Streichen von Kautschukgeweben u. dgl.* Aus der von dem Schutzgas, z. B. indifferente Gase, die keinen freien O enthalten, im Kreislauf durchströmten Vorr., z. B. Streichmaschine, wird eine bestimmte Menge des darin befindlichen Gases laufend abgezogen u. diese Menge zum größeren Teil durch frisches Schutzgas, zum kleineren Teil durch Luft ersetzt, die infolge des Unterschiedes zwischen der laufend abgezogenen Gasmenge u. der laufend zugeführten Menge frischen Schutzgases in die Maschine eingesaugt wird. Zweckmäßig wird das in die Vorr. einzuführende Schutzgas in der Nähe der Ein- u. Austrittsstellen der Stoffbahn in der Weise eingeleitet, daß an diesen Stellen innerhalb der Vorr. Gasstauungen entstehen; hierdurch wird einerseits für sofortige Mischung der durch diese Stellen eintretenden Luft mit Schutzgas gesorgt, während andererseits der Lufttritt auf ein sehr geringes Maß heruntergedrückt wird. (Oe. P. 95807 vom 17/5. 1922, ausg. 25/1. 1924. D. Prior. 3/6. 1921.) FRANZ.

Donald Barns Morison, Hartlepool, Durham, Großbritannien, *Austreiben von Gasen aus Flüssigkeiten*. Die Fl. wird auf ihrem Wege durch eine Vorr. (Anzahl hintereinandergeschalteter Kammern) einer Behandlung mit Wärme in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen unterworfen. (Schwz. P. 103438 vom 20/12. 1922, ausg. 16/2. 1924. E. Prior. 23/12. 1921, 4/4., 14/6. u. 14/7. 1922.) KAUSCH.

Strontian- und Potasche-Fabrik Rosslau Zweigniederlassung der Dessauer Zucker-Raffinerie, G. m. b. H., Rosslau a. E., *Eindampf- und Trockenpfanne*, dad. gek., daß an der tiefsten Stelle unter der Pfanne ein von den heißesten Gasen einer Feuerung durchzogener Heizzug angeordnet ist, der die Heizkammer unter der Pfanne derart unterteilt, daß die aus dem Heizzug kommenden Gase geteilt an den Seiten der Pfanne zurückgeführt werden können, ehe sie in den Fuchs oder zu einer anderen Verwendungsstelle gelangen. (D. R. P. 397812 Kl. 12a vom 23/5. 1923, ausg. 5/7. 1924.) KAUSCH.

V. L. Oil Processes Limited, London, *Herstellung von porösen Katalysatoren in Block- oder Brikettform* durch Red. eines Gemisches von Metalloxyd u. organ. Metallverb., 1. dad. gek., daß in zwei getrennten Abschnitten gearbeitet wird, in deren erstem mit Hilfe eines kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittels eine Teilreduktion vorgenommen wird, während im zweiten Arbeitsabschnitt das unvollständig reduzierte

u. gemahlene Material mit einer weiteren Menge des Reduktionsmittels gemischt, auf eine noch höhere Temp. erhitzt wird, um das reduzierte Metall zum Sintern zu bringen. — Weitere 3 Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen des Verf. (D. R. P. 397 683 Kl. 12 g vom 23/10. 1923, ausg. 28/6. 1924. E. Prior. 26/4. 1923.) KAUSCH.

V. Anorganische Industrie.

P. Parrish, Schwefelsäurefabrik. — *Vergangenheit und Gegenwart*. Zusammenfassende Darst. der Entw. der H₂SO₄-Fabrikation. (Chem. Age 1924. 316. Moniteur scient. 14. 110—14. Ref. A. Hutin.) JUNG.

F. C. Zelsberg, *Entwicklungen in der Ausrüstung einer Anlage zur Herstellung von Kontaktschwefelsäure*. Zusammenfassende kurze Erörterung u. Bewertung der wichtigsten Änderungen, die in dem seit 25 Jahren bestehenden Verf. stattgefunden haben. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 829—31. Wilmington [Del.] RÖHLE.

Chemotechnik Wiesbaden, Schwefelnatrium. Kritik an den Ausführungen **BUDNIKOFFS**. (S. 105.) (Chem.-Ztg. 48. 521.) JUNG.

Egas F. Pinto Basto, *Beitrag zur Untersuchung der Salinen der Salinen von Aveiro*. Es handelt sich um Meeressalinen, deren Einrichtung genau beschrieben wird. Man läßt die Mutterlaugen verdunsten, bis neben den kleinen NaCl-Würfeln größere MgSO₄-Prismen auftreten (ca. 34,5° Bé.). Der Bromgehalt der Mutterlaugen wird bestimmt; sie werden mit Chlorwasser dest., das Cl₂ u. Br₂ in Soda aufgefangen, das Hypochlorit u. Hypobromit wird mit SO₂ zerstört, die Lsg. mit BaCl₂-Lsg. versetzt, gekocht, filtriert u. eingedampft; in der mit HCl versetzten Lsg. wird das Brom mit Chlorwasser, das mit KBr eingestellt ist, titriert (Fehler < 2%). Bei 17° Bé. (27°) sind im Liter 0,36 g Brom enthalten, bei 36,5° Bé. (34°) 3,80 g, während das W. des Atlant. Ozeans 0,060 g im Liter enthält. Obwohl in einem zweiten Vers. bei 36,5° Bé. 4,14⁰/₁₀₀ Brom gefunden wurden, kann geschlossen werden, daß in den ausgeschiedenen Salzen sehr wenig Br vorhanden ist. — Die Analysen von fünf verschiedenen, aufeinander folgenden Bodenkörpern werden mitgeteilt: Der Cl-Gehalt sinkt anfangs, um schließlich konstant zu werden, der SO₄- u. Mg-Gehalt steigt, um schließlich fast konstant zu werden. Der Gehalt an K steigt zuletzt an, derjenige an Na sinkt dauernd. Aus dem „Mischsalz“ (meist NaCl + MgSO₄) wird durch starke Abkühlung recht reines Na₂SO₄ gewonnen. Das aus der konzentriertesten Lsg. abgeschiedene Salz enthält in getrocknetem Zustande 4% Kalium; bei noch weiterem Eindampfen kann der Gehalt doppelt so groß werden, so daß eine Gewinnung von Kali wie aus Mittelmeerwasser möglich ist. (Revista de Chim. pura e applicada [Portugiesisch] [2] 5. 83—95. 1920. Coimbra, Univ.; Sep.) W. A. ROTH.

De Haen Akt.-Ges., Seelze b. Hannover, übert. an: **A. F. Meyerhofer**, Zürich, Säuren. Man verwendet HF oder eine komplexe HF zum Zersetzen von Salzen, um die entsprechende Säure zu erhalten. (E. P. 213 599 vom 27/3. 1924, Auszug veröff. 28/5. 1924. Prior. 28/3. 1923.) KAUSCH.

J. Mc Blain, London, Ozon. Wenigstens eine der Elektroden eines Ozonisators besteht aus einem Streifen oder einer Platte, deren beide Oberflächen zu Konussen oder Pyramiden gepreßt ist. (E. P. 213 975 vom 10/1. 1923, ausg. 8/5. 1924.) KA.

Raffineries Internationales de Soufre, Frankreich, *Raffination und Sublimation des Schwefels*. Man erneuert beständig die Atmosphäre der Destillationsretorten, indem man zwischen ihnen u. der Sublimationskammer einen Gasstrom zirkulieren läßt. (F. P. 567 658 vom 20/6. 1923, ausg. 7/3. 1924.) KAUSCH.

„Schodnica“ **Aktien-Gesellschaft für Petroleum-Industrie** und **Ernest August Kolbe**, Wien, *Schwefeldioxyd*. Wasserlöslicher Säureteer der Mineralöl-,

Stein- u. Braunkohlenteerindustrie wird bei gleichzeitigem Einblasen oder Einsaugen von überhitztem Wasserdampf bis auf höchstens 600° erhitzt. (Oe. P. 96529 vom 8/2. 1923, ausg. 10/4. 1924.) KAUSCH.

Sulfur-Akt-Ges., Zürich, und **W. Franck**, Mannheim, *Schwefelsäure*. Bei dem Bleikammervorfahren verwendet man von Füllkörpern freie Glover- u. Gay-Lussac-türme u. zerstäubt die Säure oben in diesen Türmen. (E. P. 212768 vom 13/4. 1923, ausg. 10/4. 1924.) KAUSCH.

Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Tschecho-Slowakei, *Reinigung der Röstgase und Gewinnung reiner Schwefelsäure aus diesen Gasen*. Die h. unreinen Röstgase werden durch einen Wascher mit solcher Geschwindigkeit u. in solcher Menge geleitet, daß das Waschmittel (H_2SO_4) nebelförmig wird u. die in ebensolcher Form in den Gasen enthaltenen Verunreinigungen in eine Tropfen-größe überführen, daß sie in einem elektr. Gasreiniger niedergeschlagen werden. Auf diese Weise lassen sich auch die aus dem Kontaktraum kommenden SO_2 -haltigen Gase auf reine H_2SO_4 verarbeiten. (F. P. 567884 vom 26/6. 1923, ausg. 11/3. 1924. D. Priorr. 30/6. u. 10/8. 1922.) KAUSCH.

Luigi Casale und **René Leprestre**, Rom, *Apparat zur Ammoniaksynthese*. Der App. besteht aus wenigstens vier koachsialen Rohren, deren äußerstes mit starken Wandungen den Druck aushalten muß u. an seinen Enden durch starke Platten verschlossen ist, die Öffnungen zur Ein- u. Ausföhrung der katalyt. M. aufweisen. Das innerste Rohr dient zum Heizen u. enthält eine elektr. Widerstandsheizung. Alle vier Rohre lassen untereinander Zwischenräume frei, in deren der Heizkammer anliegenden die katalyt. M. untergebracht ist. (Schwz. P. 104563 vom 31/8. 1922, ausg. 16/5. 1924. It. Prior. 20/5. 1922.) KAUSCH.

Tubize Artificial Silk Company of America, Delaware, übert. von: **Emile Bindschedler**, Lansdowne, Pennsylvan., *Gewinnung von Ammoniak und anderen wertvollen Chemikalien aus Denitrationsabfallflüssigkeiten*. Die Abfallfl. der Denitrierung der Nitrocellulose mit $NaSH$ werden mit CO_2 erhitzt, der sich dabei niederschlagende S wird gewonnen, die restierenden Fl. werden mit $Ca(OH)_2$ behandelt u. schließlich wird das sich bildende NH_3 ausgetrieben. (A. P. 1490728 vom 2/6. 1923, ausg. 15/4. 1924.) KAUSCH.

G. Kassner, Münster, *Ammoniakoxydation*. Man oxydiert NH_3 mit Luft oder O_2 in Ggw. eines erhitzten Gemisches von PbO mit Oxyden des Mn, Vd, Mo, Cr, Wo oder U in Verb. mit einer oder mehreren Erdalkalierden. (E. P. 213571 vom 24/3. 1924, Auszug veröff. 28/5. 1924. Prior. 31/3. 1923.) KAUSCH.

Elektrizitätswerk Lonza (Gaupe! und Basel), **Theodor Lichtenhahn** und **Heinrich Steiger**, Basel, Schweiz, *Ammoniumsulfid*. Bei der Absorption von SO_2 aus Gasgemischen durch $(NH_4)_2SO_3$ -Lsg. u. Sättigung der entstandenen Bisulfidlg. mit NH_3 in getrennten Absorbern wird die Mutterlauge, die sich nach erfolgter Krystallisation u. Abscheidung des $(NH_4)_2SO_3$ aus der im NH_3 -Absorber bis zu neutraler oder schwach alkal. Rk. gesätt. Lsg. ergibt, vor dem Wiedereintritt in den SO_2 -Absorber angesäuert. (Schwz. P. 105231 vom 13/7. 1923, ausg. 2/0. 1924. D. Prior. 17/7. 1922.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Suchy**, Griesheim a. M.), *Verarbeitung von Phosphor-Arsen-Rauchentwicklern* auf P_2O_3 u. As_2O_3 durch Verbrennung, 1. dad. gek., daß man das P-As-Gemisch in Dampfform überführt, die Dämpfe mit Luft verbrennt u. die Verbrennungsprodd. verdichtet. — 2. dad. gek., daß mit der Verbrennungsluft Wasserdampf zugeführt wird. — 3. dad. gek., daß die Oxydationsprodd. des P in H_3PO_4 -Lsg. übergeführt u. von der As_2O_3 abgetrennt werden. (D. R. P. 397097 Kl. 12i vom 12/1. 1923, ausg. 14/6. 1924.) KAUSCH.

J. Perten, Prag, *Entfärbungskohle*. Organ. Stoffe (Holzkohle, Torf, Cellulose usw.) werden mit einer $ZnCl_2$ -Lsg. u. einer anderen Metallechloridlsg. (KCl , $CaCl_2$, $SrCl_2$, $MgCl_2$, $MnCl_2$) imprägniert, getrocknet u. gegläht. Das erhaltene Prod. wird ausgewaschen, getrocknet u. zerkleinert. (E. P. 213252 vom 17/3. 1924, Auszug veröff. 14/5. 1924. Prior. 19/3. 1923.) KAUSCH.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Holzkohle und Alkalisulfide*. Man imprägniert Holz oder anderes cellulosehaltiges Material mit Alkalibisulfat oder einem Gemenge von Alkalisulfat u. $(NH_4)_2SO_4$, glüht über 500° u. wäscht das erhaltene Prod. aus. (E. P. 213195 vom 25/9. 1923, ausg. 17/4. 1924.) KAUSCH.

James Henry Reid, Readsboro, Bennington, V. St. A., *Herstellung von Gas und Carbidrohmaterial*. (D. R. P. 396941 Kl. 12i vom 13/2. 1921, ausg. 14/6. 1924. A. Prior. 13/2. 1920. — C. 1924. I. 2813.) KAUSCH.

Walter Nottebohm, Neunkirchen, Niederösterreich, *Darstellung von Calciumcarbid in elektrischen Schmelzöfen* mit wassergekühlten Metallelektroden, dad. gek., daß durch Verwendung niedriger, unter der Lichtbogengrenze liegender Spannung eine dauernde Haltbarkeit der Metallelektrode u. gleichzeitig eine Konzentrierung der Reaktionszone auf den Raum zwischen den Elektroden erzielt wird. — Die Elektroden können in den Ofen fest eingebaut werden. (D. R. P. 397764 Kl. 21h vom 27/7. 1922, ausg. 28/6. 1924.) KÜHLING.

Appareils et Evaporateurs Kestner, Lille, *Krystallisation*. Eine h. gesätt. $NaCl$ -Lsg. wird unter vermindertem Druck verdampft, u. der entstehende Dampf wird zum Vorwärmen der Lsg. verwendet. (E. P. 214572 vom 22/8. 1923, Auszug veröff. 12/6. 1924. Prior. 17/4. 1923.) KAUSCH.

Soc. Chimique de la Grande Paroisse (Azote et Produits Chimiques), Paris, *Reinigen von Rohsalzen*. Rohsalze oder tonhaltige Mineralien, $CaSO_4$, usw. werden durch Waschen mit einer gesätt. Lsg. desselben Salzes gewaschen. (E. P. 213531 vom 7/12. 1923, Auszug veröff. 21/5. 1924. Prior. 29/3. 1923.) KAUSCH.

E. E. Naef, Paris, *Alkali- und Erdalkalisulfide und -thiosulfate*. Man erhitzt Alkali- oder Erdalkalisulfat, -bisulfat, -sulfid oder -thiosulfat mit einem KW-stoff, u. S, oder Eisenpyrite oder andere Schwermetallsulfide, wie CuS oder PbS gegebenenfalls in Ggw. eines Katalysators (fein verteilter Fe, Ni, Cu oder deren Sulfide) oder man erhitzt ein Gemisch von Alkalisulfat, -bisulfat, -sulfid oder -thiosulfat u. ein Alkali- oder Erdalkalioxyd, -hydrat oder -carbonat mit einem KW-stoff u. S oder Eisenpyriten. (E. P. 214358 vom 31/1. 1923, ausg. 15/5. 1924.) KAUSCH.

Louis Gabriel Patrouilleau, Frankreich, *Reine Tonerde*. Schwefelsaure oder salzsaure Aufschlußlsgg. aus Bauxiten, die Ti, Vd, Fe, Alkali- u. Erdalkalimetalle enthalten, werden mit neutralen oder sauren Alkalisulfiten gefällt. (F. P. 567456 vom 15/6. 1923, ausg. 3/3. 1924.) KAUSCH.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Leopoldshall-Staßfurt, *Herstellung von Thenardit* nach D. R. P. 381055, dad. gek., daß diese in 3 oder in mehr Phasen erfolgt, indem zuerst Astrakanit oder Löweit, am besten neben überschlüssigem $MgSO_4$ u. $NaCl$ erhalten wird, u. in diesem Salze schrittweise durch Zugabe von $NaCl$ eine Umsetzung von $MgSO_4$ zu Na_2SO_4 unter intermediärer B. von Vanthoffit u. der schließlichen B. von Thenardit erfolgt, während die Laugen, mit einer h. Decklage des Thenardits beginnend, dem Gange des Salzes entgegengeführt werden. (D. R. P. 396943 Kl. 12i vom 28/3. 1923, ausg. 13/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 381055; C. 1924. I. 584.) KAUSCH.

Permutit Company, New York, übert. von: **Arthur C. Spencer**, Washington, *Glaukonit*. Glaukonit wird in Abwesenheit von Luft u. eventuell in Ggw. eines reduzierenden Gases erhitzt. Hierdurch wird seine basenaustauschende Kraft erhöht. (A. P. 1491561 vom 5/5. 1923, ausg. 22/4. 1924.) KAUSCH.

Ernst Hackhofer, Wolfsberg, *Spalten von Glimmer und glimmerähnlichen Mineralien*. Die Mineralien werden längere Zeit der Einw. von CO₂ oder CO₂-reicher Gase ausgesetzt, werden dann in ein Bad von starker Natronlauge gebracht u. so lange darin gelassen, bis sie gut durchtränkt sind, dann auf 300—400° erhitzt u. mit k. W. oder verd. Säure abgeschreckt. Sie lassen sich nun leicht in dünne Blättchen spalten. (Oe. P. 96336 vom 4/3. 1922, ausg. 10/3. 1924.) KÜHLING.

Augustus John Stubbs, Spanien, *Bleichen von Mineralerden*. Kaolin, Feldspat, Baryt usw. werden mit unterschwefliger Säure, erhalten durch in Berührungkommen von SO₂ mit einem Metall (Pt, Zn, Fe), in Ggw. von W., behandelt. (F. P. 567464 vom 15/6. 1923, ausg. 3/3. 1924.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Félix Gaudin, *Die Glasmalerei*. Geschichtliche Entw. der Glasmalerei und die zerstörenden Einflüsse auf Glasmalereien. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 90. 388 bis 403.) JUNG.

Maurice de Kegel, *Dekorative Malerei auf Glas*. (Forts. u. Schluß zu Rev. des produits chim. 27. 1; C. 1924. I. 1090.) Angaben über Öl-, Aquarell-, Silicat-, Casein-, Putrido-, Gouache-, Wachs-, Temperamalerei, Malen mit Firnißfarben, die verschiedenen Verzierungsarten u. Marmor-, Perlmutter- u. Schildpattnachahmungen. (Rev. des produits chim. 27. 289—94. 365—68.) SOVERN.

Friedrich Huth, *Stahlbeton*. Beton zeigt bei hoher Druckfestigkeit einen geringen Widerstand gegen Abnutzung, was auch eine starke Staube entw. bedingt. Es ist nun KLEINLOGEL gelungen, im Stahlbeton ein Gemisch aus einem Raumteile Zement u. einem Raumteile Härtematerial zu finden, das neben hoher Druckfestigkeit auch hohen Widerstand gegen Abnutzung zeigt (auf 1 qcm abgeschliffene Fläche nur 0,07 ebem). Stahlbeton ist besonders geeignet zur Herst. stark benutzter Fußböden. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 64. 542—43.) RÜHLE.

A. & M. Weil vorm. H. Weil-Heilbronner, Zürich, *Schutzmasse für Silberschichten von Spiegeln*. Eine dünne Lage eines saugfähigen Stoffes, z. B. Papier, wird durch einen geschmolzenen, gegen chem. u. Witterungseinflüsse widerstandsfähigen Stoff gezogen, dessen F. oberhalb der gewöhnlichen Temp. liegt, u. es wird die erhaltene M. auf die Silberschicht des Spiegels aufgebracht, der vorher auf eine Temp. erhitzt worden war, die oberhalb des F. des geschmolzenen Stoffes liegt. (Schwz. P. 103616 vom 22/1. 1923, ausg. 1/3. 1924. F. Prior. 13/9. 1922.) KÜ.

Hugo Ammann, Erntatingen, Schweiz, *Künstlicher Marmor*. In feinkörnigen Zustand gebrachtes Gestein wird unter Zusatz von W. mit der gleichen Menge Zement zu einem dickfl. Brei gemischt, dieser mit Erdfarbe gefärbt u. in eine Form gebracht. Die Aderung wird dadurch bewirkt, daß entweder Klümpchen einer anderen Farbe vor dem Eingießen des Breies in die Form gebracht werden, oder daß der Brei innerhalb der Form vor dem Abbinden mittels Stäbchen gespalten u. in die Spalten ein anders als die Grundm. gefärbter Brei gegossen wird. (Schwz. P. 104274 vom 7/2. 1923, ausg. 16/4. 1924.) KÜHLING.

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin, *Herstellung von Zement*, 1. dad. gek., daß der nach dem Naßverf. aufbereitete Schlamm einer elektroosmot. Trocknung unterworfen wird, worauf die hierbei entstehenden dichten Stücke sofort gebrannt werden können. — 2. dad. gek., daß die elektroosmot. Trocknung in einer elektroosmot. Filterpresse stattfindet. — Die Trocknung erfolgt rascher u. mit geringerem Energieverbrauch als bei den bekannten Verf., die getrocknete M. braucht nicht geformt zu werden u. zerfällt nicht beim Brennen. (D. R. P. 397898 Kl. 80b vom 21/5. 1920, ausg. 1/7. 1924.) KÜHLING.

Hermine Morin-Krop, Basel, *Keramische Masse*, bestehend aus 84—78,5% SiO₂, 1,54—1,47% Al₂O₃, 5,85—5,5% CaO, 1,13—1,02% K₂O u. 7,26—13,5% Na₂O. Die M. wird durch Verschmelzen eines Gemisches von Quarzsand, einem natürlichen Fluorid, wie Flußspat, einem Doppelsilicat des Al (Feldspat) u. Soda erhalten. Sie besitzt hohe Säurefestigkeit u. große Isolierfähigkeit für Elektrizität. (Schwz. P. 103400 vom 13/11. 1922, ausg. 1/2. 1924.) KÜHLING.

Karl Dammann, Essen-Ruhr, *Stampfasphaltartige Masse für Straßenbauzwecke*. Feinkörniges Gestein wird mit 3—8% seines Gewichts an einem Bitumen innig gemischt, dessen F. in der Nähe von 0° liegt, z. B. mit fl. Asphalt, Petroleumrückständen, abdest. Steinkohlenteer o. dgl. Zwecks Beförderung des Zusammenhaftens können der M. noch 2—4% Pech zugesetzt werden. Das Erzeugnis läßt sich bei jeder Temp. auf etwa die Hälfte der ursprünglichen Schütthöhe zusammenpressen u. erlangt eine Festigkeit, welche der des besten Asphaltbelages gleichkommt. (Schwz. P. 103393 vom 22/4. 1922, ausg. 1/2. 1924. D. Prior. 25/4. 1921.) KÜ.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

G. Bruhns, *Düngewert des Chilesalpeters und des künstlichen Salpeters*. Nach STOKLASA (Chem.-Ztg. 48. 4; C. 1924. I. 748) soll Chilesalpeter dem künstlichen NaNO₃ an Düngkraft überlegen sein, als Folge seines, wenn auch äußerst geringen Gehalts an Jod u. an radioaktiven Stoffen. Eine solche Wrkg. des Jods als Reizdünger kommt aber nach den Unterss. von v. FELITZEN u. EGNÉR im vorliegenden Falle wegen der Geringfügigkeit des V. des Jods nicht in Frage. Ferner konnte von HEDSTRÖM weder im chilen. Rohsalpeter (Caliche) noch in der Handelsware eine meßbare Radioaktivität festgestellt werden. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 755 bis 756.) RÜHE.

K. A. Bondorff, *Düngeversuche mit Mergel*. Vergleichende Topf-Düngeverss. mit einem kalireichen Mergel (0,60% K₂O l. in 25% HCl u. 26,8% CaCO₃) u. einem kaliarmen (0,25% K₂O l. in 25% HCl u. 68,6% CaCO₃) bei weißem Klee in Hochmoorerde. Verwendet wurden Mengen entsprechend 60000 kg CaCO₃ pro Hektar; beim kalireichen Mergel also 6mal soviel K₂O. Mit letzterem Mergel waren die Ausbeuten 21—22% größer. Buchweizen in armem sandigen Boden ergab 10% höhere Ausbeuten unter denselben Bedingungen. Der Erfolg des kalireichen Mergels kann auch daher rühren, daß infolge seines niedrigen Gehaltes an CaCO₃ weit größere Mengen u. damit auch eine große Menge anderer Mineralien zur Düngung gelangen. (Den kongelige Veterinær og Landbohoiskole Aarsskrift 1924. 125—32. Kopenhagen.) MORTENSEN.

E. R. de Ong, *Das Verhältnis zwischen Flüchtigkeit und Giftigkeit des Nicotins*. Die Wirksamkeit des Nicotins als Insektenvertilgungsmittel im Pflanzenschutz hängt weitgehend von seiner Flüchtigkeit ab. Die Lsgg. der freien Base sind wesentlich wirksamer als die der Salze; diesen muß so viel Alkali zugesetzt werden, wie zur Neutralisation der gebundenen Säure erforderlich ist, um die beste Wrkg. zu erreichen. Gleiches gilt für staubförmige Gemische. (Science 60. 15—16. Univ. of California.) SPIEGEL.

Spiegelmanufaktur Waldhof Akt.-Ges., Mannheim-Waldhof, *Nutzbarmachung der in den Abgasen der chemischen Industrie auftretenden schwefligen Säure zwecks Gewinnung von hochwertigen Phosphaten*, 1. dad. gek., daß die SO₂ in Ggw. von CaCl₂ durch FeCl₃ oxydiert u. die dabei entstehende HCl zum Aufschließen von unl. Phosphaten benutzt wird, während die gleichzeitig auftretende H₂SO₄ in unl. Form zur Abscheidung gelangt u. hierbei noch weitere Mengen HCl liefert. — 2. dad. gek., daß das als Zwischenprod. auftretende FeCl₂ durch Oxydation in

FeCl₃ zurückverwandelt wird. (D. R. P. 397473 Kl. 16 vom 1/8. 1922, ausg. 21/6. 1924.)

KÜHLING.

Saccharin-Fabrik Akt. Ges. vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg-Südost, Saatgutbeize, bestehend aus Hg(CN)₂ oder aus diesem in Mischung mit anderen Stoffen. — Das Hg(CN)₂ ist, im Gegensatz zum HgCl₂, befähigt, die dem Saatgut anhaftenden Pilzsporen u. Pilzkeime ohne Schädigung der Keimfähigkeit des Saatgutes abzutöten. So bekämpft es restlos die durch *Helminthosporium gramineum* erzeugte *Streifenkrankheit der Gerste*, auch den durch *Phoma betae* u. andere Pilze erzeugten *Wurzelbrand der Rüben*, während CH₂O gegen diese Krankheiten ohne Wrkg. ist. Bei seiner Anwendung taucht man das Getreide z. B. in eine 0,5%_{ig.} Hg(CN)₂-Lsg. oder benetzt das Saatgut mit einer 0,1%_{ig.} Lsg. oder mischt es mit einem Gemenge von pastösem Hg(CN)₂ u. inerten Pulvern. — Mit dem gleichen Erfolge lassen sich auch die II. *Alkalisalze im Kern durch die Cyanmercurigruppe substituierter Phenole*, besonders des *Cyanmercuri-o-kresols*, verwenden; z. B. eine 0,25—0,5%_{ig.} wss. Lsg. des *Cyanmercuri-o-kresolnatriums*. (D. R. P. 384355 Kl. 451 vom 27/7. 1919, ausg. 1/11. 1923. F. P. 26788 vom 5/11. 1921, ausg. 15/4. 1924. Zus. zu F. P. 560911; C. 1924. I. 1712. Schwz. P. 103155 vom 16/12. 1921, ausg. 16/1. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., Saatgutbeize. (Kurzes Ref. nach Holl. P. 7510; C. 1923. II. 955.) Nachzutragen ist folgendes: Die Beize des Saatgutes mit organ. Farbstoffen bietet gegenüber anderen Beizmitteln, wie HgCl₂ oder anderen Hg-Verbb., den Vorteil der geringeren Giftigkeit, so daß es möglich ist, zu stark gebeiztes Saatgut nachträglich zu verfüttern. Auch sind Verluste an Hühnern u. anderem Geflügel nicht zu befürchten, um so mehr als die Färbung des Kornes die Vögel abschreckt, so daß auch kein Aufgefressenwerden des ausgesäten Saatgutes durch Krähen zu befürchten ist. Ein den Anforderungen nach jeder Richtung genügender Farbstoff ist z. B. das *ameisensaure Dianinodimethylacridin* des D. R. P. 140848; mit bereits 1/2%_{ig.} Lsgg. dieses gelben Farbstoffs erzielt man ohne Beeinträchtigung der Keimfähigkeit eine völlige Sterilisierung. Zum *Beizen von Kartoffeln* badet man diese z. B. mit einer 1%_{ig.} Lsg. von *3,6-Diaminomethylacridiniumchlorid (Trypaflavin)* während 1 Stde. bei 30° unter gründlicher Bewegung des Saatgutes oder der Fl., läßt dann abtropfen u. trocknet bei gelinder Wärme. Bei den weniger zur Fäulnis neigenden Kartoffelsorten genügt die Behandlung unmittelbar vor der Aussaat, bei empfindlicheren Kartoffeln erfolgt sie zweckmäßig gleich nach der Ernte. (D. R. P. 394255 Kl. 451 vom 15/3. 1919, ausg. 15/4. 1924. Oe. P. 96329 vom 26/6. 1920, ausg. 10/3. 1924. D. Prior. 14/3. 1919.)

SCHOTTLÄNDER.

Paul Tietz, Breslau, Verfahren zur Verbesserung des Haftens gelöster oder aufgeschlammter Desinfektionsmittel auf Pflanzen, 1. dad. gek., daß man dem Desinfektionsmittel vor der Verwendung pflanzliche oder tier. Fasern in fein verteilt, zweckmäßig aufgeschlammtem Zustande zusetzt. — 2. dad. gek., daß man bei durch Fällung zu erzeugenden Desinfektionsmitteln die Fasern dem einen oder anderen Reaktionsmittel vor deren Vereinigung zusetzt. — 3. dad. gek., daß man die als Zusatz verwendeten Pflanzenfasern in halb gemahlenem Zustande verwendet. — Die Haftwrkg. der Faserstoffe ist darauf zurückzuführen, daß die Pflanzenteile mit feinen Härchen bedeckt sind, welche sich in den Faserstoffen verankern. Diese führen demnach kein eigentliches Ankleben herbei, sondern eine Art Anspießen, indem die Pflanzenhärechen in die Faserstoffe eindringen u. sich mit ihnen beim Trocknen verfilzen, so daß eine Ablösung durch Regen, Wind o. dgl. nicht mehr stattfindet. Z. B. wird FeSO₄-Lsg. in der erforderlichen Konz. mit Cellulosefasern soweit versetzt, daß die Fl. noch genügend dünn zum Verspritzen bleibt. Vorher kann mau der Lsg. als klebenden Stoff außerdem noch Harzseife zufügen. — Bei

der Herst. von *Bordelaiser Brühe* werden die Cellulosefasern u. gegebenenfalls auch Harzseife als klebender Stoff der CuSO_4 -Lsg. oder dem Ca(OH)_2 vor der Vereinigung in genügender Verdünnung zugesetzt. Der Nd. von Cu(OH)_2 u. CaSO_4 bildet sich dann teilweise auf den in der Lsg. suspendierten Cellulosefasern unmittelbar selbst. Verwendet man Pflanzenfasern als Zusatz, so läßt sich die Haftwirkung des Desinfektionsmittels auch dadurch verbessern, daß man die Fasern, wie in der Papierfabrikation, in halb gemahlenem Zustande zusetzt, wodurch sie selbst eine gewisse Klebkraft erhalten, so daß ein weiterer Zusatz von klebenden Stoffen sich zum Teil oder ganz erübrigt. (D. R. P. 392927 Kl. 451 vom 9/6. 1921, ausg. 4/7. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Georg Jantzen, *Die inneren Formen neuzeitlicher Hochofen*. Vf. weist darauf hin, daß die neuerdings in Amerika üblich gewordene innere Form der Hochofen teilweise auch in Deutschland schon vor dem Kriege angewandt worden ist. Die Vorteile solcher Formen werden besprochen. (Stahl u. Eisen 44. 681—84, Lollar.)

HABERLAND.

F. W. Davis und **G. A. Bole**, *Bemerkungen über die Anforderungen an Zustellungsmassen für offene Herde*. (Vgl. Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 1183; C. 1924. I. 1704.) Vf. erläutern die allgemeinen Anforderungen, die an die Zustellungsmassen für Martinöfen gestellt werden unter Berücksichtigung der Funktionen, welche den verschiedenen Teilen des Ofens entsprechen. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. No. 1312. 1—10. Lincoln [Neb.], Columbus [O.] Lt.)

Edwin Fornander, *Die direkte Eisendarstellung*. Vf. bespricht die bisher bekannten Methoden, aus den Erzen durch Red. ohne den Umweg über das Roheisen direkt zu einem kohlenstoffarmen Eisen zu kommen. Von den Verss., die das Ziel durch Anwendung von Co-Gas erreichen wollen, wird der von v. EHRENWERTH, BOURCOND, BERGLÖF u. WIBERG vorgeführt, von denen, die mit Kohle reduzieren, der von BASSET. Bisher hatte noch keines allgemeinen Erfolg. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 907—10. Sandviken, Schweden.)

JUNGBLUTH.

Alexander L. Feild, *Wirkung von Zirkonium auf die Warmwalzbarkeit hochgeschwefelter Stähle und das Vorkommen von Zirkoniumsulfid*. (Vgl. Metal Ind. [London] 23. 197; C. 1924. I. 238.) Es wurden Walzverss. mit Stählen ausgeführt, die 0,075 bis 0,320% S enthielten, u. die Erscheinung der Rotbrüchigkeit durch Zusatz von Zr verhütet. — Zr bindet den S unter B. von ZrS_2 prakt. quantitativ, ohne daß ein Überschuß von Zr entsprechend einem Überschuß von Mn als Oxydationsmittel nötig ist. ZrS_2 ist gleich MnS bei den üblichen Walztemp. plast., so daß Rotbrüchigkeit nicht eintritt. — Bei Anwendung eines Überschusses von Zr ist ein Teil des vorhandenen Sulfides in HCl 1:1 unl., da metall. Zr 10% S in fester Lsg. aufzunehmen imstande ist. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1306. 1—17. New York.)

LÜDER.

J. H. Nead, *Absorption von Schwefel aus dem Generatorgas in offenen Herdöfen*. Vf. untersuchte die Wrkg. des im Generatorgas vorhandenen S auf einen im offenen Herdofen (Martinofen) erschmolzenen Stahl. Eine Stahlcharge von bekannter Zus. wurde während der ganzen Dauer des Schmelzens in Abständen von $\frac{1}{2}$ Stde. durch Ausschöpfen einer Probe auf ihren S-Gehalt geprüft. In dem ersten Teil der Charge wurde ein allmähliches Steigen um im ganzen 0,025% S bemerkt, nach dem Zusatz von CaCO_3 jedoch wurde der Stahl wieder ärmer an S, der sich in der Schlacke anreicherte. Im ganzen wurden etwa 22% des in den Generatorgasen vorhandenen S von Stahlbad + Schlacke absorbiert. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1298. 1—10. Middletown [O.]

LÜDER.

Edward F. Kern und Edward A. Capillon, *Zusatzagenzien bei Elektrolyten zur Zinnraffination*. Zur elektrolyt. Raffination von Sn erwiesen sich Sulfat-Elektrolyte als geeignet, Chloridelektrolyte gaben unbefriedigende Resultate. Die schwefelsauren Bäder, die am besten ca. 60 g Sn als SnSO₄ u. 75–100 g freie H₂SO₄ im l enthalten sollen, lassen sich durch Zusatz von ca. 5 g HCl bzw. 8–10 g NaCl noch verbessern. Günstig wirkt auch Na₂SO₄ im Äquivalent zur B. von SnSO₄·Na₂SO₄. Wirklich gute, zusammenhängende Ndd. ließen sich nur durch Zusatz von organ. Substanzen zu obigen Elektrolyten erzielen, doch muß deren Menge innerhalb bestimmter Grenzen liegen, da bei zu wenig davon der Nd. zu großkristallin., bei Überschuß schwammig wird. Von den 16 abgebildeten Prodd. waren die beiden besten mit 1 g Leim, 1 g Rohkresol u. 1,33 g Nicotinsulfat pro l dargestellt, der eine aus HCl-haltiger SnSO₄-Lsg., der andere aus ebenfalls HCl-haltiger SnSO₄·Na₂SO₄-Lsg. Auch Aloin, Kresolsulfonsäuren u. Mineralöl bewährten sich als Zusatzreagenzien. (Trans. Amer. Electr. Soc. 45. 17 S. New York, Columbia-Univ. Sep.)

HERTER.

William E. Greenawalt, *Der Greenawalt-Elektrolytkupfer-Extraktionsprozeß*. (Vgl. A. PP. 1468806. 148059; C. 1924. I. 375. 2304.) Nach Beschreibung der allgemeinen Grundlagen behandelt Vf. die elektrolyt. Entkupferung Fe-haltiger Laugen, die durch Laugerei von gerösteten Kupferkieskonzentraten gewonnen wurden. Die Ggw. von Fe⁺⁺ ist für den Prozeß unschädlich, das Vorhandensein von Fe⁺⁺⁺ dagegen nur in geringen Mengen zulässig. Vf. reduziert das Fe durch SO₂, das in innige Berührung mit der Lauge gebracht wird. Stark saure Laugen werden durch frisch gefälltes CuS reduziert. — Eine Lsg. von 3,89% Cu, 3,06% Fe u. 1,72 freier H₂SO₄ wurde in 3 Abschnitten, zwischen denen eine erneute Red. des Fe durch SO₂ auf 0,017 bis 0,35% Fe⁺⁺⁺ stattfand, auf 1,04% Cu entkupfert. Die freie H₂SO₄ war auf 10,3% gestiegen, so daß eine wirksame Fe-Red. durch SO₂ nicht mehr möglich war. Der Fe⁺⁺⁺-Gehalt wurde nun durch Rühren mit frisch gefälltem CuS von 0,48 auf 0,11% herabgesetzt. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1284. 1–39.)

LÜDER.

W. E. Alkins, *Beziehung zwischen der Zugfestigkeit und dem elektrischen Widerstand von reinem Handelskupfer*. Der Inhalt ist nach Metal Ind. [London] 24. 254 (S. 113) wiedergegeben. (Journ. Inst. Metals 31. 157–63.)

LÜDER.

Thomas Martin, *Die Zugfestigkeiten von Aluminium bei hohen Temperaturen*. (Journ. Inst. Metals 31. 121–56. — C. 1924. II. 395.)

LÜDER.

Henry Fowler, *Die Verwendung von Nichteisenmetallen in der Technik*. (Journ. Inst. Metals 31. 3–18. — C. 1924. I. 240.)

LÜDER.

Wm. B. Price und C. G. Grant, *Einige Neusilberlegierungen mit niedrigem Nickelgehalt*. Neusilber mit 62–47% Cu u. ~ 6% Ni, 56–41,5% Cu u. ~ 12% Ni, 49–37% Cu u. ~ 16% Ni wird auf Mikrostruktur untersucht u. hieraus ein Guilletseher Austauschkoefizient für Ni = -1,1 bestimmt. Von den untersuchten Legierungen ergeben sich als kalt- u. warmverformbar diejenigen, die in warmen Zustände einen geringen Gehalt an β aufweisen, in ausgeglühtem Zustände dagegen aus homogenen α-Krystalliten bestehen. (Tabelle im Original.) Von einer nur kalt verformbaren Legierung mit 64,68% Cu u. 6,73% Ni u. einer warm u. kalt verformbaren Legierung mit 55,85% Cu u. 7,36% Ni werden die Festigkeitseigenschaften beim Zugvers., die Sprunghärte u. die Ziehfähigkeit im gewalzten u. angelassenen Zustände mitgeteilt. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1303. 1–14.)

SACHS.

David Stockdale, *Die Aluminium-Kupfer-Legierungen. Legierungen mittlerer Zusammensetzung*. (Journ. Inst. Metals 31. 275–95. — C. 1924. II. 113.)

LÜDER.

W. E. W. Millington und F. C. Thompson, *Die Untersuchung eines Versagens durch Ermüden von Messingrohren in einem Dampfkessel, mit einer Betrachtung*

tung über die Natur dieser Ermüdung. (Journ. Inst. Metals 31. 81—120. — C. 1924. II. 235.)

LÜDER.

D. Bunting, *Der Brüchigkeitsbereich in Messing, wie er sich aus der Izod-Schlagprobe ergibt.* (Journ. Inst. Metals 31. 47—74. — C. 1924. II. 234.)

LÜDER.

O. W. Ellis und **D. A. Schemnitz**, *Versuche über die Wärmebehandlung von Alpha- und Betamessing.* Von zwei α - β -Messingen mit 56,66% Cu u. 52,02% Cu; 38,6% Ni werden die Festigkeit, Dehnung, Brinellhärte u. Mikrostruktur in abgeschrecktem (720—770° in Eiswasser) u. angelassenem (100—400°, $\frac{1}{4}$ —48 Std.) mitgeteilt. Die der Ausscheidung feiner α -Teilchen parallel gehende Härtung wird auf Verkrümmungen der Gleitflächen infolge der Wrkg. von Oberflächenspannungen zurückgeführt. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1348. 1—11.)

SACHS.

Robert S. Williams und **Victor O. Homerberg**, *Beziehung der Wärmebehandlung zur Mikrostruktur von 60—40 Messing.* (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1305. 1—15. — C. 1924. II. 234.)

SACHS.

Victor O. Homerberg und **Dexter N. Shaw**, *Beziehung zwischen der Wärmebehandlung, den mechanischen Eigenschaften und der Mikrostruktur von 60—40 Messing.* (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die mechan. Eigenschaften — Festigkeit, Dehnung, Querschnittsverminderung u. Brinellhärte — des wärmebehandelten *Muntzmetalls* mitgeteilt. Festigkeit u. Härte zeigen beim Anlassen auf 250° ein Maximum, Dehnung u. Querschnittsverminderung ein Minimum (0); beim Anlassen auf 450° erreichen Festigkeit u. Härte ein Minimum, Dehnung u. Querschnittsverminderung ein Maximum. Abschrecken in W. hat eine schwächere Wrkg. als Abschrecken in der Kältemischung, Abschrecken in Öl u. sd. W. gibt keine Härtung. Die Abkühlungsgeschwindigkeit nach dem Anlassen ist ohne Einfluß. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1334. 1—10.)

SACHS.

Stuart H. J. Wilson, *Die Wirkung der Kaltreckung und des Anlassens auf einige elektrochemische Eigenschaften einer niedrigen Zinnbronze.* (Journ. Inst. Metals 31. 165—76. — C. 1924. II. 114.)

LÜDER.

Francis W. Rowe, *Die Wirkung der Gußtemperatur auf die physikalischen Eigenschaften von Sandguß-Zinnbronze.* (Journ. Inst. Metals 31. 217—24. — C. 1924. II. 114.)

LÜDER.

Henry S. Rawdon und **Willard H. Mutchler**, *Wirkung stärkerer Kaltbearbeitung auf Ritz- und Brinellhärte.* (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1291. 1—11. — C. 1924. I. 2539.)

LÜDER.

—, *Ein einfacher Lötapparat für dünne Gegenstände.* Beschreibung einer elektr. betriebenen Vorr. zum Zusammenschweißen von sehr dünnen Blechen aus Ni-Stahl (Dicke 0,1 bis 0,15 mm), sowie von dünnen Drähten (Dicke höchstens 1,25 mm). (Journ. Scient. Instruments 1. 62. 1923.)

BÖTTGER.

C. J. Wernlund, *Korrosionswiderstand galvanischer Niederschläge von Zink und Zink-Quecksilber-Legierungen.* Korrosionsverss. an der Luft u. nach dem vom Bureau of Standards (Circular Nr. 80) vorgeschriebenen Salzsprühverf. ergaben übereinstimmend, daß als Rostschutz für Stahl u. Eisen Zn-Überzüge aus Sulfatbad solchen aus Cyanidbad unterlegen sind. Beide werden von den nach HAAS (A. P. 1451543; C. 1923. IV. 206) unter Verwendung einer Anode mit 2% Hg-Gehalt hergestellten galvan. Niederschlägen übertroffen, u. zwar entspricht in der Wrkg. 1 kg Zn-Hg-Legierung 1,25 kg Zn aus gewöhnlichem Cyanidbad u. 2—4 kg Zn aus Sulfatbad. (Trans. Amer. Electr. Soc. 45. 7 S. Perth Amboy [New York] Sep.)

HERTER.

Georges Freydier-Dubreul, Lyon, *Behandlung komplexer Erze zwecks Trennung von Kupfer, Blei, Zink und anderen Metallen von Antimon und Arsen.* (D. R. P.

397231 Kl. 40a vom 5/10. 1921, ausg. 19/6. 1924. F. Prior. 5/10. 1920. — C. 1921. IV. 1216.) KÜHLING.

Alphons Wagner, Duisburg, *Einführung von Schmelzstoffen in die Schmelzzone von Hochöfen* mittels k. Druckluft von höherer Pressung als der des Heißwindes, 1. dad. gek., daß das Druckmittel der dem Ofen zugehörigen Kaltwindleitung entnommen wird. — 2. dad. gek., daß die Druckverhältnisse bezw. die Düsenbeschickungsvorr. so bemessen werden, daß der Kaltwind, die Beschickungssäule durchdringend, den Beschickungsstoff durch die Heißwinddüse in den Ofen trägt. — Die Einführung erfolgt ohne Vermehrung des Kraftbedarfes u. ohne störende Eingriffe. (D. R. P. 397407 Kl. 18a vom 19/4. 1922, ausg. 24/6. 1924.) KÜ.

Maschinenfabrik Friedrich Haas Gesellschaft Neuwerk, Lempe, Rhld., *Drehrohfen* zum Brennen von Zement, Agglomerieren von Erzen u. dgl. mit einer einzigen auch die Kühlzone enthaltenden Drehtrommel, dad. gek., daß die Kühlzone gegen die Brennzone durch eine mit Guldurchtrittöffnungen versehene Stauwand abgeschlossen ist u. daß die Kühlluft unabhängig vom Schornsteinzug eingeblasen u. abgesaugt wird. (D. R. P. 398055 Kl. 80c vom 5/10. 1922, ausg. 1/7. 1924.) MAI.

Gelsenkirchener Bergwerks-Akt.-Ges. Abteilung Schalke, Gelsenkirchen, *Köhlung von Eisen mittels Methan oder methanreichen Gasen*, dad. gek., daß man die von Temp. u. Druck abhängigen Konz. des entstehenden H_2 , oberhalb welcher der Vorgang zum Stillstand kommt, bezw. rückläufig wird, nicht überschreitet. — Bei Atmosphärendruck darf die Konz. das H_2 z. B. bei $360^\circ 1,7\%$, bei $445^\circ 3,4\%$ u. bei $508^\circ 8\%$ nicht übersteigen. (D. R. P. 398209 Kl. 18c vom 25/1. 1924, ausg. 2/7. 1924.) KÜHLING.

Robert Wickersham Stimson, Köln a. Rh., *Ferrochrom*. Fe u. Cr enthaltende Erze werden mit $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{5}$ ihrer Menge an Si bezw. dem kohlenstoffarmen Silicid eines Leichtmetalls, vorzugsweise Calcium- oder Magnesiumsilicid gemischt, die Mischung im elektr. Ofen auf oberhalb 1200° liegende Temp. erhitzt, das fl. Erzeugnis von der Schlacke getrennt u. in einer mit einem Futter aus Chromerz ausgekleideten Bessemerbirne kurze Zeit mit überhitztem Wasserdampf verblasen. Es entsteht zunächst ein kohlenstoffarmes aber verhältnismäßig siliciumreiches Erzeugnis, das beim Verblasen vom größten Teil des Si befreit wird. (Schwz. P. 103696 vom 22/5. 1922, ausg. 1/3. 1924.) KÜHLING.

Electro Metallurgical Company, New York, *Beseitigung des Kaltbruchs in Eisen und Stahl*. (D. R. P. 397330 Kl. 18b vom 6/6. 1923, ausg. 24/6. 1924. — C. 1924. II. 543.) KÜHLING.

Erik Liebreich, Berlin-Halensee, *Elektrolytische Abscheidung von metallischem Chrom*. (D. R. P. 398054 Kl. 48a vom 9/3. 1920, ausg. 1/7. 1924. — C. 1923. II. 399; 1921. IV. 101.) KÜHLING.

Fried. Krupp Aktiengesellschaft, Essen, Ruhr, *Elektrolytische Abscheidung von reinem Chrom in dicken Schichten*. Der Elektrolyt muß CrO_3 , Cr_2O_3 u. eine fremde Säure, z. B. H_2SO_4 , in solchem Verhältnis enthalten, daß die Menge des CrO_3 mehr als das Doppelte der Menge des Cr_2O_3 beträgt u. mehr Cr_2O_3 vorhanden ist, als zur Neutralisation der fremden Säure erforderlich ist. Außerdem müssen die an der Kathode gebildeten niederen Chromoxyde stetig anodisch zu CrO_3 aufoxydiert werden, was z. B. dadurch gelingt, daß man die Fläche der Kathode nicht größer als die der Anode macht. (Schwz. P. 103928 vom 23/9. 1922, ausg. 17/3. 1924.) KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Reinigen von Tantalmetall*, 1. dad. gek., daß das Tantalmetall im möglichst vollkommenen Vakuum unterhalb seines F. bis zur Erzielung eines genügenden Reinheitsgrades erhitzt wird. — 2. dad. gek., daß als Ausgangsmaterial Tantalpulver verwendet wird, das zu

zusammenhängenden MM. mechan. vereinigt ist. — 3. dad. gek., daß als Ausgangsmaterial ein Gemenge von Pulvern verschiedener Metalle oder nichtmetall. Stoffe verwendet wird, um von Verunreinigungen freie Tantallegerungen oder legierungsähnliche Verbb. zu erhalten. — Ein sehr vollkommenes Vakuum, wie es z. B. die Glühkathodentechnik liefert, ist unerläßliche Bedingung. (D. R. P. 397641 Kl. 40a vom 17/10. 1922, ausg. 1/7. 1924.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walther Schmidt**, Bitterfeld), *Herstellung von Magnesium-Siliciumlegierungen* mit bis zu 15% Siliciumgehalt, 1. dad. gek., daß das Si in Form von Ferrosilicium mit dem metall. Mg in Rk. gebracht wird, u. daß auf dem Wege über die B. einer an Si hochprozentigen Vor- u. Zwischenlegierung von Ferrosiliciummagnesium durch Verwendung entsprechender Mengen Mg unter Abscheidung des Fe die Silicium-Magnesiumlegierungen von gewünschtem Gehalt an Si gewonnen werden. — 2. dad. gek., daß zur Verschlackung des abgeschiedenen Fe die Legierungsbl. in Ggw. geeigneter Salze vorgenommen wird. — Die Verdrängung des Fe erfolgt um so leichter, je höher der Siliciumgehalt des Ferrosiliciums ist. (D. R. P. 397346 Kl. 40b vom 18/11. 1922, ausg. 20/6. 1924.) KÜHLING.

Alexander Classen, Aachen, *Erzeugung glänzender Metallüberzüge auf Metallen* auf galvan. Wege. Dem Elektrolyten werden Kolloide zugesetzt, welche die B. von H₂ an der Kathode verhindern. Solche Stoffe werden erhalten durch Behandeln von Gelatine, Gummi, Eiweiß, Stärke u. dgl. mit H₂O₂ oder Persulfaten oder Percarbonaten, Percarbonaten, Überschwefelsäure, Sulfomonopersäure u. dgl. unter Bedingungen, unter denen die letzteren H₂O₂ abgeben. Es werden Überzüge von außergewöhnlich hohem Glanz u. Dichte erhalten. (Oe. P. 96681 vom 6/11. 1922, ausg. 25/4. 1924. Zus. zu Oe. P. 92345.) KÜHLING.

Siegfried Junghans, Villingen, *Plattieren von Metallen*. Das zu plattierende Metall wird unter Bedingungen der Einw. des geschmolzenen zweiten Metalls, mit dem das erste plattiert werden soll, ausgesetzt, daß das fl. Metall das erste auf Schweißtemp. erhitzt, u. daß es zugleich unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft mit großem Druck auf das erste Metall gepreßt wird. Z. B. wird aus Eisenband ein Ring hergestellt, dieser in eine dicht schließende Trommel eingesetzt, letztere in schnelle Umdrehung versetzt u. fl. Messing eingegossen. (Schwz. P. 103893 vom 19/4. 1923, ausg. 1/3. 1924. D. Prior. 23/9. 1922.) KÜHLING.

Richard L. B. Rathbone und **Cavendish Morton**, London, *Lötstreifen* mit einer die Lötfl. aufnehmenden Längsnut, dad. gek., daß Lötfl. u. Flußmittel in mehreren Seitenflächen untergebracht sind. — Dem Lötstreifen kann leicht die richtige Länge gegeben, u. er kann bequem gebogen werden. (D. B. P. 396759 Kl. 49f vom 5/10. 1920, ausg. 26/6. 1924.) KÜHLING.

Giuseppe Enrico Scala, Lausanne, *Lötmittel für Aluminium*. Etwa 35 Teile Zn werden geschmolzen, der Schmelze etwa 60 Teile Sn u. etwa 5 Teile Ni zugefügt, bis zum völligen Schmelzen erhitzt u. die M. in Formen gegossen. (Schwz. P. 103474 vom 13/4. 1923, ausg. 16/2. 1924.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: **Gustav Wietzel** und **Karl Winkler**), Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Methan*, aus Wassergas u. ähnlichen Gasgemischen durch teilweise katalyt. Umsetzung des CO mittels Wasserdampfes u. nachfolgendes Überleiten des entstandenen Gasgemisches über Katalysatoren, insbesondere Ni, 1. dad. gek., daß zwischen den katalyt. Prozessen eine Entfernung von H₂S vorgenommen wird. — 2. dad. gek., daß die katalyt. Umsetzung von CO₂ mit Wasserdampf bei höherer Temp. als üblich vorgenommen wird. — Die im Ausgangsgas enthaltenen, kaum völlig zu entfernenden organ.

S-Verbb. werden bei der ersten katalyt. Umsetzung des CO mit Wasserdampf, die zweckmäßig bei 700—800° erfolgt, völlig oder größtenteils in H₂S umgewandelt, der dann leicht entfernt werden kann. Die katalyt. Wirkungsdauer des Ni wird so wesentlich verlängert. (D. R. P. 396115 Kl. 26a vom 24/3. 1923, ausg. 3/6. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

The Barrett Company, New Jersey, übert. von **Augustus E. Craver**, Cliffside, New Jersey, V. St. A., *Bernsteinsäure*. Salze der Malein- oder Fumarsäure werden mit H₂ in Ggw. von Katalysatoren, wie Ni oder ähnlichen Metallen, behandelt u. das entstandene bernsteinsäure Salz durch eine Mineralsäure zerlegt. — Z. B. wird eine wss. Lsg. von maleinsaurem Na in einem geschlossenen Gefäß in Ggw. eines auf Asbest niedergeschlagenen Ni-Katalysators bei gewöhnlicher Temp. so lange mit H₂ behandelt bis in einer Probe kein maleinsaures Na mehr nachweisbar ist. Die filtrierte Na-Succinatlsg. wird im Vakuum konz., hierauf auf 80° erhitzt u. allmählich mit 37%ig. HCl versetzt. Aus der auf 0° abgekühlten Lsg. scheidet sich dann die *Bernsteinsäure* ab, die abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen u. getrocknet wird. Das Verf. liefert nahezu quantitative Ausbeuten. (A. P. 1491465 vom 20/1. 1922, ausg. 22/4. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

U. S. Industrial Alcohol Co., West Virginia, übert. von **John A. Steffens**, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Verfahren zur Umesterung*. Alkylester aliphat. Carbonsäuren werden mit Alkoholen, denen ein höherer Alkylrest als der an die Carbonsäure gebundene zugrunde liegt, in Ggw. von Katalysatoren behandelt u. der aus dem ursprünglichen Ester verdrängte niedriger molekulare Alkohol durch Dest. aus dem Reaktionsgemisch entfernt. — Man läßt z. B. auf Essigsäureäthylester Amylalkohol u. konz. H₂SO₄ einwirken u. trennt den entstandenen *Essigsäureamylester* vom A. durch Dest. — An Stelle des CH₃CO₂C₂H₅ lassen sich andere Ester, wie die Äthylester der *Propionsäure*, *Buttersäure*, *Valeriansäure*, *Oxalsäure*, *Weinsäure*, Propylester der CH₃CO₂H u. der anderen erwähnten Säuren, an Stelle des Amylalkohols, *Prpylalkohol*, *Butylalkohol*, *Glycerin* oder *Glykol* verwenden. Die H₂SO₄ kann man durch andere Katalysatoren, wie HCl, Na-Alkoholat, NaOH, Ba(OH)₂ u. bei Verwendung von wasserfreien Estern, auch durch metall. Na ersetzen. (A. P. 1433308 vom 5/4. 1921, ausg. 24/10. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

U. S. Industrial Alcohol Co., West Virginia, übert. von: **Lloyd M. Burghart**, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Verfahren zur Umesterung*. Alkylester aliphat. Carbonsäuren werden mit einem anderen höheren Alkohol in Ggw. von Katalysatoren behandelt u. der aus dem ursprünglichen Ester verdrängte niedriger molekulare Alkohol durch Dest. aus dem Reaktionsgemisch entfernt. — Man läßt z. B. auf Essigsäuremethylester Amylalkohol u. konz. H₂SO₄ einwirken u. trennt den entstandenen *Essigsäureamylester* von CH₃OH durch Dest. — In analoger Weise erhält man aus HCO₂CH₃ u. Amylalkohol den *Ameisensäureamylester* neben CH₃OH, — u. aus CH₃CO₂CH₃ u. Butylalkohol den *Essigsäurebutylester* neben CH₃OH. An Stelle der H₂SO₄ lassen sich andere Katalysatoren, wie HCl, Na-Alkoholat, NaOH, Ba(OH)₂ u. bei Verwendung von wasserfreien Estern, auch metall. Na, verwenden. (A. P. 1491076 vom 5/4. 1921, ausg. 22/4. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Walter Glaeser, Brooklyn, New York, V. St. A., *Herstellung von Natriuncitrat*. Ca-Citrat wird in wss. Lsg. in Ggw. geringer Mengen verd. NH₃ mit dem Na-Salz einer anderen Säure, die mit Ca(OH)₂ unl. Salze bildet, bei Temp. unterhalb 30° behandelt. — Z. B. wird das durch Neutralisation von Zitronen- oder Limonensaft mit Ca(OH)₂ erhaltene Ca-Citrat fein gepulvert, in NH₃-haltigem W. gel. u. unter gutem Rühren bei einer Temp. unterhalb 30° mit der berechneten Menge Na₂CO₃ umgesetzt. Das ausgeschiedene CaCO₃ wird abfiltriert u. die *Na-Citrat* enthaltende Lsg. cingedampft. An Stelle von Na₂CO₃ kann man auch Na₂SO₄, NaHSO₃ oder Na-Phosphat verwenden. Bei dem Verf. wird die bisher erforderliche umständliche

Herst. von freier Citronensäure vermieden. (A. P. 1491390 vom 9/2. 1920, ausg. 22/4. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Elektrizitätswerk Lonza [Gampel und Basel], Basel (Schweiz), *Herstellung von Harnstoff* durch Einw. von Mineralsäuren auf Cyanamidlg., dad. gek., daß man die Cyanamidlg. allmählich in die Säure einträgt. — Die B. von Dicyandiamid wird so sehr viel geringer, als wenn man, wie bisher üblich, die Mineralsäure in die CN·NH₂-Lsg. fließen läßt. Die Verhältnisse an der Stelle der beiden zusammenfließenden Fl. u. im ganzen Reaktionsraum liegen dann bzgl. Säure- u. CN·NH₂-Konz., Temp. u. Geschwindigkeit der B. von Harnstoff u. Dicyandiamid so, daß man unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen nur $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{15}$ der bei dem bekannten Verf. entstehenden Dicyandiamidmenge erhält. (Schwz. P. 103886 vom 3/3. 1923, ausg. 1/4. 1924. D. Prior. 20/4. 1922. F. P. 565146 vom 16/4. 1923, ausg. 19/1. 1924. D. Prior. 20/4. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Norman W. Krase, Clarendon, Virginia, V. St. A., *Harnstoff aus Ammoniak und Kohlendioxyd*. Etwa 10% W. enthaltendes NH₂·CO₂·NH₂ wird in geschlossenem Gefäß ca. 4 Stdn. auf 140—165° erhitzt. Die Ausbeute an *Harnstoff* beträgt ca. 40% des ursprünglich zur Herst. des NH₂CO₂·NH₂ verwendeten NH₃. Der Wassergehalt des Ansatzes darf 10% des NH₂CO₂·NH₂ in der Regel nicht übersteigen. (A. P. 1429953 vom 3/3. 1921, ausg. 26/9. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Charles B. Chatfield, Orange, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von mono- und dialkylierten aromatischen Aminen*. Primäre arom. Amine werden mit Alkylhalogeniden mit oder ohne Zusatz von halogenwasserstoffsäurebindenden Mitteln behandelt. — Man leitet z. B. sd. C₆H₅Br in ein Gemisch aus Anilin u. wss. NaOH, das auf ca. 85° erhitzt ist. Das gebildete Öl enthält 85% *Diäthylanilin* u. 15% *Monoäthylanilin*. — Analog erfolgt die Herst. von *Mono-* u. *Dimethylanilin* aus C₆H₅NH₂ u. CH₃J, — von *Mono-* u. *Dimethyltoluidin* aus Toluidin u. CH₃J, — von *Mono-* u. *Diäthyläthylidin* aus Nylidin u. C₂H₅Cl. An Stelle von NaOH kann man Na₂CO₃ als säurebindendes Mittel verwenden. Will man in der Hauptsache Monoalkylderiv. gewinnen, so kann das wss. NaOH fortbleiben, jedoch muß alsdann das Amin in einem nicht hydrolysierenden Lösungsm. gel. sein. (A. P. 1429714 vom 5/3. 1919, ausg. 19/9. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Louis Benda**, Mainkur, und **Werner Schmidt**, Fechenheim b. Frankfurt a. M.), *Darstellung von p-dialkylaminoaryolphosphinigen Säuren*, darin bestehend, daß man PCl₃ mit den betreffenden tertiären Basen, zweckmäßig mit einem Überschuß der letzteren, erhitzt u. die so entstehenden p-Dialkylaminoaryolphosphorchlorüre in üblicher Weise in die Säuren oder deren Salze überführt. — Die p-dialkylaminoaryolphosphinigen Säuren entstehen so in nahezu theoret. Ausbeuten u. großer Reinheit. In manchen Fällen ist es zur Erleichterung des Rührens zweckmäßig, ein Verdünnungsm., wie Bzl., anzuwenden. Besonders glatt verläuft die Rk. bei m-substituierten Dialkylarylaminen. Die therapeut. wertvolle Eigenschaften besitzenden Verbb. können auch als Ausgangsstoffe für die Herst. anderer pharmazeut. Präparate dienen. Das aus Dimethylanilin u. PCl₃ bei 100° u. Eingießen in k. NaOH erhaltliche *1-dimethylaminobenzol-4-phosphinigsäure Na*, C₆H₄(N[CH₃])₂¹(P[OH]ONa)⁴, aus A. Nadeln, mit 2 Mol. Krystallwasser, leicht auswitternd, ist in A. u. k. W. sl., unl in Ä., Ig., Chf. u. Bzl.; *Cu-Salz*, schwach grünliches Pulver, in h. W. schwerer l. als in k. W.; *Pb-Salz*, wl. in W. u. A.; *Ca-Salz*, in W. ll., in A. swl. Krystallpulver. — Aus Dimethyl-m-toluidin, PCl₃ u. NaOH entsteht das *1-dimethylamino-3-methylbenzol-4-phosphinigsäure Na*, C₆H₃(N[CH₃])₂¹·(CH₃)³·(P[OH]ONa)⁴, borsäureartige Schuppen, Nadeln oder dicke Prismen aus A., 3 Mol. H₂O enthaltend u. leicht auswitternd, ll. in k. W. u. h. A.; *K-Salz*, an der Luft zerfließlich; *Cu-Salz*, schwach grün-gelbes, Fe^{III}-Salz, schwach bräunlichgelbes Pulver, beide wl. in W. u. in organ.

Lösungsm.: *Ca-Salz*, ll. in W., zl. in A. u. Essigester, krystallisiert aus diesen in Nadelchen. — *1-diäthylamino-3-methylbenzol-4-phosphinigsäures Na*, $C_8H_5(N[C_2H_5]_2)^1 \cdot (CH_3)_3 \cdot [P(OH)ONa]^1$, aus A. Prismen mit 3 Mol. H_2O , verwittert leicht, sl. in k. W. u. h. A., unl. in Ä., Bzl. u. Naphtha; *Cu-Salz*, schwach grünlichgelbes, in W. unl., in A. wl. Pulver; *Ca-Salz*, aus A. oder Essigester Nadelchen, ll. in W. Analog erhält man die *3-Chlor-1-dimethylaminobenzol-*, die *3-Methoxy-1-dimethylaminobenzol-* u. die *s. 1,3-tetramethyldiaminobenzol-4-phosphinige Säure*. (D. R. P. 397 813 Kl. 12 q vom 25/5. 1922, ausg. 1/7. 1924. E. P. 214 836 vom 3/5. 1923, ausg. 22/5. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Otto Margulies, Wien, Österreich, *Organische Arsenverbindungen*. Aliph.-aromat. oder rein aromat. Aldehyde oder Ketone mit einer oder mehreren NH_2 -Gruppen im aromat. Kern werden diazotiert u. die Diazoniumsalze mit Arseniten behandelt. — Die Einführung des Restes der H_2AsO_3 in den aromat. Rest gelingt glatt, ohne gleichzeitige Veränderung der Keto- bzw. Aldehydgruppe. Z. B. wird Nitrooxyacetylaminacetophenon $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot (OH) \cdot (NO_2) \cdot NH \cdot COCH_3$ durch Erhitzen mit verd. HCl zum Nitroxyaminoacetophenon $CH_3CO \cdot C_6H_4(OH) \cdot (NO_2) \cdot (NH_2)$ verseift, dieses in HCl gel. in üblicher Weise mit $NaNO_2$ diazotiert, die Diazolsg. alkal. gemacht u. mit Na_3AsO_3 -Lsg. im Überschuß versetzt. Die vom Nd. getrennte Lsg. wird im Vakuum konz., wobei sich die Nitrooxyacetophenonarsinsäure, $CH_3CO \cdot C_6H_4 \cdot (OH) \cdot (NO_2) \cdot (AsO_3H_2)$, krystallin. abscheidet, aus Eg. Nadeln, F. ca. 200°. — Durch Einw. von Na_3AsO_3 auf p-Diazobenzophenon in alkal. Lsg. erhält man die Benzophenon-p-arsinsäure, $C_6H_5CO \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2$, Krystalle, F. 195—197°, — u. auf p-Diazoacetophenon die Acetophenon-p-arsinsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2$, Nadeln, F. 176°. — Das durch Nitrierung u. nachfolgende Red. von p-Aminobenzophenon erhaltliche Diaminobenzophenon wird in analoger Weise in die Benzophenondiarsinsäure, aus sd. W. Krystalle, F. 236°, übergeführt. — Diazotiert man p-Aminobenzaldehyd u. behandelt die Diazoverb. in alkal. Lsg. mit Na_3AsO_3 , so erfolgt unter starker Entw. von N_2 B. der Benzaldehyd-p-arsinsäure $C_6H_4(CHO)^1 \cdot (AsO_3H_2)^1$, die in Nadeln krystallisiert u. mit $C_6H_5NH \cdot NH_2$ ein Phenylhydrizon liefert. (F. P. 562 460 vom 20/2. 1923, ausg. 12/11. 1923. Oe. Priorr. 4/3. n. 20/12. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Otto Margulies, Wien, *Darstellung von aromatischen Carbonylverbindungen mit dreiwertigem Arsen*, dad. gek., daß aromat. Verbb., die neben dem Arsensäurerest eine oder mehrere Carbonylgruppen in nicht cycl. Bindung enthalten, wie z. B. aromat. Aldehyd- oder Ketonarsinsäuren, mit lediglich die $-AsO_3H_2$ -Gruppen, nicht aber die CO-Gruppen angreifenden Reduktionsmm., z. B. $Na_2S_2O_4$, PCl_3 , H_3PO_3 , H_2SO_3 u. HJ , $NaHSO_3$ oder dergl. behandelt werden. Es lassen sich so die Arsinsäuren entweder zu den entsprechenden Arsenoxyden $R \cdot As \cdot O$ u. diese Oxyde zu den Arsenoverbb. $R \cdot As \cdot As \cdot R$ oder auch die Arsinsäuren unmittelbar zu den entsprechenden Arsenoverbb. reduzieren, ohne daß die CO-Gruppen angegriffen werden. Die dreiwertiges As enthaltenden Verbb. besitzen an sich schon therapeut. wertvolle Eigenschaften u. liefern überdies Derivv. mit stark akt. trypano- u. spirilloiciden Eigenschaften. Z. B. gibt eine alkal. Lsg. von Benzaldehyd-p-arsinsäure mit $Na_2S_2O_4$ u. $MgCl_2$ bei 60° behandelt das 4,4'-Dialdehydoarsenbenzol, färbt sich beim Erhitzen dunkler u. zers. sich von 260° ab. — Aus 1-Oxy-6-nitro-2-butyrophenon-4-arsinsäure $C_6H_4(OH)^1 \cdot (NO_2)^0 \cdot (CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)^2 \cdot (AsO_3H_2)^1$ erhält man in analoger Weise das 4,4'-Dioxy-3,3'-dinitro-5,5'-dibutylarsenbenzol, beim Erhitzen über 100° sich allmählich dunkel färbendes, nicht schm. Pulver. — Acetophenon-p-arsinsäure geht bei der Red. mit $NaHSO_3$ bei 100° in das Acetophenon-p-arsinoxyd $CH_3CO \cdot C_6H_4 \cdot AsO$ über; bildet ein in n. NaOH wl. Na-Salz, das in W. l. ist; aus dieser Lsg. fällt NH_4Cl -Lsg. das Arsenoxyd als weißen vulminösen Nd. wieder aus, der bei ca. 260 bis 265° zu einer gelbbraunen M. zusammenschm. — Reduziert man Oxyacetophenonarsinsäure $CH_3CO \cdot C_6H_4 \cdot (OH) \cdot (AsO_3H_2)$ in alkal. Lsg. mit $Na_2S_2O_4$ u. $MgCl_2$, so

erhält man das *Dioxydiacetylarsenobenzol*, gelbes Pulver. — *Arsenoacetophenon* $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{As}:\text{As}\cdot\text{As}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COH}_2$, gelbes Pulver, wird analog aus Acetophenon-p-arsinsäure gewonnen. — Reduziert man die 4-Oxy-3-nitro-5-acetylbenzol-1-arsinsäure $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^4\cdot(\text{NO}_2)^3\cdot(\text{COCH}_3)^5\cdot(\text{AsO}_3\text{H}_2)^1$ mit HJ u. SO_2 in der Kälte, so gelte es in das 4-Oxy-3-nitro-5-acetylbenzol-1-arsinoxyd, schm. aus NaOH umgel. u. mit NH_4Cl -Lsg. gefällt bei ca. 230—235° zu einer braunschwarzen M. zusammen, über. (Oe. P. 96688 vom 18/3. 1921, ausg. 25/4. 1924. Dän. P. 31937 vom 15/3. 1922, ausg. 9/7. 1923. Oe. Prior. 18/3. 1921. Schwz. PP. 103553 vom 3/3. 1922, ausg. 16/2. 1924. Oe. Prior. 18/3. 1921, 104479 [Zus.-Pat.] vom 3/3. 1922, ausg. 1/5. 1924. Oe. Prior. 18/3. 1921 u. 104947 [Zus.-Pat.] vom 3/3. 1922, ausg. 16/5. 1924. Oe. Prior. 18/3. 1921. E. P. 199091 vom 10/3. 1922, ausg. 12/7. 1923. F. P. 553300 vom 15/3. 1922, ausg. 19/5. 1923. Oe. Prior. 18/3. 1921.) SCHOTTLÄNDER.

Otto Margulies, Wien, *Darstellung von Derivaten organischer Arsenverbindungen*, dad. gek., daß man auf gemischt aliph.-aromat. As-Verbb., welche eine oder mehrere CO-Gruppen in nicht cycl. Bindung enthalten, $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$ und dessen Deriv., auch solche, welche die $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$ -Gruppe ein- oder mehrmals im Mol. enthalten, in der üblichen Weise einwirken läßt. — Geeignete aliph.-aromat. Verbb. sind z. B. die Benzaldehyd-p-arsinsäure, Acetophenon-p-arsinsäure, Phenylpropenylketon-p-arsinsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsO}_3\text{H}_2)^1\cdot(\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2)$, die p-Arsinsäuren des Methylbenzylketons, des Benzalacetons, des Methylbenzylidketons, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, geeignete Hydrazinderiv., z. B. das Monomethylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, a. Methylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}_2$, Carbohydrazid, $\text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, oder Diaminoguanidin, $\text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}:(\text{NH})\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$. Den meist gut krystallisierenden Kondensationsprodd. kommen stark trypano- u. spirilloicide Wrkkg. zu; sie finden therapeut. Verwendung. Folgende Beispiele sind angegeben: *Hydrazon der Acetophenon-p-arsinsäure* aus der Säure u. $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$, fast farblose Krystalle, die beim Erhitzen erst von 340° ab gelinde Dunkelfärbung, ohne zu schmelzen, zeigen. — *Phenylhydrazon der Acetophenon-p-arsinsäure* aus der Säure u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, aus Eg. hellgelbe Tafeln, F. gegen 225° unter Zers. — *p-Nitrophenylhydrazon der 4-Oxy-3-propionylbenzol-1-arsinsäure* aus p-Nitrophenylhydrazin u. der Säure $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^4\cdot(\text{COCH}_2\cdot\text{CH}_2)^3\cdot(\text{AsO}_3\text{H}_2)^1$, aus $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ gelbe Nadelchen, F. gegen 235° unter Zers. — Das *Semicarbazon der 5-Nitro-4-oxy-3-acetylbenzol-1-arsinsäure*, begimmt sich von 240° ab stark braun zu färben, entsteht durch Einw. von $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ auf die 5-Nitro-4-oxy-3-acetylbenzol-1-arsinsäure, $\text{C}_6\text{H}_2\cdot(\text{OH})^4\cdot(\text{NO}_2)^5\cdot(\text{COCH}_3)^3\cdot(\text{AsO}[\text{OH}])^1$, in schwach sodaalkal. Lsg. — *Aminobiuret-kondensationsprod. der Acetophenon-p-arsinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{C}[\text{CH}_3]:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)^4\cdot(\text{AsO}_3\text{H}_2)^1$, aus der Säure u. Aminobiuret, krystallisiert aus 20%ig. $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ in spitz zulaufenden, bei 360° noch nicht schm., sich braungelb färbenden Tafeln. — *Aminoguanidinderiv. der Acetophenon-p-arsinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{C}[\text{OH}_2]:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}:[\text{NH}]\cdot\text{NH}_2)^4\cdot(\text{AsO}_3\text{H}_2)^1$, aus Aminoguanidinnitrat u. der Säure in Na_2CO_3 -Lsg. unter Erwärmen, Krystalle, F. 300° unter teilweiser Zers., in k. verd. Säuren l. — *Semicarbazon der Benzalacetone-p-arsinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}[\text{CH}_3]:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)^4\cdot(\text{AsO}_3\text{H}_2)^1$, aus der Säure u. Semicarbazidchlorhydrat in wss. Lsg. in der Wärme, stark gelb gefärbte, derbe Nadeln, die im Capillarrohr erhitzt von 330° ab unter Braunfärbung schwinden. — *Diäthylhydrazon der Benzaldehyd-p-arsinsäure* aus der Säure u. a. Diäthylhydrazin, aus wss. A. Krystalle, F. 140° unter gelinder Zers., in verd. HCl l. — *Methylphenylhydrazon der Benzaldehyd-p-arsinsäure* aus der Säure u. a. Methylphenylhydrazin in Eg.-Lsg. bei 100°, aus wss. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ gelbe Nadeln, F. 295° unter starker Zers. — *Semicarbazon des 3,3'-Dioxy-4,4'-diacetylarsenobenzols* aus der Arsenobenzolverb., $(\text{OH})^3\cdot(\text{COCH}_3)^4\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{As}:\text{As}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot(\text{COCH}_3)^4\cdot(\text{OH})^3$, u. Semicarbazidchlorhydrat in alkal. Lsg.; gelbes, amorphes, in NaOH trocken l. Pulver. — *Carbohydrazidderiv. der Acetophenon-p-arsinsäure*, aus den Komponenten in alkal.

Lsg. in der Kälte; bis 360° erhitzt noch nicht schm. Krystalle, zeigt die bekannte Mg-Rk. der Arsinsäuren in konz. ammoniakal. Lsg. schon in der Kälte. — *Malonylhydrazid der Acetophenon-p-arsinsäure* aus den Komponenten bei kurzem Erwärmen in alkal. Lsg. auf 100°, bei 360° noch nicht schm. — *Oxalylhydrazid der Acetophenon-p-arsinsäure*, in analoger Weise wie das Malonylderiv. gewonnen, schm., bis 360° erhitzt, nicht. — *Semicarbazon der Acetophenon-p-arsinsäure*, aus wss. CH₃OH Krystalle. — *Semicarbazon des Acetophenon-p-arsinoxyds*, C₆H₄·(C[CH₃]:N·NH·CO·NH₂)¹·(AsO)¹, krystallin. M. — *Semicarbazon des 4,4'-Diacetylarzenobenzols*, C₆H₄·(C[CH₃]:N·NH·CO·NH₂)⁴·As:As·C₆H₄·(C[CH₃]:N·NH·CO·NH₂)⁴, durch Einw. von Semicarbazidchlorhydrat auf eine wss. Suspension der Arsenverb. unter Luftausschluß. — *Semicarbazon der 3-Oxy-4-acetylbenzol-1-arsinsäure*, aus h. W. Krystalle. — *Semicarbazon des 3-Oxy-4-acetylbenzol-1-arsinoxyds*, in Alkalien l., NH₄Cl fällt aus der alkal. Lsg. die freie Oxyverb. (Oe. P. 96689 vom 18/3. 1921, ausg. 25/4. 1924. Schwz. P. 103775 vom 3/3. 1922, ausg. 1/3. 1924. Oe. Prior. 18/3. 1921 u. Schwz. PP. 104480, 104481, 104482, 104483, 104484 [Zus.-Pat.] vom 3/3. 1922, ausg. 1/5. 1924. Oe. Prior. 18/3. 1921. Dän. P. 31999 vom 15/3. 1922, ausg. 23/7. 1923. Oe. Prior. 18/3. 1921. E. P. 199092 vom 10/3. 1922, ausg. 12/7. 1923. E. P. 553301 vom 15/3. 1922, ausg. 22/5. 1923. Oe. Prior. 18/3. 1921.)

SCHOTTLÄNDER.

Otto Margulies, Wien, *Herstellung von Arsenoxyden und Arsenverbindungen der aromatischen Reihe*, dad. gek., daß man Kondensationsprodd. von eine oder mehrere CO-Gruppen in nicht cycl. Bindung enthaltenden Arsinsäuren mit NH₂·NH₂ oder dessen Derivv. nach bekannten Methoden zu den entsprechenden Arsenoxyden oder Arsenobenzolen, oder die entsprechenden Kondensationsprodd. von Arsenoxyden der bezeichneten Art zu Arsenobenzolen reduziert, wobei im Mol. einen oder mehrere an nicht cycl. gebundenen C haftende Hydrazinreste enthaltende Arsenoxyde oder Arsenobenzole erhalten werden. — Als Reduktionsmm. eignen sich z. B. Na₂S₂O₄, PCl₃, H₃PO₃, SO₂ + H₂, NaHSO₃. Folgende Beispiele sind angegeben: *Benzaldehyd-p-arsinsäuresemicarbazon* gibt bei der Red. mit Na₂S₂O₄ u. MgCl₂ in alkal. Lsg. das entsprechende, stark gelb gefärbte *Semicarbazon des 4,4'-Dialdehydarsenobenzols*. — Das Semicarbazon der Acetophenon-p-arsinsäure wird in CH₃CO₂C₆H₅-Suspension mit PCl₃ bezw. mit wss. NaHSO₃-Lsg. zum *Semicarbazon des 4-Acetylbenzol-1-arsinoxyds* reduziert. — Das Malonylhydrazon der Acetophenon-p-arsinsäure, C₆H₄·(AsO₂H₂)¹·(C[CH₃]:N·NH·CO·CH₂·CO·NH·NH₂)¹, geht bei der Red. mit Na₂S₂O₄ in alkal. Lsg. in das gelbe *Malonylhydrazon des 4,4'-Diacetylarzenobenzols* über, das bei 330° beginnt sich dunkler zu färben, jedoch nicht schm. — Reduziert man das Semicarbazon des 4-Acetyl-2-oxybenzol-1-arsinoxyds in CH₃OH gel. mit SnCl₂ u. HCl, so erhält man das gelb gefärbte, sich gegen 220° zers. *Semicarbazon des 4,4'-Diacetyl-2,2'-dioxyarsenobenzols*. — Das *Phenylhydrazon der 4-Oxy-3-acetyl-5-nitrobenzol-1-arsinsäure* zers. sich bei 225°, gibt bei der Red. mit H₂ u. SO₂ das *Phenylhydrazon des 4-Oxy-3-acetyl-5-nitrobenzol-1-arsinoxyds*, hellgelbbraunes, amorphes, sich gegen 260—270° unter Dunkelfärbung u. starker Verpuffung zers. Pulver. — Reduziert man ein Gemisch von äquivalenten Mengen der *Semicarbazone von Acetophenon-p-arsinsäure* u. *m-Oxyacetophenon-p-arsinsäure* mit Na₂S₂O₄ in alkal. Lsg. oder mit H₃PO₃, H₃PO₂, SnCl₂ oder Sn u. Säuren, so erhält man eine *a. gebaute Arsenobenzolverb.* der Zus. C₆H₄(C[CH₃]:N·NH·CO·NH₂)⁴·As:As·C₆H₃(OH)²·(C[CH₃]:N·NH·CO·NH₂)⁴, gelbes, sich leicht oxydierendes Pulver mit stark akt. biolog. Eigenschaften. (Oe. P. 96690 vom 18/3. 1921, ausg. 25/4. 1924. Schwz. P. 103980 vom 3/3. 1922, ausg. 17/3. 1924. Oe. Prior. 18/3. 1921, Schwz. P.P. 104720, 104721 [Zus.-Pat.] vom 3/3. 1922, ausg. 1/5. 1924. Oe. Prior. 18/3. 1921. Schwz. P. 104946 [Zus.-Pat.] vom 3/3. 1922, ausg. 16/5. 1924. Oe. Prior. 18/3. 1921 u. Schwz. P. 105164 [Zus.-Pat.] vom 3/3. 1922, ausg. 2/6. 1924. Oe. Prior. 18/3.

1921. **Dän. P. 31998** vom 15/3. 1922, ausg. 23/7. 1923. **Oe. Prior. 18/3. 1921. E. P. 199093** vom 10/3. 1922, ausg. 12/7. 1923. **F. P. 553302** vom 15/3. 1922, ausg. 22/5. 1923. **Oe. Prior. 18/3. 1921.)** SCHOTTLÄNDER.

Bestaph Engineering Corporation, übert. von: **Alexander S. Ramage**, Detroit, Michigan, V. St. A., *Verfahren zur Umwandlung von Phenolen in aromatische Kohlenwasserstoffe*. Phenole werden bei einer Temp. von ca. 700° mit H₂ in Ggw. eines FeO-Katalysators behandelt. — Z. B. wird ein Gemisch aus Kresoldampf u. H₂ durch ein mit FeO gefülltes u. auf ca. 706° erhitztes eisernes Rohr geleitet. Das Reaktionsgemisch enthält ca. 8,28% *Bzl.* neben kleinen Mengen leichter KW-stoffe, meist *Naphthenen*, 68,38% *Toluol* u. 13,20% *Phenol*. Die Rk. verläuft mithin im Sinne der Gleichungen:

- a) $C_6H_4(CH_3) \cdot (OH) + H_2 = C_6H_5 \cdot CH_3 + H_2O$;
 b) $C_6H_4(CH_3) \cdot (OH) + 2H_2 = C_6H_6 + CH_4 + H_2O$ u.
 c) $C_6H_4(CH_3) \cdot OH + H_2 = C_6H_5OH + CH_4$.

Unter gleichen Bedingungen erhält man aus einer Phenol, Kresole, Xylenole, Pech u. W. enthaltenden Teerölfraktion 37% eines leichten, hauptsächlich aus *Bzl.* u. *Toluol* bestehenden Destillats, sowie 42,02% *Phenol*. (**A. P. 1430585** vom 24/6. 1918, ausg. 3/10. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Fritz Raschig, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Phenolen*, darin bestehend, daß man Chlorphenol in wss.-alkal. Lsg. mit Fe im offenen oder geschlossenen Kessel erhitzt. — Je höher die Temp. bei der Red. ist, um so schneller erfolgt der Ersatz des Cl-Atoms gegen H. Während die Red. z. B. beim Chlorthymol bei 170° ca. 40 Stdn. dauert, ist sie bei 240° schon nach 5—6 Stdn. beendet. Mit dem Verf. ist ein neuer Weg zur Herst. von solchen Phenolen erschlossen, deren Cl-Verbh. leichter in reiner Form zu erhalten sind als die Phenole selbst, wie z. B. beim m-Kresol. Beispiele sind angegeben für die Herst. von *Thymol* aus 6-Chlor-1-methyl-4-isopropyl-3-oxybenzol in wss. alkal. Lsg. mit Fe-Feile bei 170°, bezw. unter Druck bei 200°, — sowie von *m-Kresol* aus 6-Chlor-1-methyl-3-oxybenzol in wss. NaOH mit Fe-Feile unter Druck bei 200°. (**D. R. P. 396454** Kl. 12q vom 13/2. 1923, ausg. 6/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

The Institute of Industrial Research, Inc., Washington, Columbia, **Willis A. Gibbons** und **James B. L. Orme**, New York, V. St. A., übert. von: **Elias Bie-louss**, 2,4,6-Triamino-1-methylbenzol. Zu dem Ref. nach E. P. 166934; **C. 1921. IV. 1052** ist noch nachzutragen, daß das 2,4,6-Triamino-1-methylbenzol bei längerem Erhitzen seines Trichlorhydrats mit W. oder schneller mit wss. NaOH sämtliche Aminogruppen abspaltet u. in 1-Methyl-2,4,6-trioxybenzol (*Methylphloroglucin*) übergeht. Da dieses in W. sl. mit tief strohgelber Farbe ist, kann man es aus dem Reaktionsgemisch nur durch Extraktion mit Amylalkohol u. nachfolgende Fällung mit Xylol in reinem Zustande gewinnen. (**A. P. 1492094** vom 19/4. 1919, ausg. 29/4. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Swan-Myers Co., Indianapolis, Indiana, übert. von: **Ernest A. Wildman**, Richmond, Indiana, *Herstellung von o-benzoyloxybenzoesaurem Magnesium*. O-Benzylsalicylsäure wird mit MgCO₃ in wss. Medium bis zur Beendigung der CO₂-Entw. erhitzt. — Zur Herst. von *Benzylsalicylsäure* wird Salicylsäuremethylester mit Benzylchlorid u. Na-Alkoholat erhitzt, der Alkohol abdest., das zurückbleibende Öl mit W. zwecks Entfernung des NaCl ausgeschüttelt u. hierauf mit wss. NaOH verseift. Das Na-Salz der Benzylsalicylsäure wird mit H₂SO₄ zerlegt. Die *Benzylsalicyl-säure*, aus CCl₄ oder Aceton Krystalle, F. 75°, ist geruch- u. nahezu geschmacklos, unl. in W., ll. in verd. Alkalien u. den meisten organ. Lösungsmm. Das *Mg-Salz*, weißes krystallin. Pulver, in ca. 34 Teilen W. von 20° l. (durch Zusatz von NH₃ wird die Löslichkeit nicht wesentlich gesteigert), findet therapeut. Verwendung. (**A. P. 1491779** vom 9/6. 1923, ausg. 22/4. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Kalle & Co. Akt.-Ges. (Erfinder: **Wilhelm Neugebauer** und **Maximilian P. Schmidt**), Biebrich a. Rh., *Darstellung von Perylentetracarbonsäure und ihren Derivaten*, dad. gek., daß man die Prodd., die durch Behandlung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid oder dessen Deriv. mit alkal. Mitteln u. gegebenenfalls Oxydation entstehen, oder deren durch Nachbehandlung erhältlichen Deriv. mit starker H₂SO₄ bei höherer Temp. behandelt. — Man erhitzt z. B. den durch Verschmelzen von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid mit KOH nach D. R. P. 276357; C. 1914. II. 417 erhältlichen Farbstoff, das *Perylentetracarbonsäurediimid*, mit konz. H₂SO₄ auf 200°, — oder das durch Kondensation von Perylentetracarbonsäureanhydrid mit p-Chloranilin nach D. R. P. 386057; C. 1924. I. 2546 erhältliche *N,N'-Di-(p-chlorphenyl)-perylentetracarbonsäurediimid* mit H₂SO₄ 66° Bé. auf 210 bis 220°, wobei die bläulichrote Farbe der ursprünglichen Lsg. in violettrot übergeht u. sich gleichzeitig dunkle Nadelchen ausscheiden. Nach Ausgießen auf Eis u. Auswaschen bleibt die *Perylentetracarbonsäure* bzw. deren *Anhydrid* in bräunlichroten Nadelchen zurück. Die Verb. ist in h. Alkali restlos mit bräunlichgelber Farbe u. sehr stark grüner Fluorescenz, in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe u. leuchtend orangeroter Fluorescenz l., wird aus der alkal. Lsg. durch Mineralsäuren als gelbbraune, beim Erhitzen rot werdende M. gefällt. Die Alkalisalze, besonders das Na-Salz, sind wl., das Ca-Salz geht beim trocknen Erhitzen in *Perylen* über. Mit Aminen gibt die Säure *Küpenfarbstoffe*. — Erhitzt man das durch Chlorieren von Perylentetracarbonsäurediimid in rauchender H₂SO₄ unter Druck oder in SO₂H-Cl bei gewöhnlichem Druck erhältliche *Tetrachlorperylentetracarbonsäurediimid* mit H₂SO₄ 66° Bé. auf 230—235°, so geht es in das *Anhydrid* der *Tetrachlorperylentetracarbonsäure*, bräunlichrote, glitzernde Krystallblättchen, über; in Alkalien mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz l. Die Alkalisalze der Säure sind leichter l. als die der nicht substituierten Perylentetracarbonsäure, das gelbe Ca-Salz wl. Beim Ansäuern der alkal. Lsg. scheidet sich die *Säure* in der Kälte zunächst gelblich aus, um dann beim Erhitzen in das orangerote *Anhydrid* überzugehen. Dieses ist in konz. H₂SO₄ zwl. mit roter Farbe u. scharlachroter Fluorescenz, in Nitrobenzol bräunlichrot mit olivenfarbiger Fluorescenz. Zur Aufspaltung der Diimide oder deren N-Deriv. lassen sich auch rauchende H₂SO₄ oder andere Verb. der H₂SO₄ verwenden. — Erhitzt man die Diimide kürzere Zeit auf weniger hohe Temp. (ca. 180—190°) mit konz. H₂SO₄, so lassen sich auch die *Monimide* der *Perylentetracarbonsäure* u. ihrer *Substitutionsprodd.* gewinnen. Z. B. wird das Perylentetracarbonsäurediimid während 1 Stde. mit H₂SO₄ 66° Bé. auf ca. 180° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich ein Gemisch aus dem Anhydrid u. dem Monimid der Perylentetracarbonsäure ab, die durch Überföhrung in die Na-Salze, das Na-Salz der Tetracarbonsäure ist leichter l., getrennt werden können. Das aus der alkal. Lsg. durch Mineralsäuren gefällte *Perylentetracarbonsäuremonimid*, getrocknet bläulichrotes Pulver, in sehr verd. alkal. Lsgg. mit stark roter Farbe l., aus dieser Lsg. durch NaCl ausfällbar, in konz. H₂SO₄ mit bläulichroter Farbe u. stark scharlachroter Fluorescenz l., geht beim Erhitzen mit konz. H₂SO₄ auf höhere Temp. in das *Anhydrid* der *Perylentetracarbonsäure* über. (D. R. P. 394794 Kl. 12o vom 8/9. 1921, ausg. 12/5. 1924. F. P. 567181 vom 8/6. 1923, ausg. 26/2. 1924. Schw. P. 103431 vom 4/6. 1923, ausg. 1/2. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Arthur Lapworth, Manchester, England, *N-Monoalkylderivate aromatischer Amine*. Kondensationsprodd. primärer aromat., in p-Stellung substituierter Amine mit aromat. Aldehyden (Schiffsche Basen), werden in Bzl. mit alkylierenden Mitteln, wie Dialkylsulfaten oder Alkylestern aromat. Sulfosäuren, erhitzt, hierauf HCl u. W. zugegeben u. das Reaktionsprod. mit Dampf dest. — Vermutlich entstehen zunächst quartäre Ammoniumverb., die alsdann unter Abspaltung von Aldehyd in Chlorhydrate der entsprechenden sekundären Amine übergehen, aus

denen die freien Aminoverbb. in üblicher Weise gewonnen werden können. Z. B. wird ein Gemisch aus Benzyliden-p-aminophenol u. Bzl. an Rückflußkühler auf 100° erhitzt, alsdann $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ zugegeben einige Stdn. weiter erhitzt, konz. HCl u. wenig W. hinzugefügt u. mit Wasserdampf dest. $\text{C}_8\text{H}_5\text{CHO}$ u. Bzl. werden übergetrieben, die zurückbleibende Lsg. konz. u. die Salze der Basen mit Na_2CO_3 zerlegt. Das etwa 70—75% *N-Monomethyl-p-aminophenol* u. 25—30% unverändertes p-Aminophenol enthaltende Gemisch wird in HCl-Lsg. mit NaNO_2 behandelt u. die l. Diazoverb. von dem unl. N-Nitrosomethyl-p-aminophenol getrennt u. letzteres mit Sn u. HCl reduziert. — Analog erhält man aus Benzyliden-p-toluidin u. $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ in einer Ausbeute von 60% *N-Monomethyl-p-toluidin*. — Behandelt man in derselben Weise die Benzylidenverb. des 1-Brom-2-aminonaphthalins mit $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$, so erhält man die Chlorhydrate der primären u. sekundären Base nebeneinander, die mit HCl u. NO_2 in die Diazoverb. u. das N-Nitroso-deriv. der sekundären Base übergeführt werden. Das *1-Brom-2-nitrosomethylaminonaphthalin*, aus Petroleum gelbe Krystalle, F. 108—110°. geht bei der Red. mit Sn u. HCl in das *Chlorhydrat des 1-Brom-2-methylaminonaphthalins*, Krystalle, F. 179 bis 181°, l. in HCl, dissoziieren leicht beim Behandeln mit W., über. Die *freie Base* ist ein niedrig schm., bei 15° fl. Stoff. (A. P. 1431470 vom 10/6. 1919, ausg. 10/10. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

Raphael Pocius, Phoenixville, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Phenolen und Naphtholen*. Halogensubstitutionsprodd. oder Sulfosäuren aromat. KW-stoffe werden mit einer größeren als der theoret. für den Ersatz der Halogenatome oder SO_3H -Gruppen gegen die OH-Gruppe erforderlichen Menge Ätzalkali verschmolzen. Man löst hierauf die Schmelze in der genügenden Menge W. Das Alkaliphenolat oder -naphtholat u. das überschüssige Ätzalkali bleiben gel., während die anorgan. Salze, wie Na_2SO_4 oder NaCl ausfallen. Die filtrierte Lsg. wird eingedampft u. erneut zur Umwandlung von Sulfosäuren bezw. Halogenderiv. an Stelle von frischem Alkali verwendet. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis das gesamte freie Ätzalkali verbraucht ist. Das Verf. ermöglicht eine vollständige Ausnutzung des Ätzalkalis u. liefert höhere Ausbeuten an *Phenol*, *Naphthol* u. *Resorcin* als die bisher übliche Alkalischmelze. (A. P. 1430184 vom 17/7. 1920, ausg. 26/9. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Vermont Casein Pty. Ltd., Melbourne, übert. von: **Ernest Foster**, North Brunswick, Victoria, Australien, *Trocknen von Casein*. Feuchtes Rohecasein wird zu Stücken zerkleinert u. diese mit einem h. Luftstrom gegen eine Prallplatte geschleudert, wobei die zurückgehaltene Feuchtigkeit entweicht u. die Caseinstückchen zerfallen. Dieser Vorgang wird einige Male wiederholt, bis das Casein soweit durch die mechan. Einw. zerkleinert ist, daß es durch die Maschen eines Siebes hindurchgeht, welches an den Seiten des Behälters angeordnet ist, in dem die Prallplatte steht. Gegenüber den üblichen Verf. wird eine Verfärbung des Caseins während des Trocknens vermieden. (A. P. 1492165 vom 12/12. 1922, ausg. 29/4. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Ch. Coffignier, *Die Farbenindustrie im Jahre 1923*. Die Arbeiten über Mineralfarben, ihre Herst.-Anwendung u. Analyse werden besprochen. (Rev. chimie ind. 33. 93—96. 121—127.)

SÜVERN.

Felix Fritz, *Farben für Linoleum*. Die zu stellenden Anforderungen sind besprochen. (Farben-Ztg. 29. 1357—58. Berlin.)

SÜVERN.

—, *Über wetterfeste Wasserfarbenanstriche*. Kalkanstrich- oder Caseinfarben werden durch Zusatz von Leinöl, Pflanzenschleimen, Milch oder Leim nicht wetter-

fest. Nur Zusatz guten Portlandzements gibt gute Anstrichmittel. (Farbe u. Lack 1924. 207.)
SÜVERN.

Plauson's (Parent Co.) Ltd., London, und **Hermann Plauson**, Hamburg, *Färbeverfahren*. Man färbt das Gut mit einer kolloidalen Dispersion eines unl. mineral. Pigments in verd. Seifenlsg. u. koaguliert den Farbstoff. Dem Färbebad können Schutzkolloide u. langsam wirkende Koagulationsmittel zugesetzt werden; die Koagulation kann durch Wärme, ultraviolette Strahlen, elektr. Einflüsse oder durch Zusatz von Kolloiden entgegengesetzter Polarität bewirkt werden. Man behandelt z. B. ein Gemisch von Lampenruß u. einer pflanzlichen Kohle unter Zusatz von Sulfitecelluloseablauge oder tintenbildenden Stoffen, gerbsaures Fe, Dividivi, Galläpfel, Blauholzextrakt usw. in der Kolloidmühle. Kurz vor dem Färben versetzt man die kolloidale Dispersion mit einer verd. Alaunlsg.; Baumwolle wird etwa 1 Stde. bei Siedetemp. gefärbt; beim Färben bei gewöhnlicher Temp. muß der Zusatz des Koagulationsmittels erhöht werden. Die gefärbte Baumwolle kann erst mit Gelatine, Agar Agar, Gummi arabicum u. dann mit Tannin, Aldehyden, Alaun nachbehandelt werden. An Stelle der kolloidalen Lsg. von Ruß kann man auch eine kolloidale Lsg. von Ultramarin in Viscosellsg., Antimonsulfid in Alkalisalzen der Protalbin- oder Lysalbinsäure, Zinnober in verd. Ammoniaklsg. usw. verwenden. Man kann nach diesem Verf. pflanzliche, tierische Faser, Kunstseide, Pelze, Federn, Celluloseester, Holz, Papier usw. färben. (E. P. 211178 vom 13/9. 1922, ausg. 13/3. 1924.)
FRANZ.

L. Wöhler, Darmstadt, *Herstellung von Guignetgrün*, 1. dad. gek., daß wasserhaltiges gefälltes Cr(OH)₃ mit kornvergrößernden Beimischungen unter Druck erhitzt wird. — 2. dad. gek., daß als kornvergrößernde Zusätze H₃BO₃, wasserhaltige SiO₂, Salze schwacher Säuren oder Alkalien oder alkal. reagierende Stoffe verwendet werden. — An Stelle von Cr(OH)₃ können auch Stoffe, wie (NH₄)₂Cr₂O₇, verwendet werden, aus denen im Laufe des Verf. Cr(OH)₃ entsteht. (D. R. P. 397 700 Kl. 22f vom 26/7. 1923, ausg. 28/6. 1924.)
KÜHLING.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Sulfamidoarylpyrazolonen und Pyrazolonfarbstoffen*. Man kondensiert Hydrazinderivv. von primären arom. Aminen, die eine SO₂NH₂-Gruppe enthalten, mit Derivv. von β-Ketonsäuren, wie Acetessigester, Oxalessigester. Die erhaltenen 1-Aryl-5-pyrazolone enthalten eine SO₂NH₂-Gruppe im Arylrest. — 1-(3'-Sulfamido)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, aus dem 3-Hydrazino-1-sulfamid u. Acetessigester, gelbliche Krystalle aus viel h. W., verd. Essigsäure, Nitrobenzol usw, F. 199°. — 1-(3'-Sulfamido-6'-methyl)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, aus 3-Hydrazino-4-methylbenzol-1-sulfamid, F. 106—108°. — 1-(3'-Sulfamido-6'-chlor)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, F. 163°. — 1-(4'-Sulfamido)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, F. 244—245°. — 1-(3'-Sulfamido-6'-methyl)-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, aus 3-Hydrazino-4-methylbenzol-1-sulfamid u. Oxalessigester, farblose Krystalle aus h. W., F. 169° unter Schäumen, nach dem Festwerden F. 225° (Zers.), aus Eg. kristallisiert, F. 225°. — 1-(3'-Sulfamido)-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, Krystalle aus W., F. über 250° (Zers.). — 1-(3'-Sulfamido-6'-chlor)-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, Krystalle aus W., F. 170° (Zers.). — 1-(4'-Sulfamido)-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, Krystalle aus h. W., F. 260° (Zers.). Der Monoazofarbstoff aus diazotierter 2-Amino-benzol-1-sulfonsäure u. 1-(3'-Sulfamido)-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure färbt Wolle in sehr lichtechten gleichmäßigen grünlichgelben Tönen. Mit 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure u. 1-(3'-Sulfamido-6'-methyl)-3-methyl-5-pyrazolon entsteht ein Farbstoff, der Wolle in sehr lichtechten gleichmäßigen goldgelben Tönen anfärbt. Mit o-Diazophenolen liefern die Pyrazolone Farbstoffe, die Wolle nach dem Chromieren in orangefarbenen u. roten

Tönen färben. Die o-Oxyazofarbstoffe gehen bei der Einw. von chromierenden Mitteln in Chromverbb. über, die Wolle aus saurem Bade färben. (E. P. 210669 vom 21/4. 1923, ausg. 28/2. 1924. Schwz. PP. 100479 vom 11/11. 1922, 100864 [Zus.-Pat.] vom 11/11. 1922, ausg. 2/1. 1924, 100480, 100865, 100866 vom 14/11. 1922, 100867 [Zus.-Pat.] vom 2/12. 1922.) FRANZ.

Willi Lewcock, Walter Arthur Voss und **The Gas Light and Coke Company**, London, *Herstellung von Schwefelfarbstoffen aus Carbazolindophenolen*. Man erhitzt Carbazolindophenole in alkoh. Lsg. mit hochgeschwefelten Alkalipolysulfiden unter Vermeiden des Siedens, gegebenenfalls unter Druck. Der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe chlorecht violett. (E. P. 211234 vom 18/11. 1922, ausg. 13/3. 1924.) FRANZ.

Wilhelm Eberlein, Deutschland, *Farblacke*. Entfärbend wirkende oder basenaustauschende Aluminiumsilicate, welche gegebenenfalls zwecks Entfernung in W. oder Säuren l. Anteile mit verd. Säure vorbehandelt worden sind, werden mit bas. organ. Farbstoffen u. einer zur Lsg. der Farbstoffe unzureichenden Menge W. gegebenfalls unter Zusatz von Alkali oder Schutzkolloiden erhitzt, wobei sich lackartige Farbstoffe bilden, welche erheblich mehr organ. Farbstoff gebunden enthalten, als der Lösungsfähigkeit des verwendeten W. entspricht. Mitverwendung von Säure erhöht die Menge des gebundenen Farbstoffes. Bei gleichzeitiger oder folgender Behandlung mit sauren oder Beizenfarbstoffen werden auch diese gebunden. Die Erzeugnisse können mit Gerbsäure behandelt oder mit Verdünnungsmitteln gestreckt werden. (F. P. 569514 vom 6/8. 1923, ausg. 14/4. 1924. D. Prior. 6/8. 1922.) KÜHLING.

Wilhelm Immel, Bad Homburg, *Beizmittel zum Lösen bezw. Entfernen von veralteten Farb- und Lackanstrichen, insbesondere auf Holzunterlagen*, gek. durch etwa gleichproz. Zusammenmischung von KOH, H₂O₂ u. Chlorwasser, verd. durch gewöhnliches W., unter Hinzufügung von Spuren von Amylacetat. (D. R. P. 395223 Kl. 22g vom 19/4. 1922, ausg. 16/5. 1924.) MAI.

Gustav Peter Christof Maack, Lüneburg, *Halbarmachen von Teeranstrichen*, insbesondere für Dächer, dad. gek., daß die aufgetragene Teerschicht mit feinem Sand bestreut u. nach B. einer Kruste mit einem Anstrich von in Magermilch angerührtem Kalk versehen wird. (D. R. P. 394707 Kl. 22g vom 28/6. 1922, ausg. 8/5. 1924.) MAI.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

—, *Der Gummi der Sprossentanne (spruce gum) aus Canada als Rohstoff für Terpentinöl und Kolophonium*. Das Ölharz, welches durch Anzapfen der weißen Sprossentanne in Saskatchewan gewonnen wird, enthält neben 4% W. 16% flüchtige Öle. D. 0,870; α_D —7°15'; Esterzahl vor der Acetylierung 2,0, nach der Acetylierung 4,0. Das Öl ähnelt den amerikan. u. französ. Terpentinölen. Unter 160 sd. 58%, die fast aus reinem α -Pinen, bestehen, bis 170° 32%, bis 180° 8% u. über 180° 2%. — Das nach der Entfernung des Öles bleibende Harz ist nach dem Reinigen ein hellbraunes, transparentes, hartes Material. SZ. 134, VZ. 147,5; Erweichungspunkt 68°. Lsgg. in A. trocknen sehr schnell u. liefern einen hellen glänzenden Lack, der dem aus Kolophonium ähnelt. (Bull. Imperial Inst. London 22. 31—33.) K. LINDNER.

—, *Dammarharz („Damar penak“) aus den vereinigten malayischen Staaten*. Das Harz wird aus malayischen Balanocarpusarten gewonnen. In verschiedenen Proben schwanken der Wassergehalt zwischen 0,6 u. 1,2%, die Verunreinigungen zwischen 0,1 u. 2,8%, SZ. 34,6—38,3, VZ. 38,1—47,8. Erweichungspunkte zwischen 70 u. 80°, FF. zwischen 80 u. 95°. Die malayischen Dammarharze ähneln den

indischen. Sie sind in Terpentinöl, Bzn. u. Chlf. ll., in Ä. zl., in A. u. PAe. fast unl. Aufstrieche von Lsgg. aus 1 Teil Harz in 2 Teilen Terpentinöl geben einen harten, farblosen Lack, von gutem Glanz. (Bull. Imperial Inst. Lond. 22. 28—31.) K. LI.

—, *Dammarharz aus Papua*. Es wird das Harz einer Veteriaart, die auf der Südostinsel südöstlich von Papua vorkommt, beschrieben. Zwei verschiedene Proben zeigen etwas voneinander abweichende Ergebnisse. Das transparente Harz ist hellgelb bis dunkelbraun gefärbt u. zuweilen mit einer opaken oxydierten Kruste bedeckt. SZ. 21,4—22,6; VZ. 32,6—40,0; Erweichungspunkt 115—120°; F. 160 bis 170°. Das Harz ist in Terpentinöl, Bzn., Chlf. ll., in A., Ä. u. Petroleum wl. Lacküberzüge aus 1 Teil Harz u. 2 Teilen Terpentinöl sind hart, farblos u. von gutem Glanz. Das Harz hat ähnlichen Charakter wie ein gutes Dammarharz des Handels. (Bull. Imperial Inst. Lond. 22. 26—28.) K. LINDNER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung eines Harzes aus α -Naphthol u. Schwefel*. In analoger Weise wie Phenol, dessen Homologe oder Substitutionsprodd. wird auch α -Naphthol beim Erhitzen mit S, gegebenenfalls in Ggw. geringer Mengen eines bas. Katalysators, in ein S-haltiges harzartiges Kondensationsprod. übergeführt. Mit der Menge des angewandten S steigt der F. u. der Härtegrad u. vermindert sich die Löslichkeit des Harzes in den üblichen Lösungsm. Als Katalysatoren eignen sich anorgan. Hydroxyde, Sulphydrate, Carbonate, Acetate, sowie aromat. Amine, wie Anilin, Toluidin, Naphthylamin oder hochmolekulare Basen, besonders bas. Harze verschiedener Herkunft. Beispiele sind angegeben für die Herst. des Harzes durch Erhitzen von α -Naphthol mit *S-Blüte* auf 235° bezw. mit S u. K-Acetat oder K₂CO₃ oder einem Gemisch aus C₆H₅NH₂ u. KOH auf 180—190°. Das in der Kälte harte, in Ätzalkalien, Aceton, Ä., A. u. Bzl. ll. Prod. wird durch weiteres Erhitzen, mit oder ohne Druck, für sich oder mit mehr S oder mit akt. CH₃-Gruppen enthaltenden Verbbz. wie C₆H₁₁N₃, CH₃-Gruppen enthaltenden Harzen, in den unl., gehärteten Zustand übergeführt. In dünner Schicht ist es hellfarbig u. besitzt starke Klebkraft. Soll das Harz nur als Ausgußmasse, d. h. in geschmolzener Form ohne Lösungsm. Verwendung finden, so setzt man ihm als Füllstoffe größere Mengen von Aminen oder Aminharzen zu. (Schwz. P. 104015 vom 2/12. 1922, ausg. 17/3. 1924. **Zus. zu Schwz. P. 92408**; C. 1922. IV. 1088 [vgl. auch Schwz. PP. 94801, 95186, 95187, 95328, 95329, frühere **Zus.-Patt.**; C. 1923. II. 411].) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Darstellung von Derivaten der harzartigen Kondensationsprodukte aus Phenol und Schwefel*. Die nach dem Verf. der F. P. 537207; C. 1922. IV. 894, des E. P. 186107; C. 1923. II. 256 u. der Schwz. P. P. 92408; C. 1922. IV. 1088, 94801, 95186, 95187, 95328, 95329; C. 1923. II. 411 u. 104015; vorst. Ref. erhältlichen *geschwefelten Harze* aus Phenol, dessen Homologen oder Substitutionsprodd., bezw. aus α -Naphthal, sowie die durch Einw. von S₂O₆ auf Phenole erhältlichen *S-haltigen Harze* werden nach den üblichen Methoden mit acylierenden Mitteln behandelt. Hierbei erfolgt ein Verschluß der freien Phenolhydroxygruppen in den Ausgangsstoffen durch Säurereste unter gleichzeitiger Änderung der Löslichkeitsverhältnisse gegenüber organ. Lösungsm. Reste aliphat. u. aromat. Säuren, wie der CH₃CO₂H, Stearinsäure, C₆H₅CO₂H, p-Toluolsulfosaure, Abietinsäure, sowie der H₃PO₄ eignen sich in gleicher Weise. Beispiele für die Herst. der *Essigsäure-, Benzoesäure-, p-Toluolsulfosaure-, Abietinsäureester* des Phenolschwefelharzes, — des *Essigsäure- u. Benzoesäureesters* des *Kresol-Schwefelharzes*, — des *Essigsäure- u. Benzoesäureesters* des α -Naphthol-Schwefelharzes, — des *Benzoesäureesters* des *Resorcin-Schwefelharzes* u. des *Essigsäureesters* des Harzes aus Phenol u. S₂Cl₂ sind angegeben. Äußerlich unterscheiden sich die Ester nicht von den Ausgangsstoffen,

sie sind ebenfalls von hell- bis braungelber Farbe. Während jedoch die freien geschwefelten Phenolharze in Alkali u. A. ll., in KW-stoffen, wie Bzn., Lg., Cyclohexan, ferner in Chlf. u. Äthylenchlorid unl. sind, lösen sich die Ester in A. u. Alkalien nicht, dagegen sind sie l. in Chlf., Äthylenchlorid, in Gemischen von aliphat. mit halogenierten, bezw. mit hydrierten aromat. KW-stoffen, in einem Gemisch aus Aceton u. A., sowie, unter Mitverwendung von C₆H₅CH₂OH oder Cyclohexanol, in Leinöl. Gegen Witterungseinflüsse, meehan. Einw., elektr. Spannungsunterschiede u. chem. Reagentien sind sie beständig u. eignen sich zur Herst. von Schutz- u. Isolierlacken, Imprägniermitteln, Klebstoffen, besonders für Papier u. Leder. Zur Erhöhung der Elastieität kann man ihnen Triphenylphosphat, Campher, Campherersatzmittel oder auch Naturharze beimischen. In Ggw. gewisser Lösungsmm. lassen sie sich in beliebigen Mengen mit Celluloseestern u. Kautschuk mischen, so daß sie auch als Füllmittel für diese Stoffe, sowie als Härtungsmittel für Kautschuk Verwendung finden können. In Leinol-Benzylalkohol gel. finden sie zur Herst. von Emaillacken Anwendung. Bei der Abscheidung der Ester aus den Reaktionsgemischen ist auf möglichst sorgfältige Entfernung von überschüssiger Säure u. des Alkali sowie der Lösungsmm., wie Pyridin oder Toluol, zu achten. Das Trocknen der Ester erfolgt zweckmäßig bei möglichst niedriger Temp., gegebenenfalls im Vakuum. (F. P. 568840 vom 19/7. 1923, ausg. 2/4. 1924. Schwz. Prior. 1/9. 1922. E. P. 203310 vom 30/7. 1923, ausg. 24/10. 1923. Schwz. Prior. 1/9. 1922. Schwz. P. 103432 vom 1/9. 1922, ausg. 1/2. 1924 u. Schwz. P. P. 104244, 104245, 104246, 104247 [Zus.-Pat.] vom 1/9. 1922, ausg. 1/4. 1924.) SCHO.

Fritz Pollak, Berlin, Darstellung löslicher harzartiger Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd nach D. R. P. 310894, 1. darin bestehend, daß man zwecks Darst. von für die Gewinnung unl., lichtbeständiger, hellfarbiger, plast. MM. besonders geeigneten harzartigen, l. Kondensationsprodd. hier die Kondensation des reinen krystallisierten Phenols mit exotherm reagierenden Trioxymethylen unter Verwendung eines Überschusses des ersteren, zweckmäßig in einem Verhältnis von etwa 3 Mol. Phenol auf 2 Mol. Trioxymethylen (auf CH₂O berechnet) u. unter möglichst vollständiger Entfernung des Reaktionswassers während der Kondensation bewirkt, so daß ein mit W. von weniger als 40° waschbares fl. Harz entsteht, alsdann dieses Harz wiederholt mit W. wäscht u. zwecks Entfernung weiterer Anteile W. u. abgespaltenen Phenols auf Temp. über 105° erhitzt. — 2. darin bestehend, daß man an Stelle des reinen krystallisierten Phenols allein, dieses vermischt mit geringen Mengen von keine bas. Verunreinigungen enthaltenden Kresolen verwendet. — 3. darin bestehend, daß man das exotherm reagierende Trioxymethylen in mehreren Anteilen nacheinander auf das Phenol zur Einw. bringt. — Um für die Herst. durchsichtiger unl. plast. MM. geeignete harzartige Prodd. zu erhalten, muß die Kondensation derart vorgenommen werden, daß das bei der Rk. entstehende W. noch während der Kondensation möglichst entfernt wird, was durch Anwendung einer mit absteigendem Kühlrohr versehenen Blase erzielt wird. Jedoch darf hierbei zwecks Vermeidung von Verlusten größerer Mengen CH₂O das Trioxymethylen nur allmählich in kleinen Mengen zum Phenol gegeben werden. Da reines krystallisiertes Phenol unter diesen Bedingungen nicht genügend reaktionsfähig gegenüber dem Trioxymethylen ist, setzt man ihm vorzuziehend geringe Mengen von bas. Verunreinigungen freies Kresol zu, das sich an der Rk. mitbeteiligt u. als unschädliches neutrales Kondensationsmittel unter gleichzeitiger beträchtlicher Ausbeutesteigerung wirkt. Wesentlich für die Erzielung hellfarbiger Prodd. ist ferner das Auswaschen des züthfl. Anfangskondensationsprod. mit W. von weniger als 40°. Aus Phenol u. Trioxymethylen, bezw. aus Phenol, etwas o-Kresol u. Trioxymethylen erhält man z. B. so ein in der Kälte sirupartiges, hellgelbes, in A., Ä., Aceton u. NaOH ll., beim Erhitzen auf höhere Temp. weitere

Mengen Phenol u. W. abspaltendes Harz. (D. R. P. 388766 Kl. 12q vom 26/9. 1911, ausg. 18/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 310894; C. 1919. II. 428.) SCHOTTLÄNDER.

Fritz Pollak, Berlin, *Schellackartige lösliche Kondensationsprodukte aus Phenolen und polymerisiertem Formaldehyd, sowie deren Überführung in unlösliche plastische Massen.* Zu den Ref. nach D. R. PP. 310894; C. 1919. II. 428 u. 388766; vorst. Ref. ist folgendes nachzutragen: Zur Überführung der l. schellackartigen Kondensationsprodd. aus Phenolen u. Trioxymethylen in unl. plast. MM. wird z. B. das durch Auswaschen mit W. von weniger als 40° vom Phenol befreite u. alsdann über 105° erhitze hellgelbe, sirupartige Harz aus Phenol u. Trioxymethylen mit wss. CH₂O-Lsg. oder Paraformaldehyd im Vakuum bei 30—40° solange erhitzt, bis die Dest. von W. aufhört, alsdann allmählich bis zu 95° weiter erhitzt, wobei wiederum W. abdest. Schließlich wird die M. in Formen gefüllt u. in diesen mehrere Stdn. bei einer Temp. von 96° gehalten, wobei sie hart u. unl. wird. Zwecks vollständiger Härtung kann sie bis zu 130°, gegebenenfalls unter Druck, erhitzt werden. Vor der Härtung ist das Prod. bei 100° fl., in der Kälte etwas klebrig u. zur Not pulverisierbar, riecht in der Wärme stark nach CH₂O, ist in dünner Schicht fast farblos u. läßt sich gießen, wobei man ihm auch andere feste, halb feste oder fl. Stoffe beimischen kann. In geeigneten Lösungsm. gel. kann es zur Herst. wasserdichter Überzüge auf Stoffen verschiedener Art dienen. Das unl. Endprod. ist durchsichtig, farblos oder hellrosa bis gelblich gefärbt, widerstandsfähig gegen Einww. der Atmosphäre, ein guter elektr. Isolator u. riecht nach Phenol. (Oe. P. 96660 vom 3/6. 1912, ausg. 25/4. 1924. D. Priorr. 7/6. u. 6/12. 1911.) SCHOTTL.

Fritz Pollak, Wien (Österreich), *Herstellung unlöslicher und unsmelzbarer Kondensationsprodukte aus Harnstoff, Thioharnstoff oder dessen Derivaten und Formaldehyd.* In den zunächst entstehenden l. Kondensationsprodd. wird der noch vorhandene freie CH₂O vor der weiteren Erhitzung der Anfangskondensationsprodd., zwecks Überführung in den harten u. unl. Zustand, durch Zusatz von CH₂O bindenden bezw. zers. Stoffen unschädlich gemacht. — Die Härtung wird bei einer 80° übersteigenden Temp. bewirkt, u. zwar wird das Erhitzen solange fortgesetzt, bis die M. in einem mit W. nicht mehr quellbaren oder fast unquellbaren Zustand übergeht. — Zur Bindung des CH₂O kommen z. B. Harnstoff selbst, ferner Phenole u. Phenolderiv., als den CH₂O zers. Stoff H₂O₂ in Betracht. Es ist durch das Verf. möglich, die Kondensationsprodd. während der Härtung bedeutend rascher u. höher zu erhitzen, um sie in den unl. Zustand überzuführen. Beim Erhitzen der von überschüssigem CH₂O befreiten Zwischenprodd. auf etwa 100° wird der höchste Grad von Polymerisation u. Abspaltung von W. erreicht. Die fertigen Kondensationsprodd. lassen sich mechan. bearbeiten, z. B. dreheln, ohne daß der hierbei entstehende Staub den Arbeiter belästigt. Das Verf. ist für sämtliche mit oder ohne Zusatz eines Kondensationsm. hergestellte Kondensationsprodd. anwendbar u. führt zu glashellen, farblosen bis schwach getrübbten, gegen W. u. andere Lösungsm., wie A., fast unempfindlichen MM. Beispiele sind angegeben für die Kondensation von Harnstoff mit CH₂O in Ggw. von C₆H₁₂N₄ u. Na-Acetat, sowie von Harnstoff mit CH₂O ohne Katalysator, nachträgliche Bindung des freien CH₂O durch Zugabe von Harnstoff u. Härtung der Anfangskondensationsprodd. bei 100° in Formen. — An Stelle der leimartigen Kondensationsprodd. aus CH₂O u. Harnstoff kann man auch von Dimethylolharnstoff CO(NH·CH₂·OH)₂ ausgehen, diesen mit W. versetzen u. bis zum Sieden erhitzen. Die anfangs wasserhelle Fl. nimmt eine leimartige Beschaffenheit an. Nach Zusatz von Harnstoff wird im Vakuum dest., bis die viscosa M. gerade noch gießbar ist, füllt in Formen u. härtet bei 100°. (Schwz. P. 104339 vom 8/2. 1923, ausg. 16/4. 1924. Oe. Prior. 18/2. 1922. F. P. 562320 vom 17/2. 1923, ausg. 8/11. 1923. Oe. Prior. 18/2. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Fritz Pollak, Wien (Österreich), *Unlösliche Kondensationsprodukte aus Harnstoff oder dessen Derivaten und Formaldehyd*. Die nach den bisherigen Verff. aus Harnstoff oder dessen Derivv. u. CH_2O erhältlichen fl. Zwischenprodd. zeigen, selbst wenn sie in Ggw. bas. Kondensationsmm. gewonnen wurden, saure Rk. Dies verhindert, selbst bei Vermeidung der Ggw. von freiem CH_2O in den Anfangskondensationsprodd., die B. gleichmäßig zusammengesetzter, auf der Drehbank zu bearbeitender, vollständig unl. u. hochelast. Endprodd. Außerdem sind diese bisweilen stark getrübt u. völlig undurchsichtig. — Um die pH in den fl. Zwischenprodd. zu vermindern oder die saure Rk. vollständig zu beseitigen, setzt man ihnen vor der Härtung bas. Stoffe, wie starke oder schwache Basen oder bas. reagierende Salze, zu, u. zwecks Gewinnung völlig durchsichtiger Endprodd., einen salzartigen Elektrolyten zu. — Bei Verwendung von bas. Stoffen zur Herabsetzung der pH , die gleichzeitig überschüssigen CH_2O in den Zwischenprodd. zu binden vermögen, wie Harnstoff (vgl. F. P. 562320; vorst. Ref.), werden diese in solchen Mengen zugesetzt, daß gleichzeitig die saure Rk. der Lsgg. verschwindet. Die aufhellende Wrkg. der Elektrolyten wächst im Sinne der Reihen: Fe, Al, K, NH_4 , Cu, Mg, Zn, Ca, Na für dasselbe Anion u. SO_4 , Citrat, Oxalat, CH_3CO_2 , ClO_3 , Cl, CO_2 , NO_2 , Br, CN, CNS, J, Salicylat für das gleiche Kation. Z. B. wirkt KCl nur wenig aufhellend, während NaCl u. CaCl, die Trübungen vollständig beseitigen. Während Sulfate fast gar nicht aufhellen, Chloride stark aufhellend wirken, ist die Wrkg. am ausgesprochensten bei den Salicylaten. Man erhitzt z. B. Harnstoff mit CH_2O u. $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_4$ bis zur B. einer homogenen hellen Fl., gibt zwecks Verhinderung einer zu schnellen Gelatinierung Na-Acetat hinzu, verdampft im Vakuum die größte Menge des W., stellt durch Titrieren die Acidität der Fl. fest u. gibt soviel Harnstoff hinzu, daß sowohl der überschüssige CH_2O gebunden als auch die saure Rk. beseitigt wird. Hierauf dest. man das W. bis zur Gießfähigkeit der M. ab u. setzt während oder unmittelbar nach der Dest. NaCl hinzu. Schließlich wird in Formen gegossen u. bei 60–100° gehärtet. Man erhält eine klare, vollständig durchsichtige M. — Weitere Beispiele betreffen die Kondensation unter Verwendung von Harnstoff-Methylamin, bzw. Harnstoff-Pyridin zur Herabsetzung der pH u. von CaCl_2 , KJ u. Na-Salicylat, bzw. NaCl als Aufhellungsmittel. (F. P. 568985 vom 24/7. 1923, ausg. 4/4. 1924. Oe. Prior. 2/8. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

Hanns John, Prag, *Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Carbamid oder Carbamidderivaten*. Kurzes Ref. nach E. P. 151016 u. A. P. 1355834; C. 1921. II. 192, Schwz. P. 94687; C. 1923. II. 1042 u. Holl. P. 9542; C. 1923. IV. 893. Nachzutragen ist folgendes: Acetylthioharnstoff gibt mit 40%₀ig. CH_2O -Lsg. eine klare bernsteingelbe, klebrige M., die sich durch längeres Erhitzen auf ca. 80° härten läßt, während das Kondensationsprod. aus Benzoylthioharnstoff u. CH_2O sich von dem erstgenannten durch seine Undurchsichtigkeit unterscheidet. Bei dem Verf. muß sich der CH_2O gegenüber Harnstoff u. dessen Derivv. stets in erheblichem Überschuß befinden. Die gehärteten MM. verkohlen bei starkem Erhitzen ohne Entflammung. (D. R. P. 392183 Kl. 12o vom 8/6. 1918, ausg. 17/3. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

E. Kindscher, *Über ein Vorkommen von Kautschuk in mitteldeutschen Braunkohlenlagern*. Braunkohlen aus der Cöthener Gegend sind oft mit haarartigen Gebilden untermischt, die der Bergmann als „Affenhaare“ bezeichnet (Tafel im Original). Die chem. Unters. der von fremden Bestandteilen weitgehend befreiten Gebilde ergab, daß sie aus vulkanisiertem Kautschuk (Weichgummi) bestanden. Aus Braunkohlenlagern des Geiseltales (Merseburg) untersuchte „Affenhaare“ erwiesen sich ebenfalls als vulkanisierter Kautschuk, der seines hohen S-Gehalts wegen als „Hart-

gummi“ anzusprechen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1152—57. Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.) HABERLAND.

Paul Bary, *Neue Ansichten über die chemische Konstitution des Kautschuks*. Die von HARRIES (vgl. HARRIES u. EWERS, Wissensch. Veröffentl. aus dem Siemens-Konzern 1. 87; C. 1921. III. 1358), von BOSWELL (India Rubber Journ. 64. 981; C. 1923. I. 310) u. von KIRCHHOF (Kolloidchem. Beihefte 16. 47; C. 1923. I. 68) aufgestellten Formeln für Kautschuk u. die Gründe, die für die eine oder andere Formel sprechen, werden kurz erörtert. (Rev. gén. des Colloides 2. 170 bis 175.) HABERLAND.

D. F. Twiss, *Brechungsindex von Kautschuk*. Vf. ergänzt die Mitteilung über Brechungsindizes verschiedener Gummiarten, die MALLOCK (S. 85 u. 866) gegeben hat durch die Best. des Brechungsindex von *Kautschuk (Hevea brasiliensis)* zu 1,525 bei 15°, der mit demjenigen von Guttapercha fast übereinstimmt. (Nature 113. 822. Birmingham, Dunlop Rubber Co., Ltd.) HORST.

O. de Vries, *Über Viscosität von Gummi in gewöhnlichem und in angesäuertem Benzol*. Vf. mißt die Viscosität verschiedener Gummiarten in Bzl. u. angesäuertem Bzl., wobei er als Säure Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure u. H₂SO₄ verwendet. Bei all diesen Verss., bei welchen auch die Konz. variiert wurde, ergab sich die Viscosität der Lsgg. in saurem Bzl. durchweg höher als in angesäuertem Bzl. Das empir. Zahlenmaterial ist ausführlich angegeben. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 365—80. Buitenzorg, Zentral Gummistat.) BE.

Otto Nauck und **A. E. Lange**, *Über Veränderungen des Kautschuks im Laufe der Heißvulkanisation*. Durch Extraktion mit Chlf. läßt sich zeigen, daß die Vulkanisationskurve nicht kontinuierlich verläuft, wie dieses VAN ROSSEM Kolloidchem. Beihefte 12. 103; C. 1920. IV. 140) glaubte. Es treten scharf charakterisierte Veränderungen auf, die sich teils nach-, teils nebeneinander abspielen. Bei der Vorvulkanisation tritt zunächst eine kontinuierliche Viskositätszunahme ein, die mit einem plötzlichen Herabsetzen der Löslichkeit des Kautschuks endet. Dann folgen zwei gleichzeitig verlaufende Vorgänge, von denen der eine durch eine Zunahme, der andere durch eine Abnahme der Löslichkeit des Kautschuks charakterisiert ist. Für eine Theorie sind noch weitere Verss. abzuwarten. (Kolloid-Ztschr. 34. 297—304. Hagen.) LIESEGGANG.

A. Tschernjachiwsky, *Ein Verfahren der Regeneration alter Gummwaren*. Die Gegenstände wurden erst dem Frost, dann der Sonne ausgesetzt u. wurden dadurch wieder weich u. elast. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 41. 89—90. Kiew.) SPIEGEL.

Felten & Guilleaume, Carlswerk A.-G., *Extraktionsapparat für Gummianalyse*. Zur Kautschukanalyse ersetzt man am *Extraktionsapp.* (vgl. erweiterte Vorschriften zur Unters. der Gummimischungen bei isolierten Leitungen) das Einhängengefäß mit Heber vorteilhaft mit einem Gefäß mit Boden aus gefrittetem Glas. Papier- oder Leinwandhülsen sind überflüssig. Es eignet sich ein Filter Nr. 3/2—3. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 510—11. Köln-Mühlheim.) JUNG.

Jacob Oltmans, Holland, *Gewinnung von Kautschuk aus Kautschukmilch*. Man vermischt Kautschukmilch, der man Mittel zur Verhütung der Koagulation u. zur Konservierung zusetzen kann, mit KW-Stoffen, wie Bzn., Bzl., Naphthalin, Petroleum, Terpentinöl u. koaguliert dann, z. B. mit Mineralsäuren; setzt man der Kautschukmilch CH₂O zu, so kann man die Mischung mechau. koagulieren. (F. P. 566700 vom 25/5. 1923, ausg. 18/2. 1924.) FRANZ.

Plauson's (Parent Company) Limited, London, und **Hermann Plauson**, Hamburg, *Herstellung von gefärbten Kautschukmassen*. Rohkautschuk wird in schnell-

laufenden Desintegratoren, Kolloidmühle, in W. dispergiert u. mit kolloidalen Farbstoffen gemischt. Die Dispersion des Kautschuks kann gleichzeitig mit der der Farbstoffe erfolgen, hierbei kann der Kautschuk vorher in einem organ. Lösungsm., wie Toluol, Bzl., CS₂, Xylol, CCl₄, Tetrachloräthan usw. gequollen werden. Nach dem Verdampfen des W. wird die Kautschukmasse geformt u. vulkanisiert. Die was. Kautschukdispersion eignet sich besonders zum Tränken von Geweben. (E. P. 210495 vom 26/10. 1922, ausg. 28/2. 1924.) FRANZ.

Theodore Charles Owen und Rowe, White & Company, Limited, Herstellung von gefärbten Kautschukmassen, -platten usw. Man vermischt Kautschukmilch mit Farbstoffen, bringt den koagulierten Kautschuk z. B. in mosaikartige Muster, u. vulkanisiert kalt. (E. P. 211515 vom 19/8. 1922, ausg. 20/3. 1924.) FR.

Robert Russell, Rhodes bei Manchester, Herbert Broomfield, Stockport, Herstellung von Kautschukmassen. Die dem Kautschuk zuzusetzenden Vulkanisierungsmittel, Füll- u. Farbstoffe werden zunächst naß gemahlen; die erhaltene Paste wird dann in einem Mischgefäß mit Kautschukmilch, der ein die Koagulation verhinderndes Mittel, NH₃, zugesetzt sein kann, vermischt. Während des Mischens kann man in das Gefäß NH₃ oder ein anderes in gleicher Weise wirkendes Gas einleiten. Nach dem Mischen gibt man ein Koagulationsmittel, wie Essigsäure oder Alaunlg. zu, trennt von ausgeschiedenem W., walzt u. trocknet, hierauf wird geformt u. vulkanisiert. Der Kautschukmilch kann man vor dem Vermischen mit den Zusatzstoffen Leim, Gelatine usw. zusetzen. (E. P. 212597 vom 16/10. 1922, ausg. 10/4. 1924.) FRANZ.

The New Jersey Zinc Company, V. St. A., Herstellung von Kautschukmassen. Als Zusatzstoffe bei der Herstellung von Kautschukmassen verwendet man ein fein verteiltes ZnO, dessen Teilchengröße kleiner als 0,15 μ ist, u. dessen Säuregehalt nicht höher als 0,05% SO₃ entspricht. Dieses fein verteilte ZnO wirkt vulkanisationsbeschleunigend, erhöht die beschleunigende Wrkg. von Vulkanisationsbeschleunigern, erhöht die Widerstandsfähigkeit des Vulkanisats gegen Abnutzung usw. (F. P. 566484 vom 19/5. 1923, ausg. 15/2. 1924. A. Prior. 27/5. 1922.) FR.

The B. F. Goodrich Company, New York, Herstellung von vulkanisierten Kautschukgegenständen. Man vermischt einen Teil des Kautschuks mit Füllstoffen, ZnO, u. Schwefel u. einen anderen Teil des Kautschuks mit ZnO u. einem Beschleuniger, z. B. Metallalkylxanthogenate, Metalldithiocarbamate; die beiden Mischungen werden dann bei niedriger Temp. miteinander vermischt u. bei niedriger Temp. vulkanisiert. (E. P. 211524 vom 11/9. 1922, ausg. 20/3. 1924.) FRANZ.

Robert Russell, Rhodes bei Manchester, und Herbert Broomfield, Wasserdichtmachen von Geweben, Papier, Holz usw. Man tränkt Gewebe usw. mit Kautschukmilch, der ein die Koagulation verhinderndes Mittel zugesetzt ist, oder man tränkt das Gewebe mit Kautschukmilch in einem geschlossenen Raum, in den NH₃-Gas unter schwachem Druck eingeleitet wird, dann geht man mit dem getränkten Gewebe durch eine verd., am besten erwärmte Lsg. eines Koagulationsmittels, wie Essigsäure, Alaun, quetscht ab u. neutralisiert, dann wird kalt vulkanisiert; will man heiß vulkanisieren, so setzt man der Kautschukmilch Schwefel zu. (E. P. 211188 vom 17/10. 1922, ausg. 9/4. 1924.) FRANZ.

The Naugatuck Chemical Company, übert. von: Harold S. Adams, Naugatuck, Connecticut, V. St. A., Herstellung eines Sulfoalkylsulfids. Zu einem Gemisch von CS₂ u. n-Butylalkohol wird unter Kühlung u. gutem Rühren in kleinen Anteilen gepulvertes NaOH u. die zu dessen Lsg. erforderliche Menge W. gegeben. Nach Zugabe des gesamten NaOH wird das Ganze mit W. verd., die das Na-Salz der n-Butylxanthogensäure, C₄H₉O·OS·SNa, enthaltende Lsg. in einen verbleiten Kessel eingebracht u. durch ein bis nahe zum Boden des Kessels reichendes Glas-

rohr Cl₂ eingeleitet bis das Reaktionsgemisch, lackmussaure Rk. zeigt. Durch Kühlung ist dafür zu sorgen, daß die Temp. anfangs nicht über 40—50° steigt. Hierauf wird die untere wss. Salzlsg. abgelassen u. die obere ölige Schicht, enthaltend das *Sulfo-carboxy-n-butyl-disulfid* (C₄H₉O-CS-S)₂ gründlich in einem hölzernen oder Steingutgefäß mit W. durchwaschen, hierauf mit verd. h. Na₂CO₃-Lsg., bis eine Probe beim Erhitzen mit W. neutral reagiert. Das nochmals mit W. gewaschene Öl, D.²⁰ ca. 1,17—1,18, wird dann mit CaCl₂ entwässert u. filtriert. Das hellgelb gefärbte, klare Prod. ist mit den meisten organ. Lösungsmit., auch CS₂, u. n-Butylalkohol, mischbar, löst S, der beim Abkühlen der Lsg. wieder ausfällt, gibt in der Kälte mit NH₃ u. primären Aminen Thiourethane u. wird durch einige Metalle zers., so daß es in Glasgefäßen aufbewahrt werden muß. Bei —40 bis —50° wird es zähfl. u. bei —80 bis —90° fest. Das Öl findet als *Vulkanisierungsmittel* für Kautschuk Verwendung. A. P. 1491021 vom 10/11. 1922, ausg. 22/4. 1924.)

SCHOTTLÄNER.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Berthold Block, *Kalköfen mit Gasern*. Bei den Bestrebungen der neueren Zeit, zum Kalkbrennen wieder Gaserzeuger zu verwenden, werden die früher dabei erkannten alten Wahrheiten u. Grundsätze teilweise nicht beachtet. Vf. erörtert deshalb zur Klarstellung an Hand der demnächst erscheinenden neuen Auflage seines Buches „Kalkbrennen“ die hierbei obwaltenden Verhältnisse. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 605—6. 682—84. Charlottenburg.)

RÜHE.

Jaroslav Hruša, *Über den Einfluß des Filtermaterials auf die Güte der Schlammpressenarbeit*. Betriebstechn. Ausführungen. Die Schwierigkeiten mit schlechter Entzuckerung des Satturationschlammes, die sich gewöhnlich zu Anfang einer jeden Betriebszeit einstellen u. allmählich von selbst zurückgehen, haben ihre Ursache weit mehr in den Filtertüchern, als man vielleicht voraussetzt. Die frisch aufgelegten Filtertücher sind anfänglich zu durchlässig. Sie ziehen sich erst allmählich zusammen u. werden erst im Laufe der Pressenarbeit durch Schlamm-partikelchen verlegt u. damit dichter. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 48. 285—92. Náměice.)

RÜHE.

Jaroslav Souček, *Beziehung zwischen der Anzahl der Rüben auf der Flächeneinheit des Rübenfeldes und ihrem Gewicht*. Bei zunehmender Rübenanzahl auf der Flächeneinheit nimmt bei gleicher Reihenweite auch das Erntegewicht zu; die Beziehung läßt sich durch eine logarithm. Gleichung ausdrücken. (Listy Cukrovarnické 42. 169; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 48. 293—300.)

RÜHE.

Franz Rambousek, *Rübenschädiger im Jahre 1923*. (Vgl. Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 48. 141; C. 1924. I. 2400.) Es werden das V. der Rüsselkäfer, Drahtwürmer, Echytraidenälchen, Nematoden, Runkelfliegen, Erdflöhe, des Sägerandes, der Wintersaateule, Engerlinge u. Blattläuse sowie Mittel zur Abwehr besprochen. Außerhalb der Czechoslovakei hat Vf. *Caradrina* (Laphygma) exigua Hübn. in Bulgarien u. Grillen (*Gryllus desertus* Pall.) in Serbien gefunden. (Listy Cukrovarnické 42. 151; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 48. 279—84. RÜHE.)

P. W. Kryschanowski, *Anhäufung von Kalksalzen in den Erzeugnissen der Rübenverarbeitung*. Das Anhäufen der Ca-Salze im Dicksafte ist umgekehrt proportional der täglichen Rübenverarbeitung; mit der Zunahme der Ca-Salze verlangsamt sich das Verkochen der Füllmasse u. erniedrigt sich die Zuckerausbeute. Eine Beziehung zwischen dem Anhäufen der Ca-Salze u. dem Zuckergehalte der verarbeiteten Rüben war wegen des gleichmäßigen Zuckergehaltes der Rüben während der Betriebszeit nicht aufzufinden. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 755.)

RÜHE.

Vladimír Staněk, *Über die Wirkung des Kalkes auf die bei der Scheidung des Diffusionsaftes ausgeschiedenen Nichtzuckerstoffe*. (Vgl. Vf., Ztschr. f. Zuckerind.

d. čechoslovak. Rep. 46. 663; C. 1923. II. 36.) Es wurde die Einw. der CaO-Milch auf isolierten u. gewaschenen Nd., der bei der Scheidung des Diffusionsaftes mit CaO entsteht, untersucht. Die in Lsg. übergegangenen Erzeugnisse, einerseits bei mäßiger Einw. von 0,5% ig. CaO-Milch bei 85°, andererseits bei 4std. Einw. bei 100°, wurden ihrer Menge u. Zus. nach untersucht. Es wurde auch der Einfluß der betriebsmäßig durchgeführten Saturation ermittelt u. dabei gefunden, daß annähernd die Hälfte der Nichtzucker in den Schlamm niedergeschlagen wird. Es zeigte sich, daß selbst bei übermäßig (4std.) langer Einw. des CaO auf den Nd. die in Lsg. übergegangenen u. bei der Saturation nicht ausgefüllten Nichtzuckerstoffe die Saftreinheit kaum um 0,2% erniedrigen können. (Listy Cukrovarnické 42. 185; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 48. 301—7.) RÜHLE.

E. Buriánek, *Die Trennung von Sirupen*. Vf. erörtert die betriebstechn. Trennung des sogenannten *grünen*, d. h. in der Füllmasse enthaltenen *Muttersirups* vom *Weißsirup*, der sich bei der Schleuderung u. Ausdeckung der Füllmassen mit Hilfe von Wasserdampf oder Dampf bildet, u. an Hand von Abbildungen einige dazu bestimmte App. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 48. 274—77. 285—86. Pečky.) RÜHLE.

W. A. Darrah, *Neuerungen bei der Herstellung von Dextrin*. Vf. weist zunächst hin auf die Einw. der Art der verwendeten Stärke, deren Wassergehalts, der Art der Säuren, der Temp., bei der gearbeitet wird, u. der Art der Dextrinierungsanlage auf die Eigenschaften des erhaltenen *Dextrins* u. bespricht dann an Hand von Abbildungen ein neues Verf. u. die dazu erforderlichen maschinellen Anlagen. Das Verf. gibt ein viel helleres Dextrin, als bisher dargestellt werden konnte, in der halben bis einem Drittel der bisher gebrauchten Zeit; es beruht im wesentlichen auf einer neuartig geleiteten Verbrennung des Brennstoffes (Leuchtgas) u. der Führung der Verbrennungsgase unter geringem Drucke an die zu erhitzenden Stellen. Durch Rückführung der benutzten Gase u. Mischen mit neuen Verbrennungsgasen gelingt es, die Temp. innerhalb geringer Grenzen ($\pm 1,7^\circ$) selbst bis zu 538° zu regeln; für die Dextrinherst. wird aber im allgemeinen nur eine Temp. von etwa 107° gebraucht, obgleich auch einige Verss. mit 316—343° sehr belangreiche Ergebnisse lieferten. Nach dem neuen Verf. wurde gearbeitet mit prakt. trockener Stärke, mit Stärke von 12% Feuchtigkeit, mit säure- u. alkalifreier Stärke u. mit Stärke, die HCl oder HNO₃ enthält. Die Vorteile des neuen Verf. werden eingehend besprochen. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 825—28. Chicago.) RÜHLE.

J. Zamaron, *Über die Unzuträglichkeiten der Saccharimeter von verschiedenem Normalgewichte, wie sie in der Zuckerfabrikation aus Rüben und Zuckerrohr und in der Rüben- und Zuckerrohrbrennerei üblich sind*. Vf. erörtert diese Unzuträglichkeiten u. befürwortet, in der Saccharimetrie das Normalgewicht von 20 g allgemein einzuführen. (Bull. Assoc. Chimistes de Suer. et Dist. 41. 417—18.) RÜHLE.

J. Zamaron, *Bemerkungen über das Phenolphthaleinpapier*. Es dient zur Feststellung der Alkalität der Zuckersäfte bei der Saturation u. führt zu unangenehmen Erschwerungen des Betriebes, wenn es nicht genau eingestellt ist. Vf. hat deshalb ein Verf. ausgearbeitet zur Darst. eines solchen Papiers, die von GALLOIS ausgeführt wird. Das Papier erlaubt ein regelmäßiges Arbeiten beim Saturieren u. eine genaue Feststellung der Alkalität des Saftes. (Bull. Assoc. Chimistes de Suer. et Dist. 41. 418—20.) RÜHLE.

Kowalski Syndikat, Berlin, *Trennung des bei der Schwefelung von Rohsäften und Abwässern, vorzugsweise Schnitzelpfeifwasser, entstehenden Niederschlages*. Das durch das Patent 358772 (C. 1923. II. 40) geschützte Verf. wird in der Weise ausgeführt, daß man die feinsten Pülpeteilchen in den Abwässern bzw. Rohsäften belüftet u. dann das Aufsteigen des Nd. durch nachträgliches Erwärmen ohne Luft-

zufuhr hervorruft. Das Aufsteigen der Niederschlagsfloeken soll auf diese Weise schneller u. sicher erfolgen. (D. R. P. 395949 Kl. 89c vom 8/8. 1920, ausg. 24/5. 1924.) OELKER.

William Le Docte, Brüssel. *Raffinierung von Zucker* in Form von Platten oder Streifen, durch Gießen der gekochten M. in durch mit Rippen versehene Bleche in Abteile unterteilte Formen, dad. gek., daß die Krystallisation der gegossenen, gekochten M. durch Abkühlen in Formen von geringer Höhe eingeleitet wird, die in den Abmessungen der herzustellenden Streifen u. Platten genau entsprechende, voneinander unabhängige Abteile unterteilt sind, worauf der Inhalt der Form in eine gewisse Anzahl von Elementen oder Gruppen von Platten oder Streifen unterteilt wird, die, in einem Verschlussbügel vereinigt, für sich in der Turbine bearbeitet werden. — Es wird eine vollkommene Gleichmäßigkeit der M. erreicht, jeder Verlust vermieden, eine rasche Abkühlung u. Krystallisation gesichert u. die Herst. von harten, gleichmäßigen Platten mit glatten u. vollkommen geradlinigen Rändern erzielt. (D. R. P. 395562 Kl. 89d vom 12/1. 1922, ausg. 22/5. 1924. Belg. Prior. 20/1. 1921.) OELKER.

Ricard, Allenet & Cie., Melle, Deux Sèvres, Frankr., *Reinigung von Flüssigkeiten, insbesondere von Zuckersäften*. (D. R. P. 397671 Kl. 89c vom 21/10. 1921, ausg. 27/6. 1924. F. Prior. 6/1. u. 26/3. 1921. — C. 1922. II. 816, 1922. IV. 1015.) OELKER.

The Dorr Company, New York, *Gewinnen von Zucker aus Melasse* durch Ausfüllen mit Kalk in der Hitze, dad. gek., daß die Trennung des h. Saccharats von der Mutterlauge zunächst durch Absitzenlassen u. ständige mechan. Beförderung des Nd. zu einer Ausbringöffnung des Absetzapp. erfolgt, worauf das so ausgebrachte h. Saccharat in an sich bekannter Weise durch Saugfilter filtriert wird. — Es wird eine Schonung der Filter, insbesondere der Filtertücher erreicht. (D. R. P. 397672 Kl. 89h vom 21/9. 1920, ausg. 4/7. 1924. A. Prior. 3/1. 1919.) OELKER.

XV. Gärungsgewerbe.

Hans Vogel, *Das Gären im Sommer in den kleinen und mittleren Brauereien*. Brautechn. Erörterungen hierüber. Es wird empfohlen, das Gären auch im Sommer auszuführen, mit Ausnahme etwa einer kurzen zur Reinigung des Betriebes zu verwendenden Zeit, u. die Herst. 4—8 Monate alten Lagerbieres aufzugeben. (Allg. Brauer- u. Hopfentztg. 64. 541—42. München.) RÜHLE.

René Pique, *Der absolute Alkohol, seine Geschichte, Herstellung und Prüfung*. Vf. erörtert zusammenfassend die Geschichte der Darst. des absol. A. u., zum Teil an Hand von Abbildungen, die verschiedenen hierfür vorgeschlagenen Verff. u. deren Ausführung. Es sind das Verf. 1. bei dem CaO als absorbierendes Mittel dient u. Verff., die 2. auf der Verwendung absorbierender Mittel außer CaO beruhen, nämlich das Verf. von DEROY (Ca-Carbid), MARILLER u. GRANGER (CaCl₂) u. die Verff. von ALBERT VESLEY u. Co. u. von VESLEY, SCHOSSMANS u. VIDAL; beide verwenden C₂H₅O₂K. — 3. das Verf. von MARILLER, bei dem Glycerin als entwässerndes Mittel benutzt wird. — 4. Die Verff. von EYENCE COPPÉE, von RICARD, ALLENET u. Co. u. von BARBET; sie bedienen sich zum Entwässern des A. der Erscheinung des Azetotropismus, wobei sich durch Zusatz eines flüchtigen Stoffes, z. B. Bzl., ein Gemisch von A., Bzl. u. W. bildet, das bei 64,86° destilliert; bei 68,24° geht der Überschub des Bzl. im Gemisch mit A. fort u. schließlich bei 78,3° absol. A. — 5. Verf. von URBAIN durch besonders geleitete Dest. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 41. 337—65. 386—414.) RÜHLE.

Dietrich Wiegmann, *Der Hopfenbittergeschmack im Bier*. Es wurde durch Verss. nachgewiesen, daß von den von der Würze aufgenommenen Bitterstoffen, bei An-

wendung von etwa 400 g Hopfen auf 1 Zentner Malz, womit im Biere ein bitterer Hopfengeschmack eben bemerkbar ist, auf 1 Zentner Malz gegen 20—22 g Bitterstoffe geschmacklich nicht zur Geltung kommen, was bei einem Bitterstoffgehalte des Hopfens von 12%, etwa 160—180 g Hopfen entspricht. Diese Verlustzahl wird kaum herabgedrückt werden können, auch bei Verwendung sehr harter Wässer, die hinsichtlich Erzielung eines bitteren Geschmacks am vorteilhaftesten sind. Der Verlust wird bedingt durch die Ggw. von Phosphaten, Dextrinen u. Maltose. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 64. 545—46. Weihenstephan, Staatl. Brautechn. Vers.-Stat.)

RÜHLE.

C. Lagneau, *Die Tierkohle in der Weinbereitung*. Unter „gereinigter Kohle“ (charbon purifié) des französ. Erlasses vom 19. 8. 1921 kann nur gewaschene tier. Kohle (Blut- oder Knochenkohle) verstanden sein, die allein entfärbt, nicht aber pflanzliche Kohle, die, abgesehen von einigen besonderen teuren Erzeugnissen, nicht entfärbt. Die rohe, noch nicht mit HCl behandelte Tierkohle enthält nach 4 Analysen (%): W. 5,1—14,7; Asche 73,2—82,5; C 11,7—12,4; die Asche enthält nur wenig Unl. u. ist reich an Phosphaten. Die *gereinigte Tierkohle* in Pastenform enthält (%), 5 Analysen): W. 79,0—84,9; Asche 1,6—6,4; C 12,60—14,6. Die Asche enthält (% der Asche, 3 Analysen): Unl. 74,1—87; Sulfate 3,5—7,2; Fe₂O₃ 3,0—7,2 u. ferner (1 Analyse) CaO 1,8; P₂O₅ 3,1; Chloride 0,1. Der gefährliche Gehalt an Fe bezogen auf Tierkohle in Pastenform berechnet sich daraus zu nur 0,06—0,151 bis 0,192%; da das Fe als Phosphat vorliegen wird, kann es als prakt. unl. angesehen werden. Vf. hat in guter Tierkohle in Pastenform nie mehr als 0,1% Chloride (als NaCl) gefunden; er fordert für brauchbare Tierkohle einen Gehalt (% an Asche von 1,5—6; C 12—15; W. 80—85. Die in HCl unl. Asche soll etwa $\frac{3}{4}$ der Gesamtasche, der Gehalt an Fe₂O₃ 3—7% betragen; der Gehalt an Chloriden soll nicht 1% der Paste übersteigen. (Ann. des Falsifications 17. 222—24.)

RÜHLE.

X. Rocques, *Analyse und Kontrolle der zum Klären der Schillerweine verwendeten Tierkohle in Pastenform*. Zur Herst. von Weißwein dienen rote Trauben mit weißem Saft; der Saft wird dazu vor Beginn der Gärung von den Trestrern getrennt; es läßt sich aber nur selten vermeiden, daß der Wein doch eine leichte Rösafärbung (vins blancs tachés, *Schillerweine*) erhält. Solcher darf zur Entfärbung in Frankreich mit Tierkohle entfärbt werden. Die Kohle muß so beschaffen sein, daß sie die Zus. des Weines nicht im geringsten ändert. Die Unters. der Kohle erstreckt sich: auf die Best. des Gehaltes an W., der Gesamtasche u. des in HCl unl. Teiles der Asche; auf die Feststellung der Abwesenheit freier Säure durch Behandlung mit W. während 24 Stdn.; auf die Behandlung mit einer wss. 10‰ig. Weinsäurelsg. während 15 Min. zur Feststellung des Verhaltens der Kohle dabei u. auf die Best. der entfärbenden Kraft der Kohle. Die in HCl l. Asche soll nicht 1% der Paste übersteigen. Der wss. Auszug soll nicht sauer reagieren u. nicht mehr als 0,1% der Paste an Chloriden, als NaCl berechnet, enthalten. Die Abnahme der Säure der Weinsäurelsg. soll 7—8% nicht übersteigen u. außerdem soll die Lsg. nicht mehr als 0,04% der Paste an Fe lösen. Zur Entfärbung von 1 hl Wein sollen etwa 200 g Kohle genügen. (Ann. des Falsifications 17. 215 bis 222.)

RÜHLE.

H. Boßelmann, *Über die Schöpfung des Weines mit Ferrocyankalium*. In den mit Ferrocyankalium geschönten Weinen lassen sich, wenn die Weine nach Vorschrift noch eine geringe Menge Eisen enthalten u. die Proben vorher filtriert werden, auch durch das für diesen Zweck besonders ausgearbeitete im Original beschriebene Verf. Spuren an Blausäure nicht nachweisen. Bei unfiltrierten Proben werden aus den geringen Mengen im Weine suspendierten Berlinerblaus oder ähnlicher Verbb. bei Siedetemp. gesundheitlich unbedenkliche Mengen von 0,15 bis

0,43 mg HCN aus 1 Liter abgespalten. In den übermäßig mit $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ geschönten Weinen werden durch die oben beschriebene Versuchsanordnung schon bei Körpertemp. größere Mengen HCN (1,26 mg) neben überschüssigem $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ gefunden. Die Zers. des $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ wird durch Tageslicht sehr beschleunigt, ebenso durch Erwärmung, so daß nach einstündigem Erwärmen (Pasteurisieren) des gleichen Weines schon 14,2 mg HCN pro Liter freigemacht wurden. (*Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel* 47. 209—214. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) MANZ.

Moreau und Vinet, *Die Weine von Anjou der Ernte 1923*. Die Ernte ist nach Menge u. Güte der gewonnenen Rot- u. Weißweine gut; sie kann als etwa $\frac{2}{3}$ der Ernte des außerordentlich günstigen Weinjahres 1924 geschätzt werden. (*Année Viticole 1923*. en Anjou; Ann. des Falsifications 17. 224—27.) RÜHLE.

F. Utz, *Der Nachweis von Phthalsäure-diäthylester in Alkohol und alkoholhaltigen Erzeugnissen*. Vf. empfiehlt ein abgeändertes Verf. nach LYONS (SCHIMMEL, Bericht 1923, 137; C. 1924. II. 892), das die Rk. mit Resorcin u. die starke Fluorescenz des Rk.-Prod. in ammoniakal. Lsg. zum Nachweis des Phthalsäureesters benutzt. (*Pharm. Zentralhalle* 65. 201—14. München.) ARENDT.

Pujo, *Die Bestimmung der flüchtigen Säure des Weins*. Vf. hat die verschiedenen Verff. verglichen. Nach PASTEUR-GAYON (1) gibt man zu 10 cem Wein 20 cem W. u. destilliert 20 cem ab; zum Rückstande gibt man wieder 20 cem W. u. destilliert nochmals 20 cem u. wiederholt dies, bis das Destillat neutral reagiert. Die flüchtige Säure ist die Summe der Säuren der einzelnen Destillate. Nach DUCLAUX (2) gibt man zu 20 cem Wein 35 cem W., destilliert 50 cem ab, titriert das Destillat mit $\frac{1}{10}$ -u. NaOH; die titrierte Säure ist $\frac{8}{10}$ der gesamten flüchtigen Säure. Nach BLAREZ (3) destilliert man 10 cem Wein im Dampfstrom derart ab, daß sich das Vol. des Weins nicht ändert, u. sammelt 100—150 cem Destillat. Nach ROOS u. MESTREZAT (4) dampft man 5 oder 10 cem Wein auf dem Wasserbade bei 65—70 cm Hg u. etwa 80° zur Trockne, nimmt mit einigen cem W. auf u. trocknet wieder ein. Den Rückstand nimmt man mit 40—50 cem W. auf u. titriert. Die Differenz zur Gesamtsäure ist die flüchtige. Beim offiziellen Verf. (5) benutzt man den im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. erhaltenen Rückstand zur Best. der nichtflüchtigen Säure wie bei 4. Nach den Unterss. des Vf. führen die Verff. 3 u. 4 zu den gleichen Werten. Das Verf. 1 gibt etwas zu hohe Werte; die Verff. 2 u. 5 geben zu niedrige, zum Teil bedeutend zu niedrige Werte, das Verf. 3 scheint etwas von der Dauer des Vers., dem App. u. der Art des Erhitzens abhängig zu sein. Dem Verf. 4 gibt Vf. wegen der Konstanz der Ergebnisse u. der Schnelligkeit der Ausführung den Vorzug. (*Ann. des Falsifications* 17. 211 bis 215.) RÜHLE.

Louis Anton von Horst, Coburg, *Verfahren zur vollkommeneren Ausbeutung und Verwertung des Hopfens für Brauzwecke* unter Gewinnung von Hopfenextrakten mittels Ä., A. u. W., 1. dad. gek., daß der gemahlene u. vom Lupulin befreite Hopfen, wie auch dieses Lupulin selbst, ganz oder teilweise zunächst aufeinanderfolgend mit Ä. u. mit A. behandelt werden, um die wertvollen Bestandteile, nämlich insbesondere Hopfenöl u. die weichen Harze, ohne Wertverminderung, getrennt zu gewinnen, worauf erst dann der Hopfenrest mit W. ausgelaugt u. konzentriert wird. — 2. dad. gek., daß der alkoh. Extrakt noch mit PAe. behandelt wird, um den nach der Behandlung mit Ä. verbleibenden Rest an weichem Harz von dem harten Harz zu trennen u. auszuziehen. — 3. dad. gek., daß der Würze, dem Bier auf dem Lagerfaß oder dem fertigen Bier außer den gewonnenen Extrakten oder Extraktmischungen oder diesen selbst noch ein Zusatz verschiedener Fraktionen gesondert gewonnenen Hopfenöles gegeben wird. — Der Nutzwert des

Hopfens wird durch dieses Verf. wesentlich gesteigert u. außerdem eine wesentliche Ersparnis für die Brauereibetriebe erzielt. (D. R. P. 395502 Kl. 6b vom 20/8. 1921, ausg. 19/5. 1924.)
OELKER.

J. A. Topf & Söhne, Erfurt, *Herstellung von Charaktermalz in einer künstlich belüfteten Darrtrommel*, dad. gek., daß das Malz beliebig lange im Kreislauf mit ein- und derselben Luftmenge von gleichbleibendem oder gesteigertem Feuchtigkeitsgehalt bei beliebig hoher, gleichmäßiger Temp. behandelt wird. — Es kann auf diese Weise z. B. bei Malzen des Pilsener Typs die diesen kennzeichnende helle Malzfarbe bei gleichzeitiger Beseitigung des rohfruchtartigen Geruchs u. Verleihung eines kernigen Aromas erreicht werden. (D. R. P. 397858 Kl. 6a vom 23/2. 1918, ausg. 8/7. 1924.)
OELKER.

„**Boni**“ **Fabrikshof und Landwirtschaftliche Akt.-Ges.**, Nyirbator, Ungarn, *Behandlung von Roskastanien zum Zwecke der Spiritusherstellung* mit Entbitterung der Kastanien durch alkoh. Extraktion, dad. gek., daß die Auslaugung u. Aufschließung der Kastanien in einem geschlossenen Arbeitsgang in ein- u. demselben geschlossenen Gefäß (Extrakteur) erfolgt in der Weise, daß das Extraktionsmittel nach erfolgter Extraktion zwecks Abscheidung des Extrakts in eine Destillierbase gedrückt, hierauf das extrahierte Material im Extrakteur mit W. bedeckt u. unter stetiger Umrührung u. Dampfeinführung unter Druck aufgeschlossen wird, wonach die Verzuckerung u. die Vergärung mittels der in der Spiritusfabrikation üblichen Arbeitsmethoden erfolgen kann. — Die Erfindung umfaßt auch die zur Ausführung des Verf. dienende Anlage, bei welcher das Neue in der Ausbildung des Extrakteurs, insbesondere des Bodens desselben liegt, der gelocht u. schräg angeordnet ist u. unter dem das Dampfeinlaßrohr ausmündet. (D. R. P. 396029 Kl. 6b vom 11/4. 1923, ausg. 26/5. 1924.)
OELKER.

Fritz Karmann, Dieticon (Schweiz), *Herstellung alkoholhaltiger extraktreicher Getränke aus Obst aller Art*. Das Obst wird in üblicher Weise zerkleinert, der Saft ausgepreßt u. zur Gärung gebracht, wobei man die Temp. möglichst auf gleicher bestimmter Höhe hält. Je nach der bestimmten Extraktmenge, die man dem Getränk erhalten will, wird dann die Gärung durch mindestens einmalige Kühlung plötzlich früher oder später unterbrochen, die Fl. mindestens einmal filtriert u. dann sofort unter Abschluß von Luft gebracht. — (Schwz. P. 102533 vom 31/7. 1923, ausg. 1/3. 1924.)
OELKER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Söncke Knudsen, *Über die Milchsäurebakterien des Sauerteigs und ihre Bedeutung für die Sauerteiggärung*. Aus 30 verschiedenen dän. Sauerteigen wurden ca. 200 Arten Milchsäurebakterien isoliert. Zur Isolierung eignete sich am besten ein Nährboden aus unfiltrierter Maische mit Hefenautolysatzusatz. Die Best. der Bakterien geschah durch Vergärung verschiedener Zuckerarten. Ein Teil derselben bildet nur Milchsäure, ein anderer Teil auch $\text{CH}_3\text{-COOH}$, CO_2 u. A. Die letzteren Bakterien sind als die eigentlichen Sauerteigbakterien anzusehen u. werden vom Vf. *Betabakterium* γ benannt. In kleinen Mengen finden sie sich bereits im Mehl. (Den kongelige Veterinær og Landbohøjskole Aarsskrift 1924. 133—86. Kopenhagen.)
MORTENSEN.

Aaron Lichtin, *Der Eisengehalt des Spinats*. (Vgl. Amer. Journ. Pharm. 95. 154; C. 1923. II. 1193.) Spinat enthält Fe, in 100 g genießt man ca. 5 mg. Der menschliche Körper braucht täglich 15 mg Fe; Spinat kann durch regelmäßigen Genuß einen erheblichen Beitrag hierzu liefern. Von den Marktsorten enthält Long Standing am meisten Fe (0,00867%), New Savoy am wenigsten (0,00267%). Der mittlere Gehalt des untersuchten Spinats war 0,00512%, von entwässertem

0,056832%, von Büchsen 0,000760%. (Amer. Journ. Pharm. 96. 361—64. Philadelphia.)
DIETZE.

G. Perrier, *Normaler Gehalt an Stärke in den zur Herstellung von Zuckerwaren verwendeten pektinhaltigen Säften*. Solche Säfte werden gewonnen aus frischen oder getrockneten Äpfeln oder aus frischem oder getrocknetem Apfelmark. Gesunde u. reife frische Äpfel u. daraus auf k. Wege gepresste Säfte u. das dabei erhaltene Apfelmark färben sich mit Jodlsg. kaum blau, wohl aber, wenn die Äpfel gequetscht oder ungenügend reif waren. Da bei der Herst. der pektinhaltigen Säfte aus Mark im großen eine Auslese der Äpfel nicht möglich ist, enthalten solche Säfte stets Stärke, zumal wenn sie unter Anwendung von Wärme hergestellt wurden oder wenn getrocknete Äpfel oder getrocknetes Mark verwendet wurden. 20 kg frisches Mark, entsprechend etwa 4,4 kg Mark mit 10% W., enthalten nach Unterss. des Vf. mindestens 0,1 kg Stärke. Diese 4,4 kg Mark geben etwa 10 kg pektinhaltigen Saft, der, wenn nur die Hälfte der Stärke mit in den Saft geht, mindestens 50 g Stärke enthält. Es ist dies zu berücksichtigen, wenn es sich um die Beurteilung einer Verfälschung von Zuckerwaren durch Zusatz von Stärke handelt. (Ann. des Falsifications 17. 208—11. Rennes.)
RÜHLE.

B. Weber und **W. Bötticher**, *Beitrag zur Bestimmung der Schalenbestandteile im Kakao*. Zur Ermittlung des Schalengehaltes im Kakao erwies sich folgende neue Best. der Rohfaser als brauchbar: 1 g nicht entfetteten Kakao reibt man mit 25 cem n. NaOH in Reibschale an, führt die Lsg. in Erlenmeyerkolben (500 cem) über, spült Reibschale mit 25 cem W. nach, versetzt Lsg. mit 25 cem Br₂-W. oder Cl₂-W., läßt 5 Min. einwirken, füllt den Kolben mit h. W., läßt 30 Min. stehen, gießt dann die Fl. ab u. wiederholt dieses Abschlämmen mit k. W., bis die Fl. hell u. ungefärbt ist. Bodensatz bringt man auf gewogenes Filter, saugt ab, wäscht mit h. W., A. u. Ä. nach, trocknet bei 105°, wägt, versacht u. wägt wieder. Unterschied der beiden Wägungen gibt die Menge der aschefreien Rohfaser in der ursprünglichen Substanz an. Zur Umrechnung auf fettfreie Trockensubstanz ist die Best. des W. u. Fettes des Kakao's nötig. Aus einer Tabelle geht hervor, daß das Verf. in Übereinstimmung steht mit dem mkr. Verf., im Gegensatz zu dem amtlichen Verf., das entweder versagt oder niedrigere Werte gibt. (Pharm. Zentralhalle 65. 355—57. Dresden, Techn. Hochsch.)
DIETZE.

A. W. Knapp, *Erkennung und Bestimmung der Ersatzmittel der Kakaobutter*. Es kommen in Betracht: das Cocos- oder Palmfett, die Illipébutter u. die Sheabutter (*Butyrospermum Parkii*). Vf. gibt die Kennzahlen dieser Fette u. erörtert die Möglichkeit ihres Nachweises in Kakaobutter; es lassen sich danach 5% Cocosbutter, 15% Illipé- u. 10% Sheabutter nachweisen. In einem Anhang wird bemerkt, daß das Verf. von SHREWSBURY u. KNAPP (Best. der in h. W. unl., aber in wss. A. l. Säuren) für Fette, die nur wenig in A. unl. Säuren enthalten, annehmbare Werte gibt; für andere Fette, insbesondere für Kakaobutter sind die Werte aber völlig falsch. Durch genauere Einhaltung der Temp. während der Verss. u. Vermeidung von Fehlern, die durch unl. Säuren bedingt werden u. indem man den Index von SHREWSBURY u. KNAPP für Kakaobutter von 14—15 auf 6—8 vermindert, kann man das Verf. genauer gestalten u. noch eine Verfälschung der Kakaobutter mit 10% Ersatzmitteln erkennen. (Ann. des Falsifications 17. 227—30.)
RÜHLE.

J. E. Moss, *Abänderung für Kakaobutter und andere Fette, die eine größere Menge unlöslicher Säuren enthalten*. (Vgl. vorst. Ref.). Nach dem ursprünglichen Verf. von SHREWSBURY u. KNAPP löst man die in h. W. unl. Fettsäuren von 5 g Fett in 50,3 cem A. (90 Gew.-%) u. gibt die w. Lsg. zu 36 cem W. von 16° in einen Scheidetrichter. Man schüttelt $\frac{1}{2}$ Min., läßt 3 Min. stehen u. zieht 70 cem

der unteren Schicht ab, ohne in der Schwebel befindliche unl. Fettsäuren zu berücksichtigen. Die Säuren titriert man mit $\frac{1}{10}$ -n NaOH u. Phenolphthalein; die verbrauchten cem sind der Index von SHREWSBURY u. KNAPP. Die Abänderung besteht in genauer Beachtung der vorgeschriebenen Temp.; man verfährt wie folgt: Man verseift 5 g Fett wie üblich mit Glycerinlauge u. gibt 100 cem W. von 90 bis 100° zu. Die klare Lsg. gibt man in einen auf 90—100° erhitzten Scheidetrichter, wäscht zweimal mit je 50 cem sd. W. nach, fügt 5 cem H₂SO₄ (34 Gew.-%) zu, schüttelt 1 Min. u. läßt 5 Min. stehen. Dann zieht man die wss. Schicht ab u. versichert sich ihrer sauren Rk. Die verbleibenden geschmolzenen Säuren erhitzt man von neuem im Scheidetrichter, wobei sie noch etwa die Hälfte ihres Vol. W. abstoßen, das man abzieht. Nun löst man die Säuren in 50 cem w. A. (90 Gew.-%) u. gibt in ein Gefäß von 100 cem. Die Temp. der 36 cem in den Scheidetrichter gegebenen W. fällt auf 15—16°; man befestigt im engen unteren Teil des Scheidetrichters mittels eines Korkstopfens ein kleines Filter aus Seidenewebe (Maschen Nr. 16) u. gibt die mit einigen Körnchen Bimsstein versohene sd. alkoh. Lsg. der Säuren sofort in den Scheidetrichter, mischt mit dem W. $\frac{1}{2}$ Min., läßt 3 Minuten stehen (Temp. 36—37°) u. läßt 70 cem der unteren Schicht ab, die man sofort mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge u. Phenolphthalein titriert. Als Index ergeben sich danach für Kakaobutter (4 Proben) 5,5 bis 8,0 cem, Illipébutter des Handels 5,9 cem, Sheabutter des Handels 16,8 cem u. Kakaofett des Handels 160,8 u. 163,1 cem. (Ann. des Falsifications 17. 231—32.) RÜHLE.

Maurice Piettre, *Bestimmung der Milcheiweißstoffe*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 333; C. 1924. I. 1815.) Das Verf. von PATEIN u. DEVAL wird hauptsächlich dadurch verbessert, daß die nach Abscheidung des Fettes (Methode ADAM) verbliebene, mit dest. W. auf ca. 50 cem aufgefüllte Fl. zunächst im Wasserbade bis zur vollständigen Austreibung von Ä., A. u. NH₃ erwärmt werden. Man verd. dann weiter mit dest. W. auf 99 cem bis 15°, erwärmt wieder im sd. Wasserbade unter Bedecken u. läßt tropfenweise 1 cem 15%ig. Essigsäure einfallen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 30. 48—49. Paris, HALLES Centr.) SPIEGEL.

Karl Vogt, *Untersuchungen über das spezifische Gewicht und das Lichtbrechungsvermögen von Milchseren*. Nach Erörterung des Schrifttums bespricht Vf. die Anstellung u. die Ergebnisse seiner Verss. Geprüft wurden das CaCl₂-Serum, das Essigsäureserum, das Labserum, Spontanserum u. das Bleiessigserum. Von diesen Seren entsprechen das CaCl₂-Serum u. das Bleiessigserum hinsichtlich Genauigkeit u. Sicherheit der Ergebnisse, sowie Einfachheit u. Schnelligkeit der Herst. allen Anforderungen, die man an die Unters. von Milchproben stellt. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 34. 209—13.) RÜHLE.

Walter Austen, *Nachweis von Ziegenmilch im erhitzten und gekochten Zustande*. Im Anschlusse an seine frühere Arbeit (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 50. 125; C. 1922. II. 43.) berichtet Vf., daß sich Ziegenmilch auch im pasteurisierten u. gekochten Zustande von Kuhmilch nach dem Verf. von STEINEGGER u. GABALTHUNER unterscheiden läßt. Bei Mischungen beider Milcharten waren die Ergebnisse unsicher. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 53. 57—58. Breslau.) RÜHLE.

David Wilbur Horn, *Mikroskopischer Nachweis von kondensierten Milchprodukten*. Die Milch wird nach STEWART, HILL u. SLACK (Amer. Medic. 9. Nr. 12) 10 Min. bei 2000—2100 Umdrehungen per Min. in mit Kautschukstopfen verschlossenen Glasröhren zentrifugiert. Die Ausscheidungen am Stopfen läßt man an der Luft trocknen u. färbt mit Methylenblaulsg. aus 1,25 g Farbe in 60 cem CH₃OH; nach dem Waschen u. Trocknen betrachtet man u. Mk., mit $\frac{1}{6}$ Zoll-Objektiv u. einem 10fachen Okular. Man sieht zahlreiche Fremdkörper, die in u. roher Milch oder n. pasteurisierter Milch nicht vorkommen; sie sehen wie kleine Stärkekörnchen

aus u. unterscheiden sich durch unregelmäßige Form u. Färbung von den Fettkügelchen, die keine Farbe annehmen. In manchen Fällen bewirkt die Zentrifugalkraft sichtbare Ausscheidungen aus der kondensierten Milch, die auf der B. von nicht reversiblen Kolloiden beim Kondensieren beruhen dürften. (Amer. Journ. Pharm. 96. 365—66. Bryn Mawr [Pa.])

DIETZE.

Andoyer, *Untersuchung der Verfälschung der Butter durch Bestimmung des Heizwertes*. Die Heizwerte der verschiedenen Fette unterscheiden sich deutlich voneinander, sind aber für dasselbe Fett sehr beständig. So ist der Heizwert von Cocosfett 9,070—9,090, Oleomargarin 9,215—9,245, Baumwollsaamenöl 9,670—9,695, Colzaöl 9,600—9,620, Kuhbutter 9,355—9,395. Die Best. des Heizwertes erfolgt einfach u. schnell mittels der Mahlerschen Bombe. Die Best. des Heizwertes kann natürlich nur im Bilde der Gesamtanalyse als Anhalt für eine Verfälschung dienen. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 6. 135—36.)

RÜHLE.

Abraham Gärtner, Nürnberg, *Herstellung eines nährstoffreichen Brotes*. Einem Gemisch von Mehl, Kleie, Streckmitteln u. Sirup oder Malzextrakt werden geringe Mengen von Hefe zugeführt, worauf die so erhaltene Teigmasse mindestens 24 Stdn. einer langsamen Gärung unterworfen u. danach in Formen zu Brot gebacken wird. — Es wird eine lange Zeit genußfähiges, besonders für Magen- u. Darmkranke geeignetes Brot erhalten. (D. R. P. 398159 Kl. 2c vom 9/11. 1922, ausg. 4/7. 1924.)

OELKER.

Johannes Sartig, Zehlendorf, Wannseebahn, *Entnicotinisierung von Tabak* bei gleichzeitig erzielter Veredelung u. Bleichung desselben, dad. gek., daß der Tabak in freier Luft oder in einem luftigen, möglichst hellen Raume so gelagert oder aufgehängt wird, daß er möglichst von allen Seiten von frischer Luft bestrichen u. vom vollen Tageslicht getroffen wird, daß er in dieser Lage durch Besprühen mit reinem salzfreiem W. so weit angefeuchtet wird, daß er eben nicht tropft u. daß diese Besprühung, zweckmäßig vor völligem Verdunsten des zuvor ausgesprühten W. so oft wiederholt wird, bis die gewünschte Nicotinfreiheit erreicht ist. — Der Nicotiningehalt eines deutschen Tabaks konnte bei 6-tägiger Behandlung von 2,3% auf 0,13% herabgemindert werden, der vorher scharf u. unangenehm schmeckende Tabak erlangte einen voll arom. u. milden Geschm. u. war in der Farbe aufgehellt. (D. R. P. 397385 Kl. 79c vom 26/10. 1923, ausg. 20/6. 1924.)

KÜHLING.

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

S. R. Trotman und **R. W. Sutton**, *Die Einwirkung von Mikroorganismen auf die Wetterbeständigkeit von Wolle und Baumwolle*. Außer den Einw. von Luft u. Licht greifen auch Bakterien, z. B. B. subtilis u. mesentericus, Textilfasern an, was Vf. mit einigen Verss. mit B. subtilis nachweist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 190—92.)

RÜHLE.

Georg Schinkel, *Einiges über die Bleicherei*. Vergleich über die Bleicharbeit ohne nachfolgende Wäsche. Für die Cellulose ist Waschen nicht nötig, da der Salzgehalt nach dem Eintragen in den Ganzzeugholländer durch die große Verd. schon so gering ist, daß er prakt. nicht mehr in Frage kommt. Selbst die Vergilbung des Papiers, die bei ungewaschener Cellulose leichter eintreten soll, ist nicht anders als bei gewaschener. Für unbedingt nötig hält Vf. das Waschen der Cellulose zur Herst. chem. Papiere oder solcher, die direkt mit Chemikalien in Berührung kommen. (Wchbl. f. Papierfabr. 55. Sondernummer 51—53. Wilischthal.)

SÜVERN.

Maurice de Keghel, *Bleichen von Fasern mit Sauerstoff*. Angaben über Herst.

u. Eigenschaften von O_3 u. H_2O_2 sowie über die Prüfung von H_2O_2 . (Rev. chimie ind. 33. 128—35.) SÜVERN.

L. Meunier und **H. Latreille**, *Technisches Chloren von Wolle*. Das bisher übliche Chloren mit wss. $HOCl$ -Lsgg. gibt ungleichmäßige Resultate. Es wird empfohlen, trockne Wolle mit trockenem Cl_2 zu behandeln. Bei dieser Behandlungsweise reagiert das Cl_2 langsam mit der Wolle, während mit HCl versetzte $Ca(OCl)_2$ -Lsgg. sehr schnell reagieren. Störende Nebenwirkungen treten nicht ein, es bilden sich durch Substitution Chloramine u. die entsprechende Menge HCl , die von der Wolle zurückgehalten wird. Möglicherweise werden auch die aromat. Kerne, besonders des Tyrosins, unter Substitution chloriert. Das geschilderte Verf. hat den Vorteil, daß man fl. Cl_2 verwenden kann in der genau gewünschten Menge, überschüssiges Cl_2 hat in Abwesenheit von W. keine schädliche Wrkg. (Chimie et Industrie 10. 636—42. Lyon.) SÜVERN.

Paul Klemm, *Papiergefuge und Stoffbereitung*. (Vgl. Wehbl. f. Papierfabr. 54. 2643; C. 1924. I. 2033.) Die Prüfung des Mahlzugzustandes wird besprochen. (Wehbl. f. Papierfabr. 55. Sondernummer 100—103. Gautzsch.) SÜVERN.

Silesius, *Die Wirtschaftlichkeit der neueren Holländer-Bauarten*. Angaben über elektr. einzeln angetriebene Holländer, sowie darüber, wie man einen rationellen Trogholländer für reine Mahlzwecke bauen soll. (Wehbl. f. Papierfabr. 55. Sondernummer 35—48.) SÜVERN.

Th. E. Blasweiler, *Zellstoffschleim und Viscose*. Zellstoffschleim ist als eine Art organ. Füllstoffs anzusehen, der die Dichte der Papiere verbessert, die Oberfläche glättet, entgegen den anorgan. Füllstoffen auch den Griff u. Klang der Papiere erhöht u. je nach Prozentgehalt auch eine geringere Leimfestigkeit oder gar Fettdichtigkeit erzeugt. Viscose dagegen wendet man dort an, wo man vor allem die Reißlänge der Papiere vergrößern will, wobei eine gleichzeitig eintretende bessere Durchsicht angenehm empfunden wird. Wegen der gelbstichigen Verfärbung wird man Viscose aber hauptsächlich nur bei getönten Papieren, Packpapieren usw. verwenden, zumal durch Viscose eine Leimfestigkeit gegenüber Tinte nicht erreicht wird. (Wehbl. f. Papierfabr. 55. Sondernummer 96—100. Berlin.) SÜ.

Harold J. Payne, *Natronzellstofferzeugung*. Überblick über die Verff. u. die Ausrüstung der Anlagen zu seiner Herst. mit Berücksichtigung der neueren Entw., die diese älteste Art der Zellstoffgewinnung genommen hat. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 817—22.) RÜHLE.

Hanns Koch, *Bemerkungen zur Sulfitlaugebereitung*. Die meisten Verluste lassen sich durch geeignete Anordnung der Neuanlage oder geringfügige Umbauten vermeiden. Elektr. Gasreinigung schränkt die B. von SO_2 ein. Wichtig für jeden Betrieb ist das Rohmaterial, S oder Kies. Geeignete Kontrolle der Rohmaterialzufuhr der SO_2 -Gase u. der Lauge macht sich nach kurzer Zeit bezahlt. (Wehbl. f. Papierfabr. 55. Sondernummer 89—95. Frankfurt a. M.) SÜVERN.

Robert Joseph Marx, London, *Papierstoff-Holländer mit spiralförmig verlaufendem Trog*, bei dem der Stoff über die Mahlwalze zurück in den Trog durch einen kegelstumpfförmigen Teil geführt wird, dad. gek., daß dieser kegelstumpfförmige Teil eine abgerundete Seitenwand besitzt u. in seinem oberen Teil in die Holländerhaube übergeht, während der untere Teil des Kegelstumpfes fest gegen die Mahlwalze anliegt. — Der untere Teil des Kegelstumpfes kann einen Schaber tragen, der mit einem Wasserspritzrohr ausgestattet ist. (D. R. P. 398563 Kl. 55 c vom 25/5. 1922, ausg. 8/7. 1924. A. Prior. vom 18/1. 1922.) MAI.

George W. Cole, Jr., Paterson, New Jersey, *Beschwerden von Seide* (s. F. P. 562658; C. 1924. I. 735; E. P. 207145; C. 1924. I. 1603.) Zur Entfernung der Verunreinigungen wird unversponnene Rohseide mit einem Bade von Olivenölseife,

$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{NH}_3$ u. W. behandelt, mit weichem W. u. hierauf sehr verd. HCl gewaschen. Nach dem Trocknen wird die Seide nach dem Zinnchlorid-Natriumphosphat-Wasserglas-Verf. erschwert, wiederholt mit weichem W., dann mit Soda u. NH_3 , u. schließlich mit Olivenölseifenlg. u. NH_3 gewaschen. Nach dem Spülen mit W. u. verd. HCl wird getrocknet. Die erschwerte Seide wird mit Glycerin, Klauenöl u. Seife behandelt, versponnen, verwebt u. nach Bedarf gefärbt. (A. P. 1446834 vom 20/11. 1922, ausg. 27/2. 1923.)

FRANZ.

Kem Products Company, New Jersey, übert. von: **Edgar S. Genstein**, New York, *Behandeln von Seide*. Rohseide wird ein sulfuriertes Öl u. eine hygroskop. Substanz (Glycerin) einverleibt. (A. P. 1491228 vom 16/1. 1923, ausg. 22/4. 1924.)

KAUSCH.

Franz Brössler, Wien, *Herstellung von Asbestschieferplatten*, dad. gek., daß die Asbestschieferplatten bei Herst. der Stöße so verlegt werden, daß ihre Faserichtung senkrecht zu jener der unmittelbar anliegenden Furnierlage der Sperrholzplatte verläuft. — Gegenüber dem Verf. des Hauptpatents wird die Steifheit, Zähigkeit u. relative Festigkeit der Erzeugnisse wesentlich erhöht. (D. R. P. 396852 Kl. 80b vom 23/8. 1923, ausg. 10/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 394424; C. 1924 II. 227.)

KÜHLING.

C. A. Braun, München, *Gewinnung eines als Holzstoffersatz geeigneten, hellgefärbten Papierstoffs* aus Getreide-, Mais- u. anderen Stroharten, Schilfrohr, Rohrkolben, Binsen u. ähnlichen Rohrpflanzen, sowie von Halb- u. Ganzzellstoffen aus den vorgenannten Pflanzenarten, ferner Holz, Jute, Manilahanf, Bambus, Flachs u. anderen, dad. gek., daß die zerkleinerten Pflanzen im Kocher unter Druck bei erhöhten Temp. mit Laugen behandelt werden, die Alkali- oder Erdalkalisulfite u. schwach saure Salze, die SO_2 während des Kochprozesses nicht frei machen u. die eisernen Kocherwandungen nicht angreifen, wie Alkali- oder Erdalkalibicarbonat enthalten. — (D. R. P. 397927 Kl. 55b vom 31/10. 1923, ausg. 1/7. 1924.)

OELKER.

Paolo Souchon, Fossano, Italien, *Bleichen von Zellstoffbrei* für Papierherst. in mehreren nacheinander von dem Zellstoffbrei durchlaufenen Behältern, 1. dad. gek., daß in jedem Behälter immer nur eines der verschiedenen, für die Behandlung des Zellstoffbreies erforderlichen Reaktionsmittel eingeführt wird. — 2. dad. gek., daß die Einführung der Reaktionsmittel in die einzelnen Behälter fortlaufend und im Verhältnis zu der in den betreffenden Behälter eintretenden Zellstoffbreimenge erfolgt. — Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, fortlaufend u. mit mechan. Regelung die verschiedenen Reaktionsmittel in genauen Mengenverhältnissen, die der Menge des in jedem Behälter zur Behandlung kommenden Breies entsprechen, in die Behälter einzuführen. (D. R. P. 397651 Kl. 55c vom 21/11. 1924, ausg. 5/7. 1924. Ital. Prior. 31/12. 1921.)

OELKER.

„**Irisolit**“-**Kunstmasse-Folien, Band- und Fadenfabrik Gesellschaft m. b. H.**, Wien, *Herstellung von auf beiden Seiten gleichmäßigen, geschmeidigen Folien, Streifen oder Bahnen aus Kunstmassen*. Lsgg. von Kunstmassen, wie Celluloid, Acetylcellulose mit oder ohne Zusatz von Harzen, Ölen, Casein, in flüchtigen Lösungsm. werden auf einer Unterlage von tier. Leim aufgetragen; nach dem Trocknen können die Folien in beliebiger Länge u. Breite von der Unterlage abgezogen werden; man kann hiernach Folien von 0,01 mm herstellen. (Oe. P. 95721 vom 8/6. 1921, ausg. 25/1. 1924.)

FRANZ.

„**Irisolit**“-**Kunstmasse-Folien, Band- und Fadenfabrik Gesellschaft m. b. H.**, Wien, *Herstellung von auf beiden Seiten trockenen Folien, Streifen oder Bahnen aus Kunstmassen*. Lsgg. von Kunstmassen, wie Nitrocellulose, Celluloseacetat, in flüchtigen Lösungsm. werden auf eine Unterlage von Wasserglas aufgebracht. Um den Kunstmasseblättern eine lederartige Oberfläche zu geben oder eine Oberfläche

nach Art von Wachseleinwandmustern oder eine Gewebefindung in der Oberfläche herzustellen, wird die tier. Leimschicht oder die Wasserglasschicht mit einem flüchtigen Stoff, A., Bzl., Eg. besprüht; die angezogene Luftfeuchtigkeit bewirkt ein Anschwellen der Masse an den betreffenden Stellen. Oder man legt ein mit A. getränktes Gewebe bestimmter Bindung auf. (Oe. P. 95722 vom 1/3. 1922, ausg. 25/1. 1924. Zus. zu Oe. P. 95721, vorst. Ref.)

FRANZ.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Kunstseide*. Beim Waschen der Kunstseide werden die Spulen einer vorläufigen Waschung durch Berieseln oder Hindurchpressen von W. gewaschen, dann in ein Wasserbad eingebracht, das beständig fließt u. von Zeit zu Zeit erneuert wird. (E. P. 213911 vom 10/3. 1924, Auszug veröff. 7/5. 1924. Prior. 12/3. 1923.)

KAUSCH.

Alsa Soc. Anon., Basel, Schweiz, *Kunstseide*. Aus Luft oder andere Gase in Lsg. oder Suspension enthaltenden Viscoselsgg., die in eine 7%ig. NaCl-Lsg. eingetropt nicht koaguliert, erhält man hohle Kunstfäden von naturseideartigem Aussehen. (E. P. 214197 vom 1/2. 1924, Auszug veröff. 4/6. 1924. Prior. 13/4. 1923.)

KAUSCH.

Henry Dreyfus, England, *Kunstseide, Filme u. dgl.* Kunstfäden, Filme usw. werden aus einem Gemisch von Nitrocellulose mit überschüssiger Acetylcellulose hergestellt, dann wird die im Faden usw. enthaltene Nitrocellulose denitriert, während die Acetylcellulose unverändert bleibt. (F. P. 567348 vom 12/6. 1923, ausg. 29/2. 1924. E. Prior. 27/7. 1922.)

KAUSCH.

Henry Dreyfus, London, *Kunstfäden*. Die aus Lsgg. von Cellulosederivv. in flüchtigen Lösungsm. in einer auf letztere verdampfend wirkenden Atm. gebildeten Fäden werden in Glockenzwinnapp. gewirnt, deren sich drehende Organe mit viel größerer Geschwindigkeit umlaufen, als die ist, mit der die Fäden zugeführt werden. (Schwz. P. 104069 vom 12/2. 1923, ausg. 1/4. 1924. E. Prior. 18/2. 1922.)

KA.

Alfred Samuel Gyger, Zürich, *Herstellung von leichtem künstlichem Roßhaar, sowie von Bändern für die Hutfabrikation, für Geflechte usw.* Ein in Lsg. befindliches Ausgangsmaterial (Cellulose- oder Gelatinemasse) wird mit Bläschen schwammartig durchsetzt, die das fassonierte Prod. leicht u. porös machen. (Schwz. P. 103488 vom 21/3. 1923, ausg. 1/2. 1924.)

KAUSCH.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

J. Pretsch, *Erfahrungen mit Silica-Material beim Kammerofenbetrieb in Gaswerken*. Gegenüber Schamotte besitzt Silica ein weit besseres Wärmeleitvermögen, wodurch die Ausbeute an Gas bis um 20 cbm/t Kohle bei gleicher Temp., Kohle u. Ausstehzeit erhöht oder die Ausstehzeit verkürzt wird. Die Silicasteine sind sehr feuerfest (bis 1550°) u. widerstandsfähig gegen Temperaturschwankungen. Infolge der damit verbundenen längeren Betriebsdauer u. den verringerten Reparaturen empfiehlt Vf. die Verwendung von Silicasteinen für Gaswerke, trotz der nachteiligen Ausdehnung von Silica beim Anheizen, wodurch leicht Risse entstehen. (Gas- u. Wasserfach 67. 358—62.)

MORTENSEN.

C. H. S. Tupholme, *Zusammenfassung über englische Tieftemperaturverkokungs-Methoden*. Kurze Schlußbetrachtung zu einer Anzahl früher veröffentlichter (Chem. Metallurg. Engineering 29. 471—73; C. 1924. II. 134 u. frühere) Arbeiten über dieses Thema. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 1019.)

BÖRNSTEIN.

Tupholme, *Kohleverkokung im Gaserzeuger*. Beschreibung der in Grangemouth in Betrieb befindlichen Tieftemperaturverkokungs-Anlage nach MACLAURIN. Die in Form eines Hochofens von 13,7 m Höhe errichtete Retorte trägt am oberen Ende einen ringförmigen Rand, der die dort kondensierten Öle auffängt u. unzersetzt ableitet. Durch sehr langsame Verkokung bei niedriger Temp. wird eine gute Ausbeute an Zersetzungsprod., auch an NH₃, gewährleistet. Der App. verarbeitet jede Art

minderwertiger Kohle, bis zu 50% Aschengehalt. (Gas- u. Wasserfach 67. 376 bis 377; Chem. Metallurg. Engineering 29. 1138—40.) BÖRNSTEIN.

Heinrich Koppers, *Die Reaktionsfähigkeit (Verbrennlichkeit) von Koks*. Vf. bringt einige ergänzende Mitteilungen zu einem früheren Vortrage über genanntes Thema (Stahl u. Eisen 44. 1 [1924]). Der Einfluß der Aschenbestandteile auf die Reaktionsfähigkeit des Koks spielt eine große Rolle; besonders günstig wirkt Fe infolge seiner katalyt. Eigenschaften. Für den Hochofen ist jedoch solch ein Koks nicht immer vorteilhaft verwendbar, da Fe den Zerfall des CO nach $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ begünstigt u. der abgeschiedene C zu Störungen im Ofen Veranlassung geben kann. Die Faktoren, von denen die Reaktionsfähigkeit der Kokssubstanz selbst abhängt, stehen noch nicht sicher fest. (Stahl u. Eisen 44. 691—94. Essen.) HABERLAND.

H. Bähr, *Die Reaktionsfähigkeit (Verbrennlichkeit) von Koks*. Zu den vorst. Mitteilungen von KOPPERS bemerkt Vf., daß seiner Ansicht nach die Reaktionsfähigkeit des Koks abhängt: 1. von der Höhe u. dem Verlauf der Temp. während des Verkokungsprozesses; u. zwar wirken günstig: niedrige Destillationstemp. während des ganzen Prozesses u. allmähliche Temperatureinw. 2. von der Aschenzus. Der natürliche Schwermetallgehalt wirkt günstig; durch hohe Herstellungstemp. wird je nach den Aschenbestandteilen Fe-Silicat gebildet, das nur im dissoziierten Zustand wieder reaktionsbeschleunigend wirkt. Ein künstlicher Schwermetallzuschlag fördert die Reaktionsfähigkeit bedeutend. (Stahl u. Eisen 44. 694 bis 697. Bochum.) HABERLAND.

Morris W. Travers und **Frank William Clark**, *Das Regenerativkohlevergasungssystem*. Vf. beschreiben die Konstruktion u. Wirksamkeit einer neuen Anlage für völlige Vergasung bituminöser Kohle u. der Erzeugung von Leuchtgas (town gas). Die Anlage ist in regelmäßigem Betriebe während der letzten 6 Monate u. liefert einen beträchtlichen Teil des im Aylesburydistrikt verbrauchten Gases. Das Verf. beruht auf der Möglichkeit, durch beständige Einw. abwechselnd von Luft u. Dampf auf die Kohle ein Gas zu erzeugen, dessen Gehalt an N u. andern inerten Gasen nicht höher ist als in Gas, das von bestehenden Gaswerken hergestellt wird. Der App. wird zunächst an Hand von Abbildungen nach Einrichtung, Wirksamkeit u. Handhabung beschrieben u. dann die Theorie des Verf. eingehend entwickelt. Die Zus. des Gases bei einer Temp. des zirkulierenden Gases unterhalb 35° war (%): CO₂ 5, C_mH_n 1, CO 27, CH₄ 10, H₂ 50, N₂ 7; bei höherer Temp. steigt der Gehalt an CO₂. (Gas Journ. 164. 34—37. 130—33. 1923.) RÜHLE.

F. Evers, *Nachtrag zur Geschichte der Oxydation des Braunkohlengasöls mit Ozon*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 37. 116; C. 1924. I. 2221.) Der Gedanke, Seifen aus Gasölen mit Ozon darzustellen, wurde zuerst von KOETSCHLAU ausgesprochen. (Ztschr. f. angew. Chem. 37. 545. Berlin.) JUNG.

A. E. Dunstan, **F. B. Thole** und **F. G. P. Remfry**, *Bauxit zum Raffinieren von Petroleumdestillaten*. Zusammenfassende Erörterung der Entw. dieses neuen Verf., seiner Ausführung u. seiner wissenschaftlichen Grundlagen u. der Aufbereitung u. Regenerierung des gebrauchten Bauxits. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 179—88.) RÜHLE.

A. M. O'Brien, *Die technische Verwendung des Bauxits zum Raffinieren von Petroleum*. (Vgl. vorst. Ref.) Die ersten Verss., Bauxit zu diesem Zwecke zu verwenden, wurden im Jahre 1908 von der Burmah-Ölgesellschaft angestellt. Vf. erörtert die Aufbereitung des Bauxits dazu, sowie die Regenerierung des gebrauchten Bauxits. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 188—89.) RÜHLE.

D. B. Dow, *Wiedergewinnung von Benzin aus unkondensierten Blasendämpfen*. Ausführliche Darst. der Verf., die man in den amerikan. Fabriken anwendet, um den bei der Dest. entweichenden Dämpfen die enthaltenen kondensierbaren Leicht-

Öle zu entziehen. (Petr. World, März 1924; Petroleum 20. 1013—21. Bureau of Mines.)

BÖRNSTEIN.

—, *Über einen Laboratoriumsapparat für die Behandlung von Mineralölen und dergleichen mit flüssigem Schwefeldioxyd nach Verfahren Edleau.* Der App. (zu beziehen durch die Allgemeine Gesellschaft für Chem. Industrie m. b. H., Berlin-Schöneberg, Martin-Luther-Str. 61/66) besteht aus einem Mischgefäß, einem Meßbehälter für fl. SO₂ u. 3 Vorlagen, die durch Leitungen und Ventile verbunden sind. Ausführliche Beschreibung u. Gebrauchsvorschrift mit Skizze im Original. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 545—47.)

JUNG.

Georges Baume, *Die Frage des nationalen Triebstoffs.* Eingehende Besprechung der Bemühungen zur Gewinnung in ausreichenden Mengen eines Triebstoffes (carburant national) in Frankreich aus inländ. Rohstoffen u. des gegenwärtigen Standes der Angelegenheit, wo durch Gesetz vom 1. März 1923 Gemische aus entwässertem A. u. Bzu. (essence) als Triebmittel für Kraftwagen vorgeschrieben werden. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 6. 97—101. 136—44.)

RÜHLE.

H. Strache, *Die Untersuchungsmethoden der Versuchsanstalt für Brennstoffe, Feuerungsanlagen und Gasbeleuchtung an der Technischen Hochschule in Wien.* Krit. Besprechung aller heute in der Feuerungstechnik gebräuchlichen analyt. Verf. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 113—36.)

BÖRNSTEIN.

Karl Seel, *Die Bestimmung des Schwefels in der Braunkohle.* (Vgl. S. 135.) Die zur Best. des Gesamtschwefels in Braunkohlen sehr geeignete Methode nach BRUNCK (Ztschr. f. angew. Ch. 18. 1560. [1905]) wendet Vf. auf wasserreiche Braunkohle an, indem er Entwässerung u. eigentliche Verbrennung in einer Operation durchführt. Er stellt fest, daß nach dieser Methode auch bei Kohlen mit höherem S-Gehalt richtige Resultate erhalten werden, während die noch viel angewendete Methode nach ЕСНКА bei Kohlen mit einem schon unter 2% liegenden S-Gehalt versagen kann. (Braunkohlenarchiv Arch. 1. 10. 1921. Freiberg.)

STEINBRECHER.

R. Kattwinkel, *Über eine neue Form des Heißdampf-Adsorptionsapparats zur Bestimmung organischer Dämpfe in Luft und Gasen.* Angabe einer abgeänderten Form des früher (Brennstoffchemie 4. 179—80; C. 1924. I. 1300) beschriebenen App. (Brennstoffchemie 5. 102.)

BÖRNSTEIN.

Gelsenkirchener Bergwerks-Akt.-Ges. Abteilung Schalke, Gelsenkirchen, *Schaumswimmverfahren zur Entfernung der Asche aus Kohle und kohlehaltigen Stoffen*, gek. durch die Verwendung fester, in W. prakt. unl. Silicate u. Silicatgemische. — In Betracht kommen besonders zerfallene Hochofenschlacke, Zement, ferner gemahlene Mineralien aus der Klasse der Zeolithe, wie Leuzit, Analzim u. a. m., deren Menge in weiten Grenzen variiert werden kann. Das Verf. bietet insofern den bekannten gegenüber einen besonderen Vorteil, als statt teurer Chemikalien technisch fast wertlose Abfallprodd. verwendet werden können. (D. R. P. 398307 Kl. 1a vom 12/1. 1922, ausg. 8/7. 1924.)

OELKER.

Brikettharz-Gesellschaft m. b. H., Berlin-Schöneberg, *Herstellung eines Bindemittels für die Brikettbereitung.* (D. R. P. 393546 Kl. 10b vom 30/1. 1923, ausg. 28/6. 1924. — C. 1924. II. 409.)

OELKER.

G. Polysius, Dessau, *Kühlen von Koks.* Um zu vernahlenden Koks auf nassem Wege zu kühlen, wird ein Teil des Kokses nach Verlassen der Retorte u. dgl. in W. oder mit W. abgeschreckt u. mit einer entsprechenden Menge nicht mit W. behandelten h. Kokses vermischt, wodurch der nasse Koks seine Feuchtigkeit, der h. Koks seine Wärme verliert. Das Verf. kann in der Weise ausgeführt werden, daß man nassen Koks im Überschuß verwendet u. das Gemisch in Behältern, Drehtrommeln, Fördervorr. o. dgl. dadurch fertig trocknet, indem man diese von

innen oder außen oder von innen u. außen mit h. Koks erwärmt. (D. R. P. 398062 Kl. 10a vom 11/2. 1923, ausg. 3/7. 1924.) OELKER.

Trent Process Corporation, Washington (V. St. A.), *Herstellung eines zusammenhängenden Brennstoffs aus Kleinkohle*. Zerkleinerte Kohle wird mit einem Bindemittel zu einer dicken, breiförmigen M. vermischt. In dieser M. werden Öffnungen vorgesehen, durch welche Heizgase hindurchgeleitet werden, wobei sie mit der die Wände der Öffnungen bildenden M. direkt in Berührung kommen u. sie stark genug erhitzen, um einen zusammenhängenden Kuchen aus der M. herzustellen. — Die Öffnungen in der breiförmigen M. werden in der Weise hergestellt, indem man die M. in einen Behälter einhüllt, durch dessen Boden entfernbare Stangen nach oben ragen, sie um diese Stangen herum feststampft u. dann den Behälter von den Stangen abhebt. Als Bindemittel kann W. oder besser ein KW-stoff benutzt werden. Im letzteren Falle genügen 1½ Gewichtsteile Mineralöl auf 5 Gewichtsteile Kohle. (Schwz. P. 104045 vom 29/1. 1923, ausg. 1/4. 1924. A. Prior. 13/2. 1922.) OELKER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., (Erfinder: **Alwin Mittasch, Josef Jannek und Gustav Wietzel**, Ludwigshafen a. Rh.), *Gewinnung wertvoller Produkte aus Kohlendestillationsgasen* durch Absorption oder Katalyse mittels fester Substanzen, dad. gek., daß man das entteerte u. zweckmäßig. auch von Cyan befreite Gas durch eine Anzahl mit aktiver Kohle beschickte Behälter führt, welche nacheinander die Bzl.-KW-stoffe, sodann den H₂S (infolge O-Zumischung als elementaren S) u. schließlich gegebenenfalls auch Äthylen als solches oder in Form von Verbb. abscheiden, worauf in mäßigen Zwischenzeiten eine Extraktion oder Austreibung der Verbb. vorgenommen wird. (D. R. P. 398156 Kl. 26d vom 17/7. 1920, ausg. 9/7. 1924.) OELKER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., *Entfernung von Schwefelverbindungen aus ammoniakfreien Gasen*. Bei der Besseitigung bezw. Gewinnung von S-Verbb., wie H₂S, aus Gasen (Generator-, Wassergas u. dgl.) mittels Kontaktm. nach dem Hauptpat., insbesondere unter gleichzeitiger Überleitung kleiner Luftmengen, wird die alkal. Rk. der Gase oder Kontaktm., welche gemäß dem Hauptpat. die Oxydation beschleunigt, durch Ammoniaksalze schwacher Säuren bewirkt, wobei schon sehr geringe Mengen genügen. Werden die vom S zu reinigenden Gase mit solchen Salzen vor oder bei dem Durchleiten durch die Kontaktm. in Berührung gebracht, so stellt sich ein bestimmter NH₃-Gehalt ein, was z. B. bei den unvermeidlichen Strömungsschwankungen von besonderem Vorteil ist. — Bei der prakt. Ausführung des Verf. ist es besonders vorteilhaft, wenn man bei passender Anordnung der Kontaktm. in einem vertikalen Rohr oben dauernd oder zeitweilig kleine Mengen Salzlösungen auftropfen läßt oder auch das Salz in Pulverform aufbringt. Hierdurch wird erreicht, daß an den Stellen stärkerer Rk. immer genügend aus dem Salz frei gemachter NH₃-Dampf zugegen ist, der die Rk. fördert, ohne daß merkliche Mengen NH₃ das Rohr mit den gereinigten Gasen verlassen u. verloren gehen. (D. R. P. 398171 Kl. 26d vom 12/6. 1919, ausg. 4/7. 1924. Zus. zu D. R. P. 338829; C. 1921. IV. 639.) OELKER.

Bohumil Jirotko, Berlin, *Gewinnung gleichmäßigen entwässerten Torfs u. dgl.*, dad. gek., daß der Torf mit oder ohne Zusatz von H₂SO₄, NaOH, Na₂CO₃, NaCl o. dgl. fein zerkleinert, gemischt u. als schichtungsfähiger Teig auf einer das W. ohne Stauung gut durchlassenden Unterlage so hoch aufgeschüttet wird, daß die M. durch ihr Eigengewicht entwässert wird. — 2. dad. gek., daß durch die hohe Torfaufschüttung durchlochte Röhren oder sonstige Hohlkörper hindurchgeführt werden. — Die Torfmasse wird so fest, daß sie nach dem Austrocknen mit Hammerwerkzeugen, ähnlich wie Kohle abgebaut u. verladen werden kann. (D. R. P. 398709 Kl. 10c vom 30/7. 1921, ausg. 12/7. 1924.) OELKER.

Hope Natural Gas Company, Pittsburg, V. St. A., *Getrennte Gewinnung von Propan und Butan aus Gasen*, wie z. B. Erdgas, unter Benutzung des an sich bekannten Verf., daß das Gas unter Druck einem absorbierenden Lösungsm. ausgesetzt wird, das dann dest. wird, um die absorbierten KW-stoffe abzutreiben, dad. gek., daß als absorbierendes Lösungsm. mit Naphtha gesätt. KW-stoffe verwendet werden, deren anfängliches D.¹⁰ zwischen 32° bis 55° Bé schwankt, worauf das Lösungsm. dest. u. die abgetriebene dampfförmige Mischung von Propan u. Butan durch Druck einer fraktionierten Kondensation unterworfen wird (vgl. Oc. P. 92300; C. 1923. IV. 965). (D. R. P. 398778 Kl. 12o vom 6/12. 1916, ausg. 15/7. 1924; A. Prior. vom 2/6. u. 5/8. 1916.)

MAI.

Cosden & Company, Tulsa, Oklahoma, übert. von: **Emerson C. Higgins, Jr.** und **Orsino C. Smith**, Sand Springs, *Gewinnung eines flüssigen Brennstoffes aus dem Säureteer*. Der beim Reinigen von Petroleumkohlenwasserstoffen mit H₂SO₄ erhaltene Säureteer wird mit KW-stoffen u. Ölen vermischt u. das Gemisch mit Wasserdampf behandelt. (A. P. 1487240 vom 24/9. 1920, ausg. 18/3. 1924.) FR.

August Streppel, Berlin, und **Mineralölgewinnung G. m. b. H.**, Berlin-Dahlem, *Aufbereitung von Ölsanden hohen Asphaltgehaltes (plastischer Ölsande)*, 1. dad. gek., daß der Ölsand mit Mittel-, Schwer- oder Rohöl durchgearbeitet wird. — 2. dad. gek., daß für das Durcharbeiten eines Ölsandes, der hierzu eine Temp. von mehr als 100° erfordert, überhitztes Öl verwendet wird. — Die Ölsande verlieren die Neigung zum Zusammenbacken u. sie lassen sich daher in den bekannten Waschvorrichtungen restlos u. ohne Schwierigkeit auswaschen. (D. R. P. 398400 Kl. 1a vom 2/11. 1922, ausg. 8/7. 1924.)

OELKER.

Chemische Werkstätten G. m. b. H., Duisburg, *Herstellung neutraler, fester Kolloide und konsistenter Schmiermittel*. Das Verf. des Hauptpat. wird in der Weise weiter ausgebildet, daß Wachse, Harze, feste KW-stoffe, Peche, Wollfett oder Wollfettrohalkohole anstatt mit Lactatlösungen mit wss., nicht eintrocknenden Lsgg., z. B. wss. MgCl₂-Lsg. oder Magnesiumacetatlg., behandelt werden. Zweckmäßig wird dabei den Laugen MgO oder Mg(OH)₂ zugesetzt. — Um aus diesen Kolloiden konsistente Schmiermittel, Pasten oder Salben herzustellen, werden sie unter Erwärmen u. starkem Rühren oder Kneten in Ölen u. Fetten, sowie anderen organ. Lösungsm. (Tran, Rüböl o. dgl.) gel., in denen evtl. noch andere organ. Körper, wie Pech, Anthracenrückstände, Gatsch, Paraffinmassen usw. aufgelöst sind. (D. R. P. 398879 Kl. 23c vom 3/10. 1922, ausg. 15/7. 1924. Zus. zu D. R. P. 357378; C. 1922. IV. 961.)

OELKER.

Eduard R. Besemfelder, Charlottenburg, *Verfahren zum Imprägnieren von porösen Materialien*, wie mit Dämpfen organ. Fl. getrocknetem Holz, mit in organ. Fl. gel. Fettstoffen u. dgl., 1. dad. gek., daß die k. oder nur wenig erwärmte Imprägnierlsg., gegebenenfalls unter Druck, auf das mit den Lösungsmitteldämpfen erfüllte Material zur Anwendung kommt. — 2. Anwendung des Verf. nach 1. auf die Erzeugung unl. Ndd. in Holz u. anderen porösen Stoffen, wobei das Holz vor Einbringen der zweiten Salzlsg. getrocknet wird, dad. gek., daß die zweite Salzlsg. k. oder nur wenig erwärmt, gegebenenfalls auch unter Druck, auf das mit h. Wasserdämpfen erfüllte Holz usw. zur Anwendung kommt. — Das Verf. dient insbesondere zur *Imprägnierung von Holz*, aber auch von anderen porösen Stoffen, wie Steinen, Zement- u. Betongefäßen, mit wasserabstoßenden Mitteln, wie Paraffin. Z. B. wird Holz in bekannter Weise mit Dämpfen eines organ., W. abstoßenden Lösungsm. entlüftet u. getrocknet, das nur das mit dem Lösungsmitteldampf gefüllte, getrocknete, luftfreie Holz enthaltende Gefäß gegen Luftzutritt abgeschlossen u. mit einer k. hochproz. Lsg. von Paraffin beschickt, bis es ganz damit erfüllt ist. Hierbei entsteht in den Holzporen eine so vollständige Luftleere, daß die Paraffinlsg. in die innersten Poren hineingesogen wird u. diese schließlich völlig erfüllt. —

Zur Erzeugung eines BaSO₄-Nd. im Holz wird es zunächst zur Verdrängung der Luft mit Wasserdampf behandelt u. in den dampferfüllten geschlossenen App. k. BaCl₂-Lsg. eingepreßt, der Überschuß ablaufen gelassen, das Holz h., gegebenenfalls mit dem Dampf organ. Fll., getrocknet u. dann mit verd. Na₂SO₄ nachimprägniert u. getrocknet. Gleichzeitig können hierbei auch die üblichen Holzkonservierungsmm. Verwendung finden. Man erhält so aus Holz ein mit Paraffin, Erdwachs, Teeröl usw. vollkommen durchtränktes, nicht mehr quellfähiges Faßmaterial, das in seinen Fugen durch Nut u. Feder verbunden werden kann. Beim Zusammenbinden der so verbundenen Faßdauben durch die aufgelegten Reifen wird Paraffin in die Fugen ausgepreßt u. völlige Dichtigkeit auf die Dauer gesichert, so daß derartige Fässer sogar an Stelle der bisher gebräuchlichen Glasballons oder Tongefäße zum Transport von Säuren verwendet werden können. (D. R. P. 394104 Kl. 38h vom 18/4. 1920, ausg. 12/4. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Ernst Murmann, Pilsen, *Verfahren zum Imprägnieren oder Anstreichen von Holz, Pappe, Geweben u. dgl. Materialien gegen Fäulnis*, 1. gek. durch die Verwendung von Dichromaten des Cu, Ce, Cr, Zn u. Al oder diese liefernden Mischungen. — 2. dad. gek., daß den Lsgg. der Metaldichromate soviel Alkalien bzw. Monochromat zugesetzt werden, daß noch keine Abscheidung von Monochromat eintritt. — Der zu imprägnierende Stoff wird z. B. mit einer k. oder h. wss. Lsg. von CuSO₄ u. K₂Cr₂O₇ behandelt. Infolge chem. Massenwrkg. u. bei Behandlung von Holz auch unter der Einw. der in ihm enthaltenen Salze schwacher Säuren, Eiweißstoffe usw. erfolgt Füllung von swl. u. dem Auswaschen gut widerstehendem bas. Cu-Chromat. An Stelle des CuSO₄ kann man Salze anderer schwacher Basen verwenden, wobei nach der Güte der erzielten Ergebnisse etwa folgende Reihe besteht: Ce₂O₃, CuO, Cr₂O₃, ZnO, Fe₂O₃, Al₂O₃, MnO. In allen Fällen erfolgt B. der swl. bas. Chromate. Auch Gemische von Salzen mehrerer Basen, besonders von Ce- u. Cu-Salzen, sind anwendbar. Die chromsauren Lsgg. von Ce₂O₃, CuO, Cr₂O₃ u. MnO greifen die Wände eiserner Imprägnierkessel nicht, die von ZnO u. Al₂O₃ wenig, die von Fe₂O₃ aber schnell an. Zur Erleichterung des Ausfallens des Nd. im Holz kann man die Säure bei stark sauren Lsgg. durch 0,1—0,3% Alkali oder Alkalichromat teilweise abstumpfen. Von geringem Einfluß ist, an welche Säuren die zu verwendenden Basen u. an welche Basen die CrO₃ ursprünglich gebunden sind; vorzugsweise verwendet man jedoch CuSO₄, ZnCl₂, Al₂(SO₄)₃, Cr₂(SO₄)₃·K₂SO₄·24H₂O einerseits, K₂Cr₂O₇, Na₂Cr₂O₇ oder CaCr₂O₇ andererseits. Besonders wertvoll ist es dagegen, die Nebenbestandteile, wie KOH, H₂SO₄, ganz auszuschließen, was dadurch geschieht, daß man mit CrO₃ ein Dichromat der betreffenden Metalloxyde herstellt, das dann im Holz in bas. Chromat übergeht. Zur Herst. von Cr-Dichromat genügt die Anwendung von CrO₃ selbst, da es im Holz durch teilweise Red. sofort in Cr-Dichromat u. später in bas. Cr-Chromat übergeht. (D. R. P. 394532 Kl. 38h vom 20/4. 1912, ausg. 24/4. 1924. Oc. Prior. 29/12. 1911.)

SCHOTTLÄNDER.

Hermann Mehner, Charlottenburg, *Einrichtung zur Trockendestillation von Holz, Kohle u. dgl.*, gek. durch eine schrägliegende, von ihren unteren Teilen her beheizbare Retorte mit Wandauslässen für den Austritt von verflüssigten Destillationsprodd. auf der Retortenunterseite. — In den untern Teil der Destillationsretorte können Dämpfe hochsiedender Fll. z. B. von Teerbestandteilen, eingeführt werden, welche zusammen mit verflüssigten Destillationsprodd. wieder aus der Retorte abgeführt werden. Durch Einführung von Terpentinöl oder ähnlichen Harzlösemitteln in den kälteren Teil einer Holz- o. dgl. Destillierretorte werden die Harzbestandteile des Destillationsgutes vor der Einw. zers. Hitze geschützt. Man kann teerfreie Essigsäure in gutem Konzentrationszustande gewinnen. (D. R. P. 392873 Kl. 12r vom 10/8. 1919, ausg. 27/3. 1924.)

MAI.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

A. Marshall, *Explosionsfähigkeit*. (Vgl. Chemistry and Ind. 43. 326; C. 1924. I. 2850.) [Eine Literaturstudie, in der] Vf. das verschiedenartige Verh. von Sprengstoffen, chem. Verb. u. Gemischen hervorhebt. Vf. ist der Ansicht, daß das Verständnis dieser Eigentümlichkeiten von unserem Einblick in den Molekülbau dieser Substanzen abhängt. (Chemistry and Ind. 43. 616—18.) K. WOLF.

Lothar Wöhler, *Miszellen aus meiner explosiv-chemischen Tätigkeit der letzten Jahre. 2. Die Oppauer Explosion von Ammonsulfatsalpeter*. (I. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 36. 85; C. 1923. II. 938.) Vf. beschreibt die Herst., Lagerung u. Abfuhr von Ammonsulfatsalpeter u. legt seine persönliche Auffassung von der Sachlage in Oppau dar. Unter ungünstigen Bedingungen wird Sulfatsalpeter in die Explosion detonierenden Perastralits teilweise mit hineingerissen, so durch geeignete physikal. Beschaffenheit, durch festen Einschluß oder, wenn sich lokal ein nitrat-reiches Prod. gebildet hat. Diese Bedingungen haben weder bei n. Produktion vorgelegen, noch konnten sie als Zufälligkeiten durch Analysen nachgewiesen werden. Keine der möglichen Ursachen des Unglücks ist im Prämien- oder Akkordsystem begründet. Sulfatsalpeter ist handhabungssicher wie seine Fabrikation ungefährlich. Gegen Lagerung u. Behandlung mit Baggern ist nichts einzuwenden. Selbst die Fabrikation reinen Ammonsalpeters bietet keinen Anlaß zu grundsätzlichem Verbot. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 497—502. Darmstadt, Techn. Hochschule.) JUNG.

Audibert, *Über den Reaktionsmechanismus der Explosion*. Ausgehend von der Tatsache, daß die explosive Zers. des Nitroglycerins nicht augenblicklich, sondern progressiv verläuft, untersucht Vf. die explosive Zers. verschiedener Gasgemische, um nachzuweisen, daß obige Tatsache allgemein gültig ist. Untersucht werden $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ u. $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$. Bei dem ersten Gemisch verläuft die Zers. auch progressiv, bei dem zweiten ist sie kaum nachzuweisen, erst bei dem dritten, Zusatz von N_2 , herrschen dieselben Bedingungen vor. Nach kurzen theoret. Erörterungen kommt Vf. zu dem allgemeinen Schluß, daß die Rk. zwischen explosiven Gasgemischen die Verbrennung ihrer desoxydierenden Elemente H_2 u. CO erlaubt, also eine Flamme erzeugt. Wenn die Explosion in einer entflammbaren Atmosphäre stattfindet, z. B. in Ggw. schlagender Wetter oder Staub, so ist die Sicherheit von der Bedingung abhängig, daß die flammenerzeugende Rk. aufgehoben oder vollendet ist, bevor sie in Berührung mit der Umgebung kommt. Daraus folgt, daß es keinen Sprengstoff gibt, der nicht in der Lage wäre, schlagende Wetter oder Staub zu entzünden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1275—77.) GOTTFRIED.

P. Laffitte, *Über die Fortpflanzung der Erschütterungswelle*. In einem Glaszylinder, der zum Teil mit Sprengstoff (zur Unters. gelangten Tirkinsäure, Dynamit Nr. 1 [Nitroglycerin 75, Gur 25] u. Favierpulver Nr. 1 [NH_4NO_3 87,4; Dinitronaphthalin 12,6]) gefüllt ist, wird die Explosion eingeleitet u. photograph. auf einer schnell drehenden Walze aufgenommen. Auf der Platte erscheinen deutlich zwei Bilder: ein Bild das der Fortpflanzung der *Explosionswelle* entspricht, u. ein zweites, das der *Erschütterungswelle* entspricht, die sich am Rande des Explosivstoffes, in dem nicht angefüllten Teil der Röhre bildet. Aus der Neigung der beiden Bilder kann die Geschwindigkeit der Fortpflanzung berechnet werden, und es ergibt sich, daß sich die Explosionswelle mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 2750 m/sec, die Erschütterungswelle dagegen mit einer solchen von ungefähr 3500 m anfänglich bewegt, die sich dann auf etwa 2500 m senkt. Wird die Röhre statt mit Luft mit den verschiedensten Gasen an-

gefüllt, so liegen die Verhältnisse ähnlich wie in der mit Luft gefüllten Röhre. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1277—79.) GOTTFRIED.

Richard Escales, München, *Herstellung von Explosivstoffen*, gek. durch die Beimischung von sog. *Halbkoks* (Verschmelungsprod. der Braunkohle) als Kohlenstoffträger. — Durch seine Oberflächenentw. hat der Halbkoks ein vorzügliches Reaktionsvermögen, das ihn zur Verwendung in Explosivstoffen besonders geeignet macht. (D. R. P. 396687 Kl. 78c vom 4/7. 1923, ausg. 6/6. 1924.) OELKER.

Hermann Staudinger, Zürich, *Herstellung von Sprengmitteln*. (D. R. P. 396209 Kl. 78c vom 21/10. 1922, ausg. 28/5. 1924. Schwz. Prior. 10/10. 1922. — C. 1924. I. 1611.) OELKER.

Sprengluft-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Herstellung von Zündern*. Die durch das D. R. P. 379940 (C. 1924. I. 386) geschützten, aus Mischungen von Korkmehl o. dgl., festen Nitrokörpern u. Bleiazid bestehenden Zünder werden dadurch verbessert, daß man den Mischungen viscose Fll., z. B. fl. Nitrokohlenwasserstoffe, zusetzt. Hierdurch kleben die einzelnen Bleiazidkörperchen an den mit den fl. Nitrokörpern getränkten Korkteilchen fest, wodurch eine Entmischung, die bei Verwendung fester Nitrokörper allein leicht eintritt, verhindert wird. — Das Verf. eignet sich auch für Füllungen von Sprengluftpatronen. (D. R. P. 396438 Kl. 78c vom 16/5. 1918, ausg. 5/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 362350; C. 1923. II. 503.) OELKER.

Richard Sembdner und August Hammer, Wien, *Herstellung einer Masse für Zündsteine von Feuerzeugen u. dgl.* nach Pat. 357819, 1. dad. gek., daß die M. außer den im Hauptpat. genannten Komponenten auch mit Metallen der Edelerden, Sb, Si usw., imprägniert wird. — 2. dad. gek., daß die gemäß dem Hauptpat. zementierten u. gewalzten Metallstäbe zur Imprägnierung mit den Metallen der Edelerden usw. noch zwei- oder mehrmals zementiert bzw. geglüht werden. — 3. dad. gek., daß die gemäß dem Hauptpatent zementierten u. gewalzten Stäbe ein zweites Mal zementiert bzw. geglüht u. die nunmehr porösen Stäbe zum dritten Male zementiert werden, so daß sie unter dem Reaktionsdruck u. vollständigem Luftabschluß mit den Metallen der Edelerden usw. imprägniert werden, die sich während des Verf. aus der Oxyd- bzw. Carbonatverb. derselben in feinverteiltem Zustand bilden, worauf die weitere Behandlung gemäß dem Hauptpat. erfolgt. (D. R. P. 397384 Kl. 78f vom 2/5. 1923, ausg. 20/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 357819; C. 1923. II. 153.) OELKER.

Alfred Auguste Marie Massenet, Paris, *Masse, welche sich bei der Berührung mit Wasser von selbst entzündet* u. Alkalimetalle enthält, bestehend aus einem Destillationsprod. von Steinkohle, Rohpetroleum o. dgl. (z. B. Naphthalin, Öl, Teer, Petroleum, Masut o. dgl.), dem ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder eine Legierung dieser Metalle in möglichst feiner Verteilung einverleibt ist. — Der mit diesem Verf. erzielte Zustand feinsten Verteilung ermöglicht es, die die Entflammung herbeiführenden Eigenschaften der Alkalimetalle restlos auszunutzen. Infolgedessen ist auch der Metallverbrauch ein viel geringerer als bei den bisherigen Verf., nach welchen z. B. eine Mischung von Kautschuklsg. u. Alkalimetall verwendet wird. Außerdem hat das Verf. den Vorteil, daß sich die M. in fester Form herstellen läßt, in welcher sie sich besonders für Leuchtkörper, Leuchtsignale usw. eignet, denen durch geeignete Auswahl der Metalle oder durch Zusatz geeigneter Metallsalze beliebige Färbungen erteilt werden können. (D. R. P. 395130 Kl. 78d vom 28/6. 1922, ausg. 15/5. 1924.) OELKER.