

Chemisches Zentralblatt.

1924 Band II.

Nr. 17.

22. Oktober.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Carl Paal, *Nachruf auf Ernst Otto Beckmann*. (Ber. Sachs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 76. 83—94.) SPIEGEL.

J. Reilly, *Prof. Albert Hesse*. Nachruf auf den am 10. V. 1923 verstorbenen Redakteur des Chem. Zentralblattes. (Nature 114. 286.) PFLÜCKE.

Angus F. Core, *Die Bedeutung von a und b in der Zustandsgleichung*. Vf. betrachtet die von FOWLER (Philos. Magazine [6] 43. 785; C. 1922. III. 470) gegebene Ableitung der Konstanten a aus dem zweiten Virialkoeffizienten u. zeigt, daß der der Ableitung zugrundeliegende Term nicht allgemein in einen temperaturabhängigen u. einen davon unabhängigen Teil, entsprechend $R T b/v$ u. a/v zerfällt, diese Trennung vielmehr die Definition von a oder b zur Voraussetzung hat. Von dieser gewählten Definition hängt es ab, ob das sich ergebende a/v demjenigen der van der Waalsschen Gleichung entspricht. Vf. erörtert die verschiedenen Möglichkeiten u. zeigt, daß der Wert a/v dem aus der Zustandsgleichung zu berechnenden am nächsten kommt, wenn die Trennung von B/v so erfolgt, daß a/v als die Hälfte der Arbeit definiert wird, die erforderlich ist, um N beliebig herausgegriffene Moleküle aus dem Innern des Gases ins Unendliche überzuführen, wobei während der Entfernung die unbeteiligten Moleküle ihre Anfangslagen beibehalten sollen. (Philos. Magazine [6] 45. 622—24. 1923. Manchester, Univ.) KYROPOULOS.

Vladimir Njegovan, *Über den absoluten Wert der Entropie realer Gase*. Vf. berichtigt einige ihm in seinen früheren Mitteilungen (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 28. 259. 313; C. 1922. III. 542. 860) unterlaufene Rechenfehler, hält seine aufgestellten Schlußfolgerungen aufrecht u. bezweckt durch vorliegende Mitteilung seine Thesen durch bessere Rechnungen zu bekräftigen. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 291—93. Zagreb.) K. WOLF.

Theodore William Richards, *Der innere Druck fester Körper*. (Vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 73; C. 1923. III. 516.) Die Bedeutung der hyperbol. Druck-Vol.-Gleichung für feste Körper: $(p + P)(v - B_1) = k_1 + c T$ wird dargelegt, worin p den äußeren Druck, P eine Funktion des inneren kohäsiven Druckes, v das Vol. beim Druck p , B_1 das „Abstoßungspotential“ des Atoms u. k eine Konstante bedeutet. P ist im Gegensatz zu der van der Waalsschen Zustandsgleichung vom Vol. unabhängig. Die Gleichung gibt zwar die Beziehungen zwischen Druck, Vol. u. Temp. über ein weites Gebiet wieder, aber die physikal. Bedeutung der einzelnen Glieder ist nicht zu erkennen, diesen Anforderungen entspricht erst die allgemeine Zustandsgleichung für feste Körper:

$$p + \pi (v_0/v_1)^m = \pi_0 (v_0/v_1)^n + (T\alpha/\beta)_{v_1},$$

wobei π u. π_0 die wahren kohäsiven Drucke sind, die sich von P bzw. $k_1/(v - B_1)$ um unbekannte Beträge unterscheiden. Die Exponenten m u. n (im allgemeinen $n > m$) können sich ändern, wenn das Vol. sich ändert. Für die Kompressibilität am absol. Nullpunkt ergibt sich $\beta_0 = 1/[\pi_0(n - m)]$. Für Ag geht obige Zustandsgleichung bei 20° über in:

$$p + 160680 (v_0/v_1)^{1.7} = 144510 (v_0/v_1)^{8.3} + (T\alpha/\beta)_{v_1}$$

u. liefert, wenn das Vol. 0,995 ccm ist, $p = 5090$ gegenüber BRIDGMAN'S Wert von

5111 Megabar. — Für ein ideales Gas sind π u. π_0 natürlich bei allen Temp. Null, u. am absol. Nullpunkt verschwinden alle Glieder dieser Zustandsgleichung. — Ferner wird eine Methode zur Berechnung der inneren Drucke isotroper Elemente aus dem Ausdehnungskoeffizienten mit Hilfe der Gleichung $\pi = R/V_A \alpha$ (R = Gaskonstante, V_A = At.-Vol., α = Ausdehnungskoeffizient) beschrieben, u. für eine Reihe isotroper Metalle ist die Rechnung für 20° u. Atm.-Druck ausgeführt. Die Zahlen für den kub. Ausdehnungskoeffizienten α sind mit 10⁶ zu multiplizieren, der innere Druck π ist in Megabar zu nehmen: Cs: $\alpha = 300$, $V_M = 71$, $\pi = 4000$; K: $\alpha = 245$, $V_M = 45,4$, $\pi = 7500$; Na: $\alpha = 215$, $V_M = 23,7$, $\pi = 16300$; Hg: $\alpha = 181$, $V_M = 14,8$, $\pi = 31000$; Pb: $\alpha = 85$, $V_M = 18,3$, $\pi = 53000$; Ca: $\alpha = 50$, $V_M = 25,3$, $\pi = 66000$; Mg: $\alpha = 74$, $V_M = 13,3$, $\pi = 85000$; Al: $\alpha = 65,5$, $V_M = 10,1$, $\pi = 126000$; Ag: $\alpha = 55,5$, $V_M = 10,3$, $\pi = 145000$; Au: $\alpha = 43,2$, $V_M = 10,2$, $\pi = 189000$; Cu: $\alpha = 48,4$, $V_M = 7,1$, $\pi = 242000$; Pd: $\alpha = 34$, $V_M = 8,7$, $\pi = 279000$; Ta: $\alpha = 24$, $V_M = 10,9$, $\pi = 315000$; Ni: $\alpha = 38$, $V_M = 6,7$, $\pi = 327000$; Co: $\alpha = 37$, $V_M = 6,85$, $\pi = 329000$; Fe: $\alpha = 34$, $V_M = 7,1$, $\pi = 345000$; Pt: $\alpha = 26,4$, $V_M = 9,1$, $\pi = 347000$; W: $\alpha = 13,7$, $V_M = 9,6$, $\pi = 632000$. Selbst wenn die Voraussetzungen nicht ganz zutreffen, so weisen die Ergebnisse doch auf sehr starke innere Drucke in festen Körpern, besonders in den Metallen Fe, Pt u. W hin. Die theoret. Einzelheiten müssen ihres rein physikal. Charakters wegen im Original nachgesehen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1419—36. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.) JOSEPHY.

Richard Lorenz und W. Herz, Vergleich von Raumerfüllungszahlen. II. (I. vgl. S. 910.) Die auf Grund der Clausius-Mosottischen Theorie aus den Brechungsquotienten erhaltenen Raumerfüllungszahlen werden mit den aus den DEE. ermittelten Größen verglichen. Es werden die Raumerfüllungszahlen beim Kp. genommen. Für O₂, N₂O, CS₂ u. Bzl. werden sehr nahe übereinstimmende Werte erhalten, weil diese Stoffe keinen Dipolcharakter haben. Die Berechnung aus den DEE. ist für Stoffe mit polaren Moll. wie Chlf., Ä., A., C₂H₅Br nicht angängig. Auch auf den gasförmigen Zustand übertragen, stimmen bei den ersten vier Verbb. die Raumerfüllungszahlen nach den DEE. u. den Brechungsquotienten gut überein, während die letzten Stoffe auch im Gaszustand durch den Dipolcharakter für die Anwendbarkeit der Clausius-Mosottischen Theorie ausscheiden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 281—84. Frankfurt a. M. u. Breslau, Univv.) HORST.

E. E. Walker, Die Eigenschaften der Pulver. Teil VIII. Der Einfluß der Kompressionsgeschwindigkeit auf die scheinbare Zusammendrückbarkeit. (VII. vgl. Trans. Faraday Soc. 19. 83; C. 1924. I. 278). Aus der durch die empir. Gleichung:

$$V_1 - V_2 = 10 \cdot K (t_2^{1/10} - t_1^{1/10})$$

gegebenen Beziehung zwischen Volumenverhältnis V u. Drucklast t läßt sich die Kompressionsgeschwindigkeit berechnen. Die weiteren Rechnungen führen zu einer Gleichung, aus der sich das Verhältnis R_t/R_p , wo R_t = Widerstand eines Pulvers gegen Stoßdruck, R_p = Widerstand gegen stat. Druck, berechnen läßt. Unter Anwendung der früheren App. (Trans. Faraday Soc. 19. 73; C. 1924. I. 277) ergibt sich folgende Einteilung der untersuchten Stoffe: I. NH₄NO₃, Trinitrotoluol, u. Gemische davon mit NH₄NO₃; II. NaCl, KCl, KNO₃; III. NH₄Cl, Ba(NO₃)₂, CaCO₃, Tetranitromethylanilin. Die Stoffe unter I. werden als n. Substanzen angesehen, die zusammengedrückt werden infolge Deformation der Teilchen durch stat. Druck sowohl wie durch Stoßdruck. Stoffe der II. Gruppe verhalten sich u., wenn sie durch stat. Druck langsam zusammengedrückt werden; erfolgt das Zusammendrücken plötzlich durch Schläge, so werden die Teilchen zerkleinert, so daß der Widerstand

gegen Zusammendrücken viel kleiner ist, als der berechnete Anfangswert. Bei fortschreitendem Zusammendrücken erfolgt weitere Aufteilung, die Widerstandserhöhung hervorruft, ähnlich wie die Härtungsvorgänge der Metalle bei der Kaltbearbeitung. Gruppe III weist keinen Zusammenhang zwischen den berechneten u. beobachteten Werten von R_1/R_2 auf, da die Zerkleinerung der Teilchen sowohl bei langsamem wie raschem Zusammendrücken erfolgt. — Es zeigt sich, daß die besonders rasche Volumenabnahme von pulverisiertem NH_4NO_3 unter Einfluß von äußerem Druck hauptsächlich von dem großen Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten abhängt. Hierdurch wird die Tatsache erklärt, daß pulverisiertes NH_4NO_3 insbesondere Volumenabnahme unter Einfluß von Capillarkräften zeigt. (Trans. Faraday Soc. 19. 614—20.)

K. WOLF.

Richard Lorenz und W. Herz, *Kritische Daten von Salzen*. Vff. prüfen, ob die nach der Saslowskyschen Formel $d_k = d_1/1 + 2,73 \cdot \sqrt{T/T_0}$ berechenbaren krit. D.D. von Salzen mit den Zahlen übereinstimmen, die von ihnen auf Grund der Regeln der übereinstimmenden Zustände aus der Beziehung zwischen der Schmelzpunktsdichte u. der krit. D. erhalten wurden. Die Saslowskysche Formel setzt die Kenntnis der krit. Temp. voraus, die aus der absol. gezählten Siedetemp. u. aus dem absol. gezählten F. abgeleitet werden können. Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend u. kann als neuer Beweis für die Gültigkeit der Regeln der übereinstimmenden Zustände bei geschmolzenen Salzen angesehen werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 330—32. Frankfurt a. M. u. Breslau, Univv.) HORST.

J. Chariton und N. Semenov. *Über die kritische Temperatur bei der Kondensation von Metalldämpfen*. Die Vff. erzeugten in einer Kupferplatte ein Temp.-Gefälle, indem sie deren oberen Teil mit einem elektr. Heizdraht umwickelten u. den unteren in Quecksilber tauchen ließen, welches von fl. Luft umspült wurde. Längs der Platte waren an drei Stellen die Schenkel von Thermoelementen als Temperatursonden angelötet. In geringem Abstände gegenüber der Platte war ein Draht ausgespannt, auf welchem galvan. niedergeschlagenes Cd durch elektr. Heizung zum Verdampfen gebracht werden konnte. Die Gefäßwände wurden zur Verhinderung der Reflexion der auftretenden Cd-Moleküle gleichfalls durch fl. Luft gekühlt. Nach Verlauf einiger Zeit bildete sich auf dem unteren, kühleren Teil der Platte ein Metalln., während der obere Teil metallfrei blieb. Die Cu-Platte wurde bei den Verss. mit Piccin, Paraffin oder mit Glimmer bedeckt u. die Grenze des Nd. auf Paraffin bei -67 bis -70° , auf Glimmer bei -77 bis -80° gefunden. Die Dicke des Aufstriches (bei Piccin untersucht) hatte zwischen 0,1 u. 1 mm keinen Einfluß auf die Lage der Grenze. Diese selbst ist etwas nach höheren Temp. zu gekrümmt. Die Vff. sehen die Ursache hiervon in der nach den Rändern der Platte hin abnehmenden D. des Dampf-„Strahles“ u. sehen hierin eine Bestätigung von LANGMUIRS Auffassung des Vorgangs, die dahin geht, daß alle auftretenden Moleküle unabhängig von der Temp. zurückgehalten werden, aber die Geschwindigkeit ihrer Wiederverdampfung stark temperaturabhängig ist, derart, daß von einer gewissen Temp. an die Verdampfungsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit des Auftreffens übertrifft. (Ztschr. f. Physik 25. 287—91. Leningrad, Röntgeninst.)

KYROPOULOS.

R. Groß, *Verfestigung und Rekrystallisation*. In Fortsetzung der früheren Arbeit des Vf. über die atomist. Struktur deformierter Kristalle u. ihrer Beziehung zu den Verfestigungsvorgängen (Ztschr. f. Metallkunde 16. 18; C. 1924. I. 2504) wird die Beziehung zwischen Rekrystallisation u. Verfestigung in W u. NaCl untersucht. Die röntgenogr. Unters. verschiedener W -Einkrystalldrähte, welche in mehreren Richtungen stark gebogen worden waren, ergaben nach dem Laueverf., daß die Annahme kristallograph. bestimmter Verdrehungen um eine einzelne Drehungsachse als gesichert gelten kann, u. daß diese Erklärung in den meisten

Füllen ausreicht. Zur Auswertung wurden sämtliche Verss. auf ein T-t-f-System bezogen, wobei T die Gleitfläche, t die Gleitrichtung u. f die Achse, um welche das Gitter verbogen wird, bedeutet. Die auf diese Weise nach dem Laueverf. aufgenommenen W-Einkristalle ergaben stets Bilder, die einer oder mehreren Gitterverdrrehungen um eine Achse f, nicht aber einer allgemeinen unkrystallograph. Vorlagerung entsprachen. Weiter wurden von Vf. Durchbiegungsverss. an NaCl-Stäben mit quadrat. Basis in ihrer Abhängigkeit von Last, Zeit u. Stabquerschnitt unternommen. Die Messung der Biegefestigkeit bei verschiedenen Stabquerschnitten in Abhängigkeit von der Zeit u. Bezug dieser Messungen auf ein dreidimensionales Koordinationssystem ergab, daß in längeren Zeiten auch eine geringere Last eine bestimmte Durchbiegung des NaCl-Stäbchens bei einem bestimmten Querschnitt erzielen kann, als unter denselben Bedingungen eine größere Last in einer kürzeren Zeit. Biegungsverss. unter W., gesätt. NaCl-Lsg. oder Öl ergaben, daß durch eine untersätt. Lsg. (Ablösen der Oberfläche) keine spezif. Oberflächenwrkg. ausgeübt wird. Die Wirkungsweise der Fl. scheint sich im wesentlichen auf eine Glättung zu beschränken.

Verss. mit gewalztem W-Blech hatten ergeben, daß die Schärfe der Interferenzstreifen des Lauebildes sich nach einer entsprechenden Wärmebehandlung geändert hatte, während gleichzeitig die durch das Walzen erzeugten mechan. Eigenschaften gelegentlich weitgehend zurückgebildet wurden, obwohl noch keinerlei Rekrystallisation eingetreten war. Nach der früher von Vf. vertretenen Anschauung über die Verfestigung als Ursache von Gitterverbiegungen u. Gleitflächenblockierung muß man daraus schließen, daß diese Gleitflächenblockierung schon weit unterhalb der Rekrystallisationsgrenze aufgehoben wird. Für diese Annahme spricht weiterhin das Hervortreten von Gleitflächen beim Auflösen deformierter Krystalle. Ätzt man den Rand deformierter Einkristalle, dann läßt sich erkennen, daß die Gebiete der größten Auflösungsgeschwindigkeit mit denen der größten inneren Spannungen zusammenfallen. Bei der Aufslg. erhält man eine Anzahl von Blätterstrukturen, welche man auch dazu benützen kann, um eine Beziehung zwischen Gleitflächenhäufigkeit u. Temp. festzustellen. Es erscheint daher dieser Vorgang der Krystallvergütung einen Rekrystallisationsakt besonderer Art darzustellen, der sich bei verhältnißmäßig niedriger Temp. abspielt. Dies steht im Einklang mit den Czochralskischen Verss. über Abhängigkeit der Verlagerung von der Temp.

Ferner wurden Rekrystallisationsverss. an NaCl unternommen, indem bei 300° ein auf die $1\frac{1}{2}$ Länge gerecktes NaCl-Stäbchen bei der Rekrystallisationstemp. getempert wurde. Auch hier ergaben sich dieselben Rekrystallisationserscheinungen wie bei Metallen. Bis zu einem gewissen Grade konnte man auch die Korngröße des rekrystallisierten Materials einstellen. Bei starken, nach der Deformation noch im Gitter verbliebenen Spannungen, (d. h. Spannungen, welche nicht durch die Krystallvergütung beseitigt worden waren), lag die Rekrystallisationstemp. besonders tief u. es wurden an den beanspruchten Stellen zahlreiche Keime gebildet. Hier ging dann der Rekrystallisationsvorgang in derselben Art vor sich, wie das von GROSS u. MÜLLER (Ztschr. f. Physik 19. 375; C. 1924. I. 610) untersuchte Krystallwachstum in röhrenförmigen Hohlräumen. Waren jedoch wenig Keime vorhanden, dann zeigte sich, daß Teile des deformierten Gitters unter Erhaltung ihrer Achsenlage als Rekrystallisationskorn dienen konnten. Bemerkenswert sind Dichteunterschiede bei Metallen u. NaCl zwischen den Ausgangskristallen, dem gereckten Material u. den rekrystallisierten Krystallen. Gereckte Stücke hatten eine kleinere D. als Ausgangsmaterial, dessen D. aber wiederum kleiner war, als jene der rekrystallisierten Substanz. Bei NaCl kann man daraus schließen, daß die natürlich vorkommenden Massen noch Ver-

lagerungsenergie besitzen (etwa durch Gebirgsdruck), welche erst durch Rekristallisation vollständig verschwindet. Der Dichteunterschied ist in der 3. Dezimale deutlich nachweisbar. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 344—52. Greifswald, Univ.)
BECKER.

A. L. Norbury, *Das Volumen der gelösten Atome in einigen metallischen festen Lösungen und deren Härtungseffekt.* (Vgl. Nature 113. 271; C. 1924. I. 2063.) Es wurden die D.D. von Cu-Legierungen bestimmt u. hieraus das Vol. der gel. Atome berechnet, zwecks Vergleich der erhaltenen Werte mit den Härtungsdaten derselben Legierungen. Untersucht wurden die *Legierungen* von Cu mit Mn, Ni, Ag, Zn, Al, Sn, Si. Zunächst wurde der Einfluß der Schreckungstemp. u. Kaltbearbeitung auf die D. von Cu untersucht, sodann die D.D. der Cu-Legierungen bestimmt. Tabellen u. Kurven erläutern den Text. In Zusammenfassung ergibt sich, daß Kalthämmern die Gußbläschen im Cu schließt. Sehr starkes Kalthämmern ruft Zug- u. Druckspannungen im Metall hervor, die wahrscheinlich für lokale Zu- u. Abnahme der D. verantwortlich sind. Handelskupfer hat eine ausgesprochen geringere D. als kathod. Cu. Bilden 2 Elemente eine feste Lsg. miteinander, so besteht eine gewisse Kontraktion oder Ausdehnung, die groß oder klein ist, je nachdem ob die chem. Affinität zwischen den Elementen groß oder klein ist. (Trans. Faraday Soc. 19. 586—600. Swansea, Univ.)
K. WOLF.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Gilbert N. Lewis, *Die magnetochemische Theorie.* Vf. nimmt an, daß sich die Elektronen eines Atoms wie Elementarmagneten verhalten. Bei den meisten chem. Moll. ist die Gesamtheit dieser Elementarmagneten so miteinander verbunden, daß das ganze Mol. kein magnet. Moment besitzt. Im anderen Fall, wenn das Mol. ein oder mehrere magnet. Momente aufweist, ist es paramagnet. Vf. entwickelt unter Anlehnung an die Langevinsche Theorie des Diamagnetismus einige neue Gesichtspunkte, indem er die magnet. Suszeptibilitäten einiger Verb. miteinander vergleicht. Bei den Halogenen nimmt mit steigendem At.-Gew. die Suszeptibilität zu. Doch ergibt sich, daß der Quotient aus der Atomsuszeptibilität u. der Ordnungszahl keine Konstante ist, was der Fall sein sollte, wenn bei sämtlichen Halogenen die Elektronenbahnen gleich sind. Nach der Bohrschen Theorie sollten bei den Halogenen mit höherem At.-Gew. die äußeren Elektronen einen höheren Beitrag zur magnet. Suszeptibilität liefern, als die Halogene mit niederem At.-Gew. Doch ergibt sich aus experimentellen Messungen gerade die umgekehrte Erscheinung, so daß hier keinerlei theoret. Übereinstimmung herrscht. Zwischen der Elektronenanzahl pro Mol. u. der Suszeptibilität desselben besteht keine strenge Beziehung. So zeigen Ar u. C₂H₆, welche die gleiche Elektronenzahl haben, folgende Suszeptibilitäten $-2128 \cdot 10^{-7}$, bezw. $-308 \cdot 10^{-7}$. Bei C₂H₄ u. O₂, welche ebenfalls die gleiche Anzahl von Elektronen pro Mol. besitzen, sind die entsprechenden Zahlen $-190 \cdot 10^{-7}$, bezw. $+33400 \cdot 10^{-7}$. — Von den Stickstoff-Sauerstoffverb. sind nur NO u. NO₂ paramagnet. Die Werte der Atomsuszeptibilitäten (mit 10^{-7} zu multiplizieren) sind hier: N₂ -76 , N₂O -190 , N₂O₃ (fl.) -160 , N₂O₄ (fl.) -260 , N₂O₂ (fest) -32 , NO₂ $+2070$, NO $+14760$. Es ergibt sich daher auch keine einfache Beziehung zwischen gesätt. u. ungesätt. Charakter der Verb. u. ihrer Suszeptibilität. — O₂ nimmt infolge seines starken Paramagnetismus eine Sonderstellung ein. Vf. schreibt dies dem Umstand zu, daß das Mol. hier von zwei Atomen mit ungeraden Elektronenzahlen gebildet wird. Möglicherweise können hier auch noch Tautomerieerscheinungen eine Rolle spielen. — Moll. mit ungerader Elektronenzahl scheinen in Bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit besonders ausgezeichnet zu sein. — An Hand dieser Tatsachen werden sodann einige ergänzende Gesichtspunkte zur

Theorie von LANGEVIN erörtert. (Chem. Rev. 1. 231—48. Berkelen [Cal., Univ.]

BECKER.

O. Hassel und H. Mark, *Über die Krystallstruktur des Graphits*. I. Die Unstimmigkeit der bisherigen Angaben über die Struktur des Graphits veranlaßten die Vf. Unters. hierüber erneut anzustellen. Als Vers.-Material dienten für die Einkrystallmethoden künstlicher Blättchengraphit (Kropfmühl) u. natürlicher Graphit aus Parsby (Finnland), als polykrystallines Material natürlicher Graphit aus Ceylon, Krumau, sowie feingepulverter böhm. Graphit. Es wurde nach der Drehkrystall-, Laue-, Bragg- u. Debye-Scherreremethode gearbeitet. Das durch die Kombination dieser Methoden erhaltene Material wird ausführlich wiedergegeben u. krystallograph. diskutiert. Die Vereinigung der verschiedenen Methoden ermöglicht den Vf. in Fällen zweideutiger Ergebnisse einzelner Methoden eine experimentell begründete Entscheidung zu treffen. Nach ihren Unters. ergeben sich für den kleinstmöglichen Elementarkörper die Abmessungen $a = 2,47$; $b = 4,25$; $c = 6,70$ u. 8 Atome (Figur). Das von früheren Autoren gewonnene Vers.-Material wurde mit dieser Struktur im Einklang gefunden. (Ztschr. f. Physik 25. 317—37. Berlin-Dahlem.)

KYROPOULOS.

G. R. Levi und A. Ferrari, *Die Krystallstruktur des Hydrats und Carbonats des Magnesiums*. Vf. untersuchen nach dem Debye-Scherrer-Verf. die Krystallstruktur des $Mg(OH)_2$ als Brucit u. als künstliches, von KAHLBAUM bezogenes Reagenz, sowie des $MgCO_3$ als Magnesit. $Mg(OH)_2$ krystallisiert in beiden Fällen gleich. Es ist hexagonal, $a = 3.114$, $c = 4.735$ Å. Ein Mol. im Elementarparallelepiped ergibt eine berechnete D. von 2.40. Das Intensitätsverhältnis bestätigt die früher von AMINOFF (Geologische Föreningens i. Stockholm Förhandlingar 41. 407; C. 1922. I. 1009) nach der Lauemethode u. später (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 506; C. 1922. III. 121) nach der Pulvermethode festgelegte Struktur, nach welcher die Atomschwerpunkte folgende Koordinaten besitzen: Mg (000), 2O ($\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, p), ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $p + \frac{1}{2}$). $p \sim \frac{2}{6}$. Eine Aufnahme des Magnesits von SEMSE ergab als Kante des Elementarrhomboeders $a = 5,82$ Å u. einen Polkantenwinkel $\alpha = 103^\circ 21,5'$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. I. 397—401.) BECKER.

J. Franck, *Zur Frage nach der Ionisierungsspannung positiver Ionen*. Während die Ionisierungsspannungen in verschiedenen Gasen eingehend experimentell u. theoret. erforscht u. recht wohldefinierte Größen sind, gilt dies nicht von den Ionisierungsspannungen positiver Ionen. Scharf definierte Spannungen wurden nicht gefunden u. Vf. ergänzt seine frühere Vermutung, daß dies am Vorliegen von Gemischen verschiedenartiger Ionen gelegen habe, im vorliegenden durch Betrachtung der verschiedenen Ionisierungsmöglichkeiten dort wo positive Ionen als Ionisatoren vorliegen. Obwohl der Fall relativ am einfachsten liegt, wenn man die Ionisationsmöglichkeiten von Ionen einer bestimmten Sorte mit Atomen der gleichen Art ins Auge faßt, so läßt sich zwar hier eine untere Grenze der erforderlichen kinet. Energie berechnen, aber keine scharfe Grenze in den Stromspannungskurven erwarten, da der entsprechende Prozeß zu selten stattfinden wird. Für den Fall, daß die Ionisierung in einem einzigen Stoßakt zwischen Atom u. Ion erfolgt, berechnet Vf. angenähert die minimale erforderliche kinet. Energie des ionisierenden Ions für die Alkalimetalle *Li*, *Na*, *K* u. *Cs*, die sich nahe gleich dem Vierfachen der reinen Ionisationsarbeit ergibt, da in die kinet. Energie des Stoßes auch die potentielle Energie des stoßenden u. des erzeugten Ions aufeinander, einght. Beträchtlich kleinere kinet. Energien können, wie näher ausgeführt wird, genügen, wenn die Ionisation in mehreren Akten, etwa durch Vermittlung eines gestoßenen Atoms erfolgt. Auch die so errechenbaren Energien werden sich nicht auf den Stromspannungskurven markieren wegen der Seltenheit zentraler Stöße, die der Berechnung zugrunde liegen. Man kommt zu noch kleineren Spannungen, wenn der

Stoß des Ions auf das Atom mit einer Energie erfolgt, die nur hinreicht, das Atom anzuregen. In besonderen Gasgemischen, beim Zusammenstoß von Ionen von höherer Ionisierungsarbeit mit sehr leicht ionisierbaren Atomen kann schon bei Zusammenstößen ionisiert werden, bei denen die kinet. Energie des stoßenden Ions vernachlässigbar klein ist, was Vf. am Beispiel des Hg-Ions u. Cs-Atoms demonstriert. Hier kann der Fall eintreten, daß ein Hg-Ion zwei Cs-Ionen erzeugt (Wandern der Ladung). Analoge Prozesse kann man annehmen zur Erklärung der Zusammenstöße von Ionen mit Metallelektroden u. des sogenannten Pseudohochvakuums in ganz reinen Edelgasen u. seiner Beseitigung durch minimale Mengen von Verunreinigungen. (Ztschr. f. Physik 25. 312—16. Göttingen, Univ.) KYROPOULOS.

Adolf Smekal, *Zur Quantentheorie der radioaktiven Zerfallsvorgänge*. Es wird eine übersichtliche Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse der Erforschung der β -Strahlspektren radioaktiver Elemente sowie der von ihrer γ -Strahlung sekundär ausgelösten Elektronenspektren gegeben. Hieran schließt sich eine Übersicht der verschiedenen Deutungen der experimentellen Befunde. Eine rein quantentheoret. Deutung wurde früher (Ztschr. f. Physik 10. 275; C. 1923. III. 341) vom Vf. gegeben u. wird im vorliegenden erneut diskutiert u. ergänzt. Das kontinuierliche β -Strahlenspektrum ist nicht allgemein ohne weiteres quantentheoret. zu deuten, da es nur unter ganz bestimmten Bedingungen als ein Primäreffekt, wie die übrigen sich einordnenden Erscheinungen, aufgefaßt werden kann. Dieser Fall wurde von ROSSELAND (Ztschr. f. Physik 14. 173; C. 1923. III. 100) behandelt u. stellt so die Ergänzung zu den früheren Betrachtungen des Vfs. dar. Aus der großen Analogie zwischen γ -Strahlenspektren u. Röntgenspektren erschließt Vf. die Deutung gewisser Ähnlichkeiten im Dekombinationsvorgang des RaB u. RaC, die von ELLIS u. SKINNER (Proc. Royal Soc. London, Serie A 105. 165; C. 1924. I. 2564) gefunden wurden. Vf. setzt hierbei das radioaktive Atom zu einem seiner beiden K-Elektronen beraubten Atome in Parallele, indem er die sukzessive Rekombination hier, mit der sukzessiven Dekombination dort vergleicht. Analog zur Deutung des Falles bei der Röntgenstrahlung („Funkenlinien“) führt dies Vf. zur Annahme einer etwa gleich großen Anzahl von Energieniveaus beim RaB- u. RaC-Zerfall, welche untereinander den gleichen Gang aufweisen, sich aber im übrigen paarweise um Energiebeträge von nur wenig verschiedener Größe unterscheiden. (Ztschr. f. Physik 25. 265—78. Wien, Univ.) KYROPOULOS.

Gregor Wentzel, *Zur Quantentheorie des Röntgenbremsspektrums*. Vf. wendet das Bohrsche Grundpostulat der Quantentheorie (Strahlungslosigkeit der stationären Zustände, Emission u. Absorption bei Übergängen nach dem $h\nu$ -Prinzip) auch auf unperiod. Systeme an. Hierbei besteht gegenüber den period. Systemen aber der Unterschied, daß die stationären Zustände keine diskrete, sondern nur eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit bilden, was sich z. B. im Gegensatz des Linienspektrums zum kontinuierlichen Spektrum äußert. Nur im period. Fall sind Frequenzbest. u. Intensitätsbest. getrennte Probleme. Das kontinuierliche Spektrum erscheint dagegen als ein reines Intensitätsproblem. Nach einer Regel des Vfs. lassen sich die Quantenvorschriften zur Best. der Frequenzen, sowie die Intensitäten für ein Linienspektrum formal vereinigen. Nach Verallgemeinerung des Ansatzes läßt sich diese Regel auch auf aperiod. Vorgänge anwenden. Sie ergibt die Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Röntgenspektrums in Abhängigkeit von Kathodenspannung u. dem Antikathodenmaterial in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Messungen. In einem Anhang wird die Quantentheorie aperiod. Systeme verallgemeinert. (Ztschr. f. Physik 27. 257—84. München, Inst. f. theoret. Physik.) BECKER.

W. Lenz, *Einige korrespondenzmäßige Betrachtungen*. Die Serien von Bandkanten lassen sich auf Grund des Korrespondenzprinzips als Kombinations-

schwingungen auffassen, entstehend durch period. Störung des Leuchtelektrons des Mol. durch die Bewegung der Kerne. Dies ermöglicht die Erklärung der experimentell gefundenen Besonderheiten des Intensitätsverlaufs in diesen Serien. Entsprechende Betrachtungen werden bezüglich der maßgebenden Gesichtspunkte für die Behandlung der Druckverbreiterung der Spektrallinien sowie für den Compton-effekt angestellt. (Ztschr. f. Physik 25. 299—311. Hamburg.) KYROPOULOS.

A. Landé und W. Heisenberg, *Termstruktur der Multipletts höherer Stufe*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 19. 112; C. 1924. I. 1895.) Das Neonspektrum ist bisher das einzige bekannte System der hier behandelten Art, in Anschluß an dessen Struktur die Struktur der Multipletts höherer Stufe auf Grund eines Verzweigungsprinzips abgeleitet, u. dieses selbst hinsichtlich seiner Bedeutung für das Atommodell erläutert wird. (Ztschr. f. Physik 25. 279—86.) KYROPOULOS.

C. C. Kiess, *Serienregelmäßigkeiten im Funkenspektrum des Stickstoffs*. Vf. zeigt, daß die häufigst beobachteten Linien des Stickstoffs aus Kombinationen eines dreifachen *p*-Terms mit einem *s*-Term, einem anderen dreifachen *p*-Term u. mit einem fünffachen *d*-Term resultieren. Da hier ungerade Multiplizität vorliegt, müssen diese Linien dem ionisierten Stickstoff, also dem Funkenspektrum, zugehören. (Science 60. 249. Bureau of Standards.) BEHRLE.

W. M. Hicks, *Bemerkungen über die Anregungs- und Ionisierungsspannungen der Edelgase und über die Einfachlinienserie sowie die Serie des ionisierten Argons*. Vf. bezieht sich auf Betrachtungen seiner früher veröffentlichten „Analyse der Spektren“. Vf. unterscheidet zwischen „wahrem“ Anregungs- bzw. Ionisationspotential u. „beobachtetem“, indem er unter letzterem bei molekularen Gasen die Summe von „wahrem“ Potential u. Dissoziationspotential versteht. Die vorliegenden Betrachtungen sind Experimentalergebnissen gewidmet, die seit dem Erscheinen der obigen Publikation veröffentlicht worden sind u. beziehen sich im wesentlichen auf die Arbeiten von WOOD (Philos. Magazine [6] 42. 729; C. 1922. I. 247) betr. Wasserstoff, KANNENSTINE (Astrophys. Journ. 55. 343) betr. He, u. HORTON u. DAVIES (Proc. Royal Soc. London, Serie A 98. 124; C. 1921. III. 396; Philos. Magazine [6] 41. 921; C. 1922. I. 115 u. Proc. Royal Soc. London, Serie A 97. 23; C. 1920. III. 535) betr. Ne u. Ar. Diese Unterss. werden sehr ausführlich betrachtet u. ihre Ergebnisse im Sinne der Auffassung des Vfs. gedeutet. (Philos. Magazine [6] 45. 480—96. 1923.) KYROPOULOS.

L. S. Ornstein und H. C. Burger, *Die Feinstruktur der gelben Heliumlinie 5876 Å*. (Ztschr. f. Physik 26. 57—58. Utrecht, Univ.) ULMANN.

S. C. Kar, *Über die Theorie der verallgemeinerten Quanten und der Balmerlinien*. Vf. geht ausführlich auf die Einwände ein, die gegen die Sommerfeldsche Theorie der Quantenbedingungen (Ann. der Physik [4] 51. 1 [1916]) erhoben werden können, speziell bezüglich der Darst. des Elementarvolumens des Phasenraumes u. der azimuthalen Quantenbedingung insbesondere bei Betrachtung der relativist. Keplerbewegung. In ihrem Grundgedanken knüpft die Auffassung des Vfs. an PLANCK an (Ann. der Physik [4] 50. 385 [1916]) u. dessen Begründung der Struktur des Phasenraumes auf die Bewegungsintegrale. Vf. formuliert die Quantenbedingung $\int_0^n T \delta H = nh$, wo *T* die Periodendauer u. *H* die Energie bedeutet.

Vf. entwickelt auf Grund seiner Formulierung die Sonderfälle des linearen Oscillators, des Rotators, der gewöhnlichen u. der relativistischen Keplerbewegung. In den ersteren drei Fällen ergeben sich identische Resultate mit Sommerfeld, während sie bezüglich der relativist. Keplerbewegung sowohl von PLANCK, als auch von SOMMERFELD abweichen. Vergleich mit Experimentaltatsachen, den Beobachtungen PASCHENS an den Balmerlinien des Wasserstoffs, ergibt bzgl. des Verh. der Ryd-

bergischen Zahl etwas bessere Übereinstimmung als SOMMERFELDS Form. Dem steht der Nachteil gegenüber, daß sich für die Doublets u. Triplets keine Erklärung ergibt. (Philos. Magazine [6] 45. 610—21. 1923.) KYROPOULOS.

Hans Bartels, *Das Spektrum des Natriumvakuumbogens*. I. Ein Natriumvakuumbogen zwischen Fe- u. Na-Elektroden wurde bzgl. seiner spektralen Intensitätsverteilung, die große Unterschiede aufweist, untersucht. Zwei verschiedene, charakterist. Formen des Bogens wurden gefunden, die im wesentlichen durch Dampfdruckverschiedenheit bedingt waren. Ihnen entsprechen verschiedene Anregungsbedingungen des Na-Dampfes. Ihre Unters. u. theoret. Diskussion führt Vf. zu dem Schluß, daß die nach dem azimutalen Auswahlprinzip erlaubten Elektronenübergänge durch die Elektronenstoßanregung stark bevorzugt werden. Vf. beschreibt ein kontinuierliches Spektrum am Ende der Nebenserie, welches den gleichen Charakter hat, wie das kontinuierliche Spektrum am Ende der Balmer Serie u. dementsprechend nach BOHR gleichfalls durch Anlagerung freier Elektronen an das ionisierte Atom gedeutet wird. (Ztschr. f. Physik 25. 378—401. Stuttgart, Techn. Hochsch.) KYROPOULOS.

E. Gaviola und **Peter Pringsheim**, *Über die Polarisation der Natrium-Resonanzstrahlung in magnetischen Feldern*. (Ztschr. f. Physik 25. 367—77. Berlin.) KYROPOULOS.

S. Goudsmit und **P. Zeeman**, *Die magnetische Aufspaltung der Scandiumlinien*. (Vgl. S. 1888.) Theoret. zum Sc-Spektrum, das ergibt, daß das eine 3_p -Elektron des Sc das emittierende Elektron ist. (Nature 114. 432—33. Amsterdam.) BEHRLE.

Otto Laporte, *Die Struktur des Eisenspektrums*. II. (Vgl. S. 156.) Vf. weist verschiedene Terme des Septettsystems u. deren Interkombinationen mit dem Grundterm d des Fe-Spektrums nach. Aus einem Vergleich der Intensität der Interkombinationen zwischen den 3 Seriensystemen des Fe wird eine besonders enge Zusammengehörigkeit des Triplett- u. Quintettsystems vermutet, von der das Septettssystem ausgeschlossen ist. Einige Triplett- u. Quintetterme werden vom Vf. vervollständigt, bzw. neu angegeben. Bis jetzt sind rund 600 Linien des Fe gedeutet, darunter alle starken u. temperaturbeständigen, was ca. $\frac{1}{4}$ aller Linien ausmacht. (Ztschr. f. Physik 26. 1—22. München, Univ.) ULMANN.

R. Mecke und **R. Frerichs**, *Zum Isotopieeffekt bei den Kupferbanden*. Vf. schließen sich der Auffassung MULLIKENS (Nature 113. 489; C. 1924. I. 2669) an, daß die bei den Cu-Banden beobachteten Aufspaltungen als Isotopieeffekte gedeutet werden können. (Naturwissenschaften 12. 812. Bonn.) BEHRLE.

H. Gieseler und **W. Grotrian**, *Die Absorptionsspektren von Vanadium, Titan und Scandium*. Ausführliche Darst. der früher (S. 584) kurz wiedergegebenen Unterss. — Ergänzende Bemerkungen zu neueren u. erweiterten Unterss. von C. C. u. HARRIET KNUDSEN KIESS (J. opt. soc. Am. 8. 607. [1924]), die ihre Verss. im wesentlichen in der auch von den Vf. angegebenen Weise deuten. (Ztschr. f. Physik 25. 342—66. Potsdam.) KYROPOULOS.

Rudolf Tomaschek, *Über die Phosphoreszenzeigenschaften der seltenen Erden in Erdalkaliphosphoren*. I. Vf. untersucht die Emissionseigenschaften von Erdalkalioxyd- u. Erdalkalisulfidphosphoren, die seltene Erden als akt. Bestandteil enthalten, weil diese Phosphore durch das Auftreten verhältnismäßig scharfer Linien besonders geeignet erscheinen, um einen Einblick in den Emissionsmechanismus zu gewinnen. Es werden ca. 200 Phosphore hergestellt, die CaO , SrO , BaO , CaS , SrS , BaS , MgS u. ZnS als Grundmaterial u. verschiedene Mengen Sm , Pr , Tb , Nd , Er , Sc , Y , La , Gd u. Yb enthalten, u. durch ihre Kathodenstrahlenlumineszenz auf Reinheit geprüft. Zur Erregung des längeren Nachleuchtens dient Eisenbogen-, Eisenfunken- oder Zinkfunkenlicht des Lenardschen Funkenphosphoroskops, für Momentanerregung Kohlenbogenlicht. Die Emission wird okular u. photograph.

untersucht u. die Bereitungsvorschrift für die besten Phosphore, ihre Intensität, Zus. der Spektren, Erregungsverteilung, Temperaturlage u. Verh. beim Abklingen angegeben. *Sm-Phosphore* mit 0,000004 bis 0,02 g Sm auf 1 kg Grundmaterial zeigen gutes rotgelbes Nachleuchten, wobei sich die Emission auf wenige, sehr enge u. scharfe Linien von gemeinsamer Erregungsverteilung u. gleichem Temperaturverh. beschränkt; die Phosphoreszenzfähigkeit u. Schärfe der Spektren nimmt bei den Oxyd- u. Sulfidphosphoren beim Übergang von Ca über Sr zu Ba stark ab, während gleichzeitig die Temperaturlage zu tieferen Temp. wandert. Gemische von CaOSm- u. CaSSm-Phosphoren zeigen bei genügendem Sm-Gehalt die Spektren beider Komponenten unbeeinflusst, bei geringem Sm-Gehalt nur die Oxydlinien. Die Herst. von Selenidphosphoren gelang nicht. Das Spektrum der *Pr-Phosphore* ist komplizierter u. von geringerer Schärfe. Es treten zwei Banden verschiedenen Verh. auf, was Vf. mit der Existenz zweier Wertigkeitsstufen in Zusammenhang bringt. Die α -Bande ist durch tiefrotes, die β -Bande, die eine erheblich tiefere Temperaturlage hat, durch grünes Leuchten charakterisiert; die Intensität der α -Bande nimmt beim Übergang von Oxyd- zu Sulfidphosphoren u. von Ca zu Sr ab, die der β -Bande zu. *Tb* gibt trotz der Farblosigkeit seiner n. Salze mit CaO , SrO , CaS u. SrS sehr helle Phosphore mit violettem Nachleuchten; die Phosphoreszenzfähigkeit steigt von Ca zu Sr. Das Spektrum bei Lichterregung ist im Gegensatz zum Kathodenlumineszenzspektrum unscharf. *Nd-Phosphore* mit CaS u. SrS zeigen ziemlich helles grünes Nachleuchten; die Linien sind jedoch sowohl bei Dauer- als bei Momentanerregung stark verwaschen. Die Herst. nachleuchtender *Er-Phosphore* gelang nicht. Sc, Y, La, Gd u. Yb gaben kein Nachleuchten im sichtbaren Gebiet. (Ann. der Physik [4] 75. 109—42. Heidelberg, Univ.) KRÜGER.

A. Petrikaln, *Über die Chemiluminescenz des Jodids der Millonschen Base*. Beim Erhitzen auf ca. 350° zersetzt sich die *Millonsche Base* („Oxydmercurijodonitrid“) unter blauer Chemiluminescenz. Vf. untersuchte das Lumineszenzspektrum u. stellte das Linienspektrum des angeregten Hg-Atoms mit den Übergängen $1s - 2p_1$, $1s - 2p_2$ u. $1s - 2p_3$ fest, während die Resonanzlinie, entsprechend dem Übergang $2p_1 - 2s$ nicht aufzufinden war. Das gleichzeitig auftretende Bandenspektrum wurde durch vergleichende Unters. des HgJ-Spektrums mit diesem identifiziert. Die Zersetzungsenergie des Jodids der Millonschen Base kann mit großer Wahrscheinlichkeit zu 70 Cal. u. als zur Erzeugung des Spektrums hinreichend angenommen werden. (Ztschr. f. Physik 25. 292—98. Riga, Univ.) KYR.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

J. A. V. Butler, *Studien über heterogene Gleichgewichte. Teil I. Bedingungen an der Grenzfläche kristalliner Körper und Flüssigkeiten und die Anwendung der statistischen Mechanik*. Vf. zeigt, daß die Methoden der statist. Mechanik geeignet sind, eine Anzahl heterogener Gleichgewichte, insbesondere Löslichkeit, das Löslichkeitsprod., das elektromotor. Gleichgewicht von Metallen u. Oxydationspotentiale zu koordinieren. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten ist jedoch nur möglich, wenn die speziellen Bedingungen von Fall zu Fall qualitativ entwickelt worden sind. Von diesem Gesichtspunkte aus werden die Bedingungen an den Grenzflächen kristallin. Körperfl. diskutiert u. geeignete statist. Gleichungen abgeleitet. (Trans. Faraday Soc. 19. 659—65.) K. WOLF.

J. A. V. Butler, *Studien über heterogene Gleichgewichte. Teil II. Die kinetische Darstellung der Nernstschen Theorie der elektromotorischen Kraft*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt eine theoret. Darst. über die gegenseitige Beeinflussung der bei dem Auflösungsvorgang einer Elektrode in einem Elektrolyt auftretenden Einzelkräfte, die einerseits an der Metalloberfläche, andererseits in der Fl. auf die bei dem Vorgang in Bewegung gesetzten Ionen u. Elektronen wirken. Vf. gelangt zur Ansicht,

daß in einer gewissen Entfernung von der Elektrodenoberfläche ein „Gleichgewichtspunkt“ besteht, an dem die auf die Ionen vom Metall einerseits, von der Fl. andererseits ausgeübten Kräfte mit den Kräften des dort herrschenden elektr. Feldes im Gleichgewicht sich befinden. Es kann ein Ausdruck für die Zahl der diesen Gleichgewichtspunkt überschreitenden Ionen (in beiden Richtungssinnen) aufgestellt werden; er führt zu einer kinet. Deutung des „Normalpotentials“ E^0 der betreffenden Elektrode u. enthält die Lösungswärme für ein Gramm-Mol. Ionen des Elektrodenmetalls, die Ionenkonz. an der Metalloberfläche u. in der Fl. Die hiernach berechneten Werte decken sich der Größenordnung nach mit den gemessenen; die Form der entwickelten Gleichung läßt sich zwanglos mit der Nernst'schen Potentialformel in Übereinstimmung bringen. (Trans. Faraday Soc. 19. 729—33.) FRANKENBURGER.

J. A. V. Butler, *Studien über heterogene Gleichgewichte*. Teil III. *Eine kinetische Theorie der reversiblen Oxydationspotentiale an unangreifbaren Elektroden*. (II. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund der Anschauung, daß die Potentialdifferenz, welche unangreifbare, in einer Oxydations-Reduktionslsg. eintauchende Elektroden gegenüber der Lsg. zeigen, daher rührt, daß sie beim Elektronenaustausch zwischen dem reduzierenden Stoff u. dem oxydierenden als Elektronenüberträger wirken u. diese Wirksamkeit sowohl vom Maß der Adsorption bezw. der Zahl der Zusammenstöße zwischen den reduzierenden bezw. oxydierenden Stoffen mit der Elektrode als auch von deren Bewegungen innerhalb des Kraftfeldes in der Umgebung der Elektrode abhängt, formuliert Vf. einen Ausdruck für die Größe dieses Potentials. Es zeigt sich, daß dieses abhängt 1. von Ionisierungspotential, d. h., dem Energieumsatz bei der Abgabe eines Elektrons durch das reduzierende Mol., 2. von der Differenz der Hydratisierungsenergien der beiden Substanzen, 3. der thermion. Austrittsarbeit für das Elektrodenmetall u. 4. 2 „statist. Konstanten“, welche die Wahrscheinlichkeit für Austritte der Elektronen aus dem Elektrodenmetall einerseits, den redzierenden Moll. andererseits darstellen. — Die so sich ergebende, allgemeine Formulierung für die Größe des Oxydationspotentials stimmt formal mit der thermodynam. Gleichung überein u. gibt über die, das Normalpotential bestimmenden Faktoren Aufschluß. Vf. diskutiert ferner die Beziehungen zwischen dem Nernst'schen Potential eines Metalls u. dem Oxydationspotential, welches es zeigt, wenn es in eine Lsg. taucht, welche seine Ionen in verschiedenen Oxydationsstufen enthält. (Trans. Faraday Soc. 19. 734—39.) FRANKENBURGER.

J. A. V. Butler, *Studien über heterogene Gleichgewichte*. Teil IV. *Die Löslichkeit starker Elektrolyte*. (III. vgl. vorst. Ref.) Vf. entwickelt Theorien über kinet. Beziehungen bei Löslichkeitsprozessen starker Elektrolyte u. leitet eine allgemeine Gleichung ab für die Löslichkeit eines binären Salzes, in welcher das Löslichkeitsprod. der Ionen als Spezialfall erscheint. Bei Prüfung der Abhängigkeit des Löslichkeitsprod. von der Temp. der Lsg. ergab sich, daß das Hinzufügen einer anderen Substanz mit oder ohne gemeinsamem Ion den gleichen Einfluß ausübt wie die Änderung des Wärmehalts. Die Verss. bestätigten diese Regel durchaus. Im Anschluß an mathemat. Betrachtungen über diese Beziehungen, bzgl. derer auf das Original verwiesen werden muß, bespricht Vf. die Theorie der vollständigen Dissoziation starker Elektrolyte in Lsg. u. die Annahme von Aktivitäten. (Journ. Physical Chem. 28. 438—48. Swansea [Wales], Univ.) HORST.

J. R. Partington, *Überspannung und physikalische Eigenschaften*. Vf. widerlegt den Einwand von WEEKS (S. 591) gegen eine Beziehung zwischen Überspannung u. F. eines Metalls dadurch, daß die von WEEKS angeführten FF. nicht den üblichen Angaben entsprechen. (Chem. News 129. 77. London, Kingsbury Close.) JO.

W. R. Hainsworth, **H. J. Rowley** und **D. A. McInnes**, *Die Wirkung des Wasserstoffdruckes auf die elektromotorische Kraft einer Wasserstoffkalomelzelle*. II. *Der Flüchtigkeitsdruck (fugacity) von Wasserstoff und Wasserstoffion bei Drucken bis*

zu 1000 Atmosphären. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1021; C. 1922. III. 693.) Vf. dehnen die früheren Messungen der EK. der Kette $H_2 | HCl(0,1-n), HgCl | Hg$, die sich auf ein Druckintervall von 1—400 at beschränkten, bis zu 1000 at aus, was einige Abänderungen an der App. bedingt. Die Hauptverbesserung war ein Kolbenmanometer, vgl. Beschreibung u. Arbeitsweise bei SMITH u. TAYLOR (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2107; C. 1924. I. 1747). Stellt man die EK. als Funktion des log des Druckes dar, so sieht man, daß H_2 sich bei höheren Drucken nicht wie ein ideales Gas verhält, denn die Kurve weicht von einer Geraden ab. Das abweichende Verh. kann sowohl durch die bei hohen Drucken größere Löslichkeit des H_2 in dem Elektrolyten als auch durch die Änderung der HCl als ionisierendes Medium, die durch die Ggw. des Gases erzeugt wird, erklärt werden. Bei Unters. der Beziehung zwischen der Flüchtigkeit des H_2 an einer H-Elektrode u. dem Druck ergab sich, daß bei den höchsten Drucken die Änderung des Flüchtigkeitsdruckes um mehr als 100% größer ist als die entsprechende Druckänderung, was zu $\frac{3}{4}$ der Abweichung des H_2 vom idealen Gas, zu $\frac{1}{4}$ der Abnahme der relativen Aktivität der H-Ionen zuzuschreiben ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1437—43. Cambridge [Mass.], Inst. f. Technol.) JOSEPHY.

Bradford Noyes, jr., Die Änderung des Widerstands von Kohle und Graphit mit der Temperatur. Vf. bestimmt die Abhängigkeit des elektr. Widerstandes von der Temp. bei Graphit zwischen -190° u. 2000° . Dabei wurden die höheren Temp. opt. gemessen. Die Probestücke wurden in einer Vakuumröhre elektr. geheizt. Bei tieferen Temp. wurden sie mit einer Badfl. umgeben. Einige Kohlefäden, die aus Seide hergestellt waren, zeigten mit zunehmender Temp. einen linearen Anstieg des Widerstandes, dessen Verhältnis zu jenem bei Zimmertemp. sich gleich $1,07 - 0,000257 T$ ergab ($T =$ absol. Temp.) Präparierte Kohlefäden, welche aus einem Gemisch von Graphit, Kohle u. einigen metall. Verunreinigungen bestanden, zeigten ein Minimum des Widerstandes bei 400° . Oberhalb dieser Temp. steigt er dann linear an. Gereinigter Achesongraphit verhielt sich ähnlich. Sein Minimum lag bei 600° . Bei etwa 500° zeigt Graphit in Luft von $\frac{1}{4}$ at Druck einen um 4% tieferen Widerstand als im Vakuum. Mit abnehmender Temp. nimmt dieser Effekt ab. Bei Zimmertemp. ist er verschwunden. (Physical Review [2] 24. 190—99. Cornell Univ.) BECKER.

Kristian Højendahl, Die elektrische Leitfähigkeit und andere Eigenschaften von Metallen und Legierungen unter Zugrundelegung der Bohrschen Theorie. Mathematisch. (Philos. Magazine [6] 48. 349—60. Liverpool, Univ.) K. WOLF.

G. L. Addenbrooke, Elektrische Eigenschaften eines Flintglases der Dichte 6,01. Vf. bestimmte die D.E. eines Glases der annähernden Zus. $22\% SiO_2$ u. $78\% PbO$ vom Brechungsindex $n_D = 1,9201$ zu nahezu 13 mittelst einer Mischungsmethode u. mit Wechselstrom. Die Eigenschaften dieses Glases ordnen sich ein in die viel früher von HOPKINSON u. von THORNTON gemessenen. Bei sämtlichen 6 miteinander verglichenen Gläsern steigt die D.E. mit der Dichte u. entsprechend wächst die Abweichung von der Maxwell'schen Beziehung ($\epsilon = n^2$). Die Zus. des Glases mit der D. 6,01 scheint nahe der durch Mischung mit SiO_2 erreichbaren Grenze zu liegen, da sie sich nur durch einen sehr geringen Überschuß an SiO_2 von der Verb. $PbSiO_3$ unterscheidet. (Philos. Magazine [6] 45. 516—25. 1923.) KYROPOULOS.

W. Rohn, Thermoelektrische Untersuchungen an Nickellegierungen. Vf. sucht techn. brauchbare Thermoelemente für Temp. von 1100 bis 1200° zu gewinnen, welche neben Konstanz auch möglichst hohe Thermokräfte aufweisen. Zu diesem Zweck werden Legierungen von Ni mit $5\% Al, Mn, Zr, Ti, Ta, W, Mo, V, Cr$ u. mit $10\% Cu, Co, Fe, W, Cr, Mo, V$ hergestellt u. die Thermokraft dieser zu Draht verarbeiteten Legierungen gegen Pt als Normalelektrode gemessen. Die Verss. ergaben, daß Zr, Co, Fe als Legierungsbestandteile nicht in Betracht

kommen, da die Messungen dieser Thermolemente nicht eindeutig sind. Als positive Elektrode des Thermolements können Legierungen des Ni mit V, Cr, Mo, W, als negative Elektrode Reinnickel oder Legierungen mit Al u. Cu verwendet werden. Prakt. kommt V nicht in Betracht, da es nicht in genügender Reinheit zu erhalten ist. Legierungen von Ni mit mehr als 5% Al machen gießereitechn. Schwierigkeiten. Cr, W u. Mo zeigen eine weitgehende Übereinstimmung der thermoelekt. Eigenschaften. Bei 10% des Metalls wird die maximale Thermokraft erhalten. Die höchsten Thermokräfte würde man erhalten, wenn man eine Ni-Legierung mit 16% Mo mit einer Ni-Legierung mit 70% Cu kombiniert. Bei 1000° beträgt bei diesem System die Thermokraft 85 Millivolt. Würde zu einer 9,5% Cr-haltigen Ni-Legierung als dritter Bestandteil W, Fe, Ta oder Mn zulegiert, dann ergab sich keine wesentliche Veränderung der thermoelekt. Eigenschaften. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 297—300. Hanau, HERAEUS Vakuumschmelze. BECKER-ROSE.

Emilio Adinolfi, *Der Halleffekt beim Wismut mit schwachen Feldern*. Vf. hat graph. die Abhängigkeit des Hall'schen Koeffizienten vom magnet. Felde u. von der Temp. dargestellt u. im ersten Falle einen linearen, im zweiten einen exponentialen Kurvenverlauf erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. I. 500—504. Neapel.) DEHN.

Ernst Cohen, W. D. Helderman und A. L. Th. Moesveld, *Die wahre spezifische Wärme von Salzlösungen (Cadmiumjodid, Ammoniumnitrat und Zinksulfat)*. (Ztschr. f. physik. Ch. 112. 135—40. — C. 1924. II. 1163.) BEHRLE.

A. Einstein, *Quantentheorie des einatomigen idealen Gases*. Mathematisch (vgl. S. N. BOSE mit Nachschrift von A. EINSTEIN, Ztschr. f. Physik 27. 384 [1924]). (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1924. 261—67.) BEHRLE.

Witold Jazyna, *Zur physikalischen Begründung des sogenannten „reziproken Theorems“*. (Vgl. S. 1059.) Vf. zeigt, daß für Systeme, welche die Beziehung $C_v = f(T)$ erfüllen, die Nulldruckisobare $p = 0$ im ST -Diagramm mit der Entropieachse $T = 0$ zusammenfällt. Das „reziproke Theorem“ entwickelt sich daraus zu einem prinzipiellen Kriterium der betrachteten Zustandsgleichung. (Ztschr. f. Physik. 27. 254—56. Petersburg.) BECKER.

A₃. Kolloidchemie.

J. Leimdörfer, *Quellbare Lösungen*. Bei den bekannten Lösungserscheinungen unterscheidet Vf. zwei große Gruppen von Koexistenzen: 1. Auswählende Koexistenzen, 2. Wahllose Koexistenzen. Die Komponente, welche den Träger der Koexistenz bildet, ist im ersten Falle das Lösungsm., im zweiten Falle das Dispersionsm. Die versprengte Komponente, die aus einer großen Anzahl zusammenhangloser Phasen besteht, ist in der auswählenden Koexistenz der gel., in der wahllosen der dispergierte Anteil. Dementsprechend ist die auswählende Koexistenz eine Lsg., die wahllose eine Dispersion. Die Komponenten der auswählenden Lsg. vereinigen sich bei gegenseitiger Berührung freiwillig (autogene Lösungssysteme; z. B. NaCl in W.). Bei Dispersionen erfolgt die Verteilung nur durch Anwendung bestimmter Methoden der Kolloidtechnik (exogene Lösungssysteme; z. B. NaCl in Bzn.).

Da es nicht möglich ist, nach generellen oder speziellen Methoden quellbare Lsgg. zu erhalten, zählt Vf. die quellenden Koexistenzen zu den auswählenden Lsgg. u. nicht zu den Dispersionen. Seife quillt im W., Gummi in Bzn.; Seife gibt in Bzn. wie Gummi in W. nur eine nicht quellende Dispersion. Die Gruppe der Lsgg. zerfällt also in 1. wahre Lsgg., 2. quellende Lsgg. Während bei der wahren Auflösung das makroskop. Stück ohne Zwischenstufe in die gel. Einheit übergeht u. die Fl. andere physikal. Eigenschaften annimmt, verläuft bei den quellenden Lsgg. der Lösungsvorgang in Zwischenstufen, wobei der feste Bestandteil die Fl. aufnimmt u. so die Rolle des Lösungsm. übernimmt. Die Veränderung der physikal.

Eigenschaften erleidet also die ursprünglich feste Komponente u. nicht die Fl. (Chem. Umschau a. d. Geb. der Fette, Ole, Wachse, Harze 30. 265—69. 1923.)

K. LINDNER.

E. Berl und W. Pfannmüller, *Zur Kenntnis der Schwimmverfahren*. III. *Das Verhalten der Tonerden bei dem Schwimmvorgang*. (II. vgl. S. 1778.) Abhängigkeit der Flotation von Herstellungsmethode, Hydratwassergehalt, Ladungssinn der Suspension konnten Vf. nicht feststellen. Wie bei Quarz bleibt auch bei Korund die durch Glühen verursachte Änderung auf die Oberfläche beschränkt. Ausgeprägtes Aufschwimmen hydrophiler Körper infolge Farbstoffzusatz ist nur zu erwarten, wenn fester Körper u. Farbstoff im Gegensatz Base zu Säure oder umgekehrt stehen; es gilt z. B. der Gegensatz Quarz — bas. Farbstoff; Carbonat oder Tonerde — saurer Farbstoff. (Kolloid-Ztschr. 35. 106—9.)

v. HAHN.

E. Berl und W. Pfannmüller, *Zur Kenntnis der Schwimmverfahren*. IV. *Versuch der Anreicherung eines Phosphates mit Hilfe des Schwimmvorganges*. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Abtrennung des Phosphates von der aus Carbonat bestehenden Verunreinigung gelang nicht, da Phosphate u. Carbonate wahrscheinlich infolge Komplex- oder Mischkristallbildung nicht mechan. trennbar sind. (Kolloid-Ztschr. 35. 110—11. Darmstadt, Techn. Hochsch.)

v. HAHN.

H. H. Paine und G. T. R. Evans, *Eine Methode zur Messung der Koagulationsgeschwindigkeit kolloidaler Lösungen innerhalb weiter Grenzen*. Im Anschluß an die Arbeiten von SMOCHULOWSKI (Kolloid-Ztschr. 21. 98; C. 1917. II. 276) u. FREUNDLICH (Kolloid-Ztschr. 23. 163; C. 1919. I. 789) wurde die Koagulation kolloider Cu-Lsgg. (nach BREDIG hergestellt) innerhalb weiter Grenzen der Elektrolytkonz. unter Anwendung des hemmenden Einflusses von Stärke untersucht. Sehr rasche Koagulationen lassen sich auf diese Weise mit Hilfe gewöhnlicher Methoden beobachten. Als Meßmethode diente die von PAINE (Kolloidchem. Beihefte 4. 24. [1912]). Es ergibt sich ein „Transformationsfaktor“ zur Berechnung derjenigen Koagulationsgeschwindigkeit, die das reine Kolloid besitzen würde. Die Versuchsergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Freundlich'schen Gleichung für die Änderung der Koagulationsgeschwindigkeit mit der Elektrolytkonz. u. bestätigen insbesondere die Existenz einer maximalen Koagulationsgeschwindigkeit. Stärkekonz. unterhalb einem gewissen Minimum beeinflussen die Koagulationsgeschwindigkeit nicht. Drückt man diesen Einfluß durch Transformationsfaktoren aus, so ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Transformationsfaktors u. der Stärkekonz. in u. über einem Minimalwert. Die Daten von 3 Versuchsreihen sind tabellar. geordnet; obige lineare Beziehung graph. dargestellt. Bzgl. rechner. Einzelheiten im Anschluß an KRUYT (Kolloid-Ztschr. 22. 81; C. 1918. II. 241) sei auf das Original verwiesen. (Trans. Faraday Soc. 19. 649—58. Johannesburg, Univ.)

K. WOLF.

Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Walter Fremery, *Über die einfachsten Zinnsäuren*. (VI. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele). (V. vgl. WILLSTÄTTER u. KRAUT, S. 811.) Darst. von Monozinnsäure (Orthozinnsäure) (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 63; C. 1924. I. 625) 10 g Pinksalz werden gel. in 100 cem W., das Filtrat wird eingetragen (unter kräftigem Rühren) in 40 cem W. + 6 g NH₄Cl + 2,3 g NH₃, danach gelinde erwärmt u. 5 Min. kräftig gerührt; die Suspension wird in 1½ Liter W. gegossen, gut durchgeschüttelt u. auf 6 Zentrifugengläser verteilt; nach dem ersten Zentrifugieren wird der Nd. von je 2 Gläsern mit ½ Liter W. durchgeschüttelt u. wieder zentrifugiert (15 Min.) nach Dekantieren wird erneut mit W. geschüttelt u. noch zweimal zentrifugiert (beim 4. Mal 20 Min.). Das so dargestellte Prod. enthält schätzungsweise noch 0,02% Cl, bildet einen flockigen, auch bei großem W.-Gehalt steifen Brei, mit Lackmus entsteht ein nicht auslaufender Farbblack, einer wss. Lsg. von Alizarinrot S wird der Farbstoff sofort

unter B. eines feurigen Lackes entzogen. Das frisch dargestellte Präparat (2 cem wss. Suspension = 2 mg SnO₂ + 50 cem Reagens) ist in 1/2%ig. HCl klar l., nach kurzem Altern in 1%ig. HCl in 2 Stdn. klar l.; es wird peptisiert durch 1/4—1%ig. H₂SO₄ u. HNO₃, ist klar l. in 2 1/2 u. 5%ig. H₂SO₄ u. HNO₃, u. wird durch 1/2 bis 5%ig. CH₃COOH nicht peptisiert; klar l. in verd. Alkalien (auch 0,25%ig. NH₄OH). — Das Gel aus 10 g Pinksalz wird nach der in der V. Mitteilung beschriebenen Methode durch dreimaliges Dekantieren mit Aceton bei —35 bis +56° getrocknet, Aceton durch Ä. verdrängt, danach evakuiert. Aus den analyt. Unterss. (Tabelle im Original) ergibt sich folgendes: das Gel der Monozinnsäure enthält acetontrocken bei —35 bis —10° etwa 35% W., innerhalb dieser Temp. ist demnach *Stannihydroxyd* als Hydrat, Verb. Sn(OH)₄·H₂O, acetonbeständig. Bei 10—20° hat das Gel die Zus. Sn(OH)₄. Die Trocknungskurve (Abb. vgl. Original) verläuft bis zur Temp. des sd. Acetons nicht ohne Knicke, es erfolgt also kein direkter Zerfall in SnO₂, H₂O; die Abgabe von H₂O kann nur durch Kondensation mehrerer Mol. erfolgen. — Die Acetontrocknungskurve der Monozinnsäure trifft mit der der *a*'-Zinnsäure bei 56° zusammen. Die Zus. der einfachsten kondensierten Zinnsäure 2Sn(OH)₄—H₂O wird erst nahe dem Kp. des Acetons durchschritten. Durch 3-tägige Einw. von sd. Aceton sinkt der Wassergehalt der Monozinnsäure auf etwa 15%. — Die aus der Monozinnsäure hervorgehende *a*'-Zinnsäure hat (acetontrocken) bei 0 bis +10° annähernd die Formel der *Orthodizinn säure*, 2Sn(OH)₄—H₂O = SnO₂, 1 1/2 H₂O; von 30° bis zum Kp. des Acetons hat *a*'-Zinnsäure die Zus. einer *Orthotetrazinnsäure*, 4Sn(OH)₄—3H₂O = 4SnO₂, 1 1/4 H₂O; dieselbe Verb. entsteht aus Monozinnsäure durch längeres Behandeln mit sd. Aceton; durch noch weiteres Erhitzen mit Aceton bleibt die Zus. unverändert. — Bei gewöhnlicher Temp. acetontrocknete *a*'-Säure wird an trockner Luft wasserärmer, im Hochvakuum über P₂O₅ getrocknet entsteht ein Prod. der Zus. SnO₂, 1H₂O (= 12% H₂O); diese Zus. bleibt in trockenem Luftstrom bis 65° konstant u. sinkt bis 150° langsam auf 7% H₂O. Im Gegensatz hierzu erreicht die Monozinnsäure im Hochvakuum auch nach längerer Zeit diese Hydratstufe nicht; die bei 56° mit Aceton getrocknete Säure wird jedoch auch zu SnO₂, 1H₂O im Exsiccator entwässert. Diese Verb. ist nicht als anhydr. Monozinnsäure aufzufassen, sondern kann eventuell aus *Tetrazinnsäure* hervorgegangen sein: [Sn(OH)₃·O·Sn(OH)₂·O·Sn(OH)₂·O·Sn(OH)₃]—H₂O. Unterschiede im Verb. gegen Mineralsäuren deuten auf Differenzen im Kondensationsgrade der Zinnsäuren hin.

Zu Vergleichszwecken wurde ein *Ferrihydroxyd*-Gel dargestellt, das seinen Eigenschaften nach sich als zwischen dem beständigeren Al(OH)₃ u. dem unbeständigen Sn(OH)₄ stehend erwies. Das Prod. wurde erhalten aus 100 g Ferriammoniumalaun in 200 cem W. durch Einrühren in 800 cem W. + 10,8 g NH₃ + 27,5 g NH₄Cl, 1/2-std. Rühren, Auffüllen auf 4 Liter u. wiederholtes Dekantieren (wobei bei den ersten Malen einige cem konz. NH₄OH zugeben werden). Die Acetontrocknung bei +10 bis +20° ergab niedrigeren H₂O-Gehalt als der Verb. Fe(OH)₃ entspricht; es ist anzunehmen, daß dieses Hydrogel je nach der Dispersität mehr oder weniger rasch H₂O verliert; ein frisches bei —15° mit Aceton getrocknetes Präparat entsprach etwa der Formel Fe(OH)₃, 1H₂O. Diese Präparate geben mit 1%ig. HCl in 5 Min. klare, rotbraune Lsgg. von bas. Chlorid, auf Zusatz von 1 Tropfen verd. H₂SO₄ entsteht der Tyndalleffekt; die HCl-Lsg. wird nach 1/4 Stde. hellgelb, durch H₂SO₄ entsteht kein Tyndalleffekt; mit 2%ig. HCl entsteht die rote Lsg. in 1/2, die gelbe in 2 Min., mit 0,1%ig. in 2 bzw. 5 Tagen; mit viel 3%ig. CH₃COOH (w.) fast klare gelbrote Lsg.; mit sd. 1%ig. NaOH keine Veränderung. Wird, wie bei Darst. der Zinnsäuren, die W.-Verdrängung durch Zentrifugieren beschleunigt, so gibt die Verb. mit 0,1%ig. HCl in 45 Min. gelbrote Lsg. von bas. Chlorid, die beim Stehen über Nacht in fast farblose FeCl₃-Lsg. übergeht u. durch H₂SO₄ nicht getrübt wird; Wärme beschleunigt B. der hellen

Lsg. — Durch 4-std. Erwärmen mit 2%ig. CH₃COOH entsteht klare, gelbrote, durch H₂SO₄ trübbare Lsg., mit 12%ig. CH₃COOH entsteht schon bei gewöhnlicher Temp. eine gelbrote, durch H₂SO₄ nicht trübbare Lsg., die über Nacht hellgelb wird.

Vf. weisen schließlich auf den Unterschied der Entwässerungskurven von kristallisierten Hydraten u. Hydrogelen hin. Bei ersteren zeigen die aus Temp. u. W.-Gehalt ein treppenförmiges Aussehen, weil infolge gleichartiger Bindung der Masseteilchen so lange W. abgegeben wird, bis die ganze M. in das neue Hydrat bzw. Anhydrid übergegangen ist. Bei den Hydrogelen dagegen ist die Zahl der Bausteine an der Oberfläche nicht mehr verschwindend klein gegenüber den inneren; bei ihnen wird die neue Hydratstufe erst dann vollständig erreicht, wenn auch die inneren Teilchen mit merklicher Schnelligkeit in die neue Form übergehen. Die Zerfallstemp. eines Hydrogels wächst mit der Entw. seiner Oberfläche. Die in den Mitteilungen I.—VI. erhaltenen verschiedenen Formen der Entwässerungskurven bzw. Beständigkeitsintervalle der Hydrogele sind hierauf zurückzuführen: die in den letzten beiden Abhandlungen gefundenen Beständigkeitsintervalle sind dadurch erhalten worden, daß die Acetontrocknung die Dispersität erhält, während die langsame Trocknung im Hochvakuum zu Teilchenvergrößerung führt, eine Erscheinung, die auch durch Erhöhung der Temp. hervorgerufen wird; bei Unters. von Hydrogelen sind diese Tatsachen zu beachten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1491—1501. München, Akad. d. Wissensch.)

HABERLAND.

Arthur Milnes Morley und **John Kerfoot Wood**, *Das Verhalten der Titansäure gegen Chlorwasserstoffsäure*. Die von COLLINS u. WOOD (Journ. Chem. Soc. London 121. 441. 1122; C. 1922. III. 28. 661) für das verschiedene Verh. von α - u. β -Zinnsäure entwickelte Theorie wurde auf *Titansäure* ausgedehnt u. bewährte sich auch hier. Die Löslichkeit von α - u. β -Titansäure in HCl verschiedener Konz. wurde in Verss., die sich über bis zu 182 Tagen erstreckten, untersucht. Die weniger komplexe α -Form wurde aus TiCl₄ durch Füllen mit NH₃ bei 25°, die komplexere β -Form auf dieselbe Weise bei 100° dargestellt. Die einzelnen Präparationen wiesen je nach der Art der weiteren Behandlung, insbesondere des Trocknens, Unterschiede auf. Der Gehalt der Lsg. an HCl wurde titrimetr., an Ti durch Red. mit Al u. Titration mit Eisenalaun (vgl. S. 514) bestimmt. Bei wachsender HCl-Konz. wuchs die gel. Menge Ti zuerst vom Anfangspunkt A bis zu einem Maximum B, sank dann auf ein Minimum C, um bei weiterem Zusatz von HCl wieder zu steigen. Durch Ultrafiltration vor der Analyse ergab sich, daß der Teil A—C der Löslichkeitskurve dem gemeinsamen Auftreten von gel. u. kolloidaler Titansäure angehörte, während hinter C nur gel. Säure vorhanden war. C lag für α -Säure bei 0,25-n., für die β -Form bei 1,5-n. HCl. Es wird angenommen, daß HCl zunächst peptisierend, dann ausflockend u. schließlich lösend wirkt. Mit steigendem Alter der Lsgg. nahm bei der α -Form die Löslichkeit ab, bei der β -Form zu. Vf. schließen, daß unter der Einw. der HCl sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der leichter l. α - u. der schwer l. β -Form ausbildet, was die geschilderten Alterungserklärungen zwanglos erklärt. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1626—34. Manchester, Univ.)

HERTER.

Leonard Anderson, *Prüfung der Smoluchowskischen Gleichung in Anwendung auf das Ausflocken von Goldsolen*. (Vgl. KRUYT u. ARKEL, Kolloid-Ztschr. 32. 29; C. 1923. I. 1527.) Vf. benutzte zur Prüfung der Smoluchowskischen Gleichung $v_t = v_0 / (1 + t)$ die Methode von HATSCHEK (Trans. Faraday Soc. 17. 499; C. 1922. IV. 528). Die beobachteten Erscheinungen werden in 3 Gruppen eingeteilt: 1. rasches Ausflocken, 2. mittlere Ausflockungsgeschwindigkeit, 3. langsames Ausflocken. Die benutzten Au-Sole wurden nach folgenden Methoden hergestellt: Na-Citratmethode, nach HATSCHEK, Formaldehydmethode, u. die colorimetr. Best.

der Ausflockungsgeschwindigkeit unter Anwendung von HCl, KCl, BaCl₂, AlCl₃ durchgeführt. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß obige Gleichung für das Gebiet der schnellen Ausflockung zutrifft, u. am besten für eine gewisse Konz. von BaCl₂. Es wurde ferner ein Gebiet der langsamen Ausflockung gefunden, in dem die Gleichung versagt. Diesbezügliche Erklärungsmöglichkeiten werden diskutiert. Vf. gelangt zu dem Endergebnis, daß obige Gleichung, so wie sie vorliegt, nur zulässig ist für schnelle Ausflockung; ihre Anwendung auf alle Ausflockungstypen läßt eine Abänderung der Gleichung erforderlich erscheinen, bei der die Abnahme des Wahrscheinlichkeitsfaktors bei fortschreitender Ausflockung einerseits u. die Existenz unvollständiger Ausflockung andererseits zu berücksichtigen ist. (Trans. Faraday Soc. 19. 623—33.)

K. WOLF.

Leonard Anderson, *Der Einfluß von Rohrzucker auf die Ausflockungsgeschwindigkeit eines Kolloids durch einen Elektrolyten*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. stellte sich die Aufgabe, die aus der Literatur (vgl. CHATTERJE u. DHAR, Kolloid-Ztschr. 28. 235; C. 1921. III. 983) nicht mit Sicherheit zu entnehmende peptisierende Wrkg. von Rohrzuckerlsg. zu untersuchen. Der Zusatz von Rohrzuckerlsg. zu einem kolloiden System erhöht die Viscosität u. dürfte die Ausflockungsgeschwindigkeit erniedrigen. Dieser Zusatz beeinflußt jedoch nicht nur die Beweglichkeit der kolloiden Teilchen, sondern auch die der ausflockenden Ionen. Die Verss. wurden unter Benutzung der App. von HATSCHKE (l. c.) in der Weise durchgeführt, daß die Zahl der kolloiden Teilchen im Liter ca. $3 \cdot 10^{18}$ betrug, während die Ionenzahl variierte von $0,83 \cdot 10^{22}$ /Liter im Falle von KCl bis ca. $0,83 \cdot 10^{21}$ /Liter im Falle von HCl. Als Arbeitshypothese galt die Voraussetzung: werden 2 Proben derselben kolloiden Lsg., deren Viscosität variiert wird, ausgeflockt, so muß die Ausflockungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Viscosität des Milieus sein. Dementsprechend wurden aliquote Mengen einer kolloiden Lsg. bei Ggw. variierender Rohrzuckermengen mit Elektrolyten behandelt u. zwar in der einen Versuchsreihe (a) bei konstanter Elektrolytkonz., in der anderen (b) bei konstanter Aktivität des ausflockenden Ions. Für die Ausflockung von Au-Solen bei 25° durch HCl, BaCl₂ u. KCl in Ggw. wechselnder Mengen von Rohrzucker ergab sich folgendes: 1. HCl, (a). Die Ausflockungszeit hat ein Maximum bei ca. 10% Rohrzucker; (b) die Ausflockungszeit nimmt zu, bis 10% Rohrzucker erreicht sind, u. bleibt dann konstant. 2. BaCl₂. In beiden Versuchsreihen durchläuft der Wert von T/η (T = absol. Temp., η = Viscosität des Milieus) ein Maximum bei ca. 10% Rohrzucker. 3. KCl, $[K']$ = konst. Wider Erwarten nahm T/η mit dem Zuckergehalt stetig zu. Vf. schließt hieraus, daß Rohrzucker eine ausgesprochen peptisierende Wrkg. auf kolloides Au ausübt, u. eine spezif. Zunahme der Ausflockung im Falle der H- u. Ba-Ionen über u. außer der Aktivitätserhöhung dieser beiden Ionen bewirkt. Rohrzucker verhält sich jedenfalls nicht passiv gegenüber Ionen u. Au-Solen, sondern zeigt entgegengesetztes Verh. Aus den ausführlichen Versuchsdaten, die auch graph. wiedergegeben sind, ergibt sich allgemein, daß die ausflockende Eigenschaft eines Ions mehr von seiner Aktivität als von seiner Konz. abhängt. Es besteht hiernach ein Zusammenhang zwischen dem typ. kolloiden Ausflockungsvorgang u. der Kinetik chem. Änderungen in homogenen Systemen. (Trans. Faraday Soc. 19. 635—48. Liverpool, Univ.)

K. WOLF.

P. Lecomte du Noüy, *Oberflächenspannung kolloider Lösungen und Dimensionen einiger organischer Moleküle*. (Philos. Magazine [6] 48. 264—77. — C. 1924. II. 1062.)

K. WOLF.

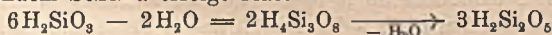
C. H. Bosanquet, *Über das Fließen von Flüssigkeiten in Capillarröhren*. Das Problem wurde bereits von WASHBURN (Physical Review 17. 273) u. von RIDEAL (Philos. Magazine [6] 44. 1152; C. 1923. III. 1194) behandelt. Ersterer vernachlässigte die Kräfte, die infolge Änderung der kinet. Energie der Flüssigkeitssäule auf-

treten. Vf. untersucht deren Wrkg. u. die Umstände, unter denen sie vernachlässigt werden können. Die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes vorausgesetzt, untersucht Vf. zunächst den einfachsten Fall des Ausflusses der Fl. aus einem großen Behälter in eine evakuierte horizontale Capillare u. leitet die Bewegungsgleichung ab, aus der sich die Beziehungen von WASHBURN u. RIDEAL [als Spezialfälle ergeben, sowie die Formel für ein geneigtes Capillarrohr. Eine Näherungslösung wird für den Fall zweier einander berührender Fl. gegeben. (Philos. Magazine [6] 45. 525—31. 1923. Oxford.)

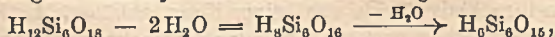
KYROPOULOS.

B. Anorganische Chemie.

Robert Schwarz und **Ernst Menner**, *Zur Kenntnis der Kieselsäuren*. I. Durch Zers. von Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ u. $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (synthet. dargestellt durch Schmelzen von Quarzpulver + Na_2CO_3 oder NaHCO_3) mittels 80%ig. H_2SO_4 bei 15° wurden **I Meta-**, **II Di-** u. **III Trikieselsäure** als weiße feinkörnige Pulver erhalten. Die analyt. Unters. ergab, daß alle 3 Säuren ca. 5% adsorbiertes überschüssiges W. enthielten, das durch Behandlung mit absol. A. u. Ä . entfernbar war, wodurch die Säuren den annähernd theoret. H_2O -Gehalt für die entsprechenden Hydrate erhielten. Die Metasäure (H_2SiO_3) gibt beim Stehen an Luft schnell H_2O ab, der theoret. erforderliche H_2O -Gehalt (23%) wird bald unterschritten, die Säure ist demnach unter dem jeweiligen Dampfdruck der Luft bei Zimmertemp. nicht beständig. Um festzustellen, ob die Säuren definierten Hydraten entsprechen, wurden ihre Entwässerungskurven ermittelt, indem I bei 20° in einem Exsiccator über H_2SO_4 , II u. III über P_2O_5 entwässert wurden. Es ergab sich (Kurven im Original) folgendes: Präparat I (30% H_2O) verliert zunächst rasch H_2O , bei 24,1% ist eine 2—3 Stdn. währende Konstanz festzustellen (entsprechend dem Hydrat H_2SiO_3), danach sinkt der H_2O -Gehalt auf 16%, bleibt ca. 4 Stdn. konstant, dann erfolgt allmählich Abgabe bis 13%; von hier ab wird 12 Stdn. lang kein W. abgegeben, u. schließlich hört bei 11% die H_2O -Abgabe vollständig auf (Gesamtdauer des Vers. 160—180 Stdn.). Die Erscheinungen deuten darauf hin, daß bei der Entwässerung von H_2SiO_3 zwei neue Hydratstufen entstehen: *Verb.* $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ (16,6% H_2O) u. *Di-*kieselsäure, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (13,03% H_2O); ob das Endprod. mit 11% H_2O einem bestimmten Hydrat (12SiO_2 , $5\text{H}_2\text{O}$) entspricht, hat noch nicht entschieden werden können. Die Säure $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ entspricht der von TSCHERMAK (Ztschr. f. physik. Ch. 53. 349 [1905]) beschriebenen *Granatsäure*, die Säure $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ der *Datolithsäure* desselben Autors. Die beobachteten Diskontinuitäten bei der Entwässerung traten auch mit derselben Verb. bei 32° auf, hier war die Entwässerungsgeschwindigkeit nur größer u. der Haltepunkt bei 16% kam nicht zum Ausdruck. — Die Dehydratisierung kann nach folgendem Schema erfolgt sein:



oder wenn die Abgabe von H_2O aus einem Mol. erfolgt:



die Metakieselsäure wäre hiernach also mindestens als hexamer aufzufassen. — **II** ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) u. **III** ($\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$) verlieren das adsorbierte H_2O schnell; sobald die entsprechende Hydratstufe erreicht ist (13 bzw. 9,1% H_2O), verläuft die H_2O -Abgabe außerordentlich langsam, so daß über das Auftreten anderer Hydratstufen noch nichts Sicheres mitgeteilt werden kann. Die B. der genannten Kieselsäuren aus den Alkalisilicaten ist ein typ. topochem. Vorgang. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1477—81. Freiburg i. B., Univ.)

HABERLAND.

G. Urbain, *Fünfundzwanzig Jahre Untersuchung der Yttriumerden*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 265; C. 1924. I. 1754.) Vf. gibt eine Übersicht u. ein

Referat über seine 53 Arbeiten, welche die Trennung, den Nachweis, die chem. u. physikal. Eigenschaften der seltenen Erden behandeln. Andere Literatur ist nicht angeführt. (Chem. Rev. 1. 143—85. Paris, Univ.) BECKER.

M. Ramon Nayar, H. E. Watson und J. J. Sudborough, Reaktionen von Chromaten bei hohen Temperaturen. I. Synthese und Zersetzung von Calciumchromat, Natriumchromat und Magnesiumchromat in Luft. Beim Erhitzen an der Luft beginnt die Zers. von reinem CaCrO_4 unter O_2 -Abgabe bei etwa 1000° . Die Zers.-Temp. wird durch Zugabe von CaO herabgesetzt. Die Zers. ist selbst bei 1300° nicht vollständig. Mit dem Gehalt an CaO wächst bei gegebener Temp. der Grad der Zers., wobei die B. mehrerer fester Lsgg. angenommen werden kann. Durch Erhitzen von Gemischen von CaO u. Cr_2O_3 konnte das Vorliegen von verschiedenen Reaktionsprodd. im Gleichgewicht miteinander bestätigt werden. Von 600° ab findet die B. von CaCrO_4 aus dem Gemisch von CaO u. dem Cr_2O_3 statt. — Na_2CrO_4 wird bei 1000° noch nicht zers. Na_2CO_3 u. Cr_2O_3 geben nach 4stdg. Erhitzen bei 755° einen stets quantitativen Anteil an Chromat, welche Zeit durch Zusatz von CaO verkürzt werden kann. Oberhalb 1000° tritt zwar eine leichte Zers. ein, doch ist die Reaktionsdauer der B. von Na_2CrO_4 bei dieser Temp. nur etwa 5 Min. Ferrioxyd wirkt in allen Fällen beim Zusatz als Verzögerer. Chromit (Chromeisenerz) wird unterhalb 800° nur schwach von einer Mischung aus Na_2CO_3 u. CaO angegriffen. Bei 850° ist die Einw. beschleunigt u. der Reaktionsverlauf ist dann ähnlich wie bei Verwendung von reinem Cr_2O_3 . — MgCrO_4 wird bei 650° vollständig zers. Die zwischen MgO u. Cr_2O_3 stattfindende Rk. ist bei Temp. unterhalb 600° sehr mäßig selbst nach 5 Stdn. ist die Ausbeute an Chromat nur gering. Nach längerem Erhitzen von MgCrO_4 bei 700 — 900° bildet sich eine in HCl unl. Substanz der stöchiometr. Zus. 5MgO , $4\text{Cr}_2\text{O}_3$, wie auch aus äquimolekularen Mengen MgCrO_4 u. MgO die B. einer Verb. der Zus. 6MgO , $5\text{Cr}_2\text{O}_3$ beobachtet wurde. (Journ. of the Indian Inst. of Science 7. 53—70. Bangalore.) HORST.

K. Harnacker und E. Bassow, Ätzfiguren und Zwillingsbildungen im Eisen. Vf. führen in einer Anzahl von Mikrophotographien den Nachweis der Zwillingsbildung in Fe . Es handelt sich in allen Fällen um sogenannte Deformationszwillinge, welche durch Rekrystallisation zum Verschwinden gebracht werden können. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 312—14.) BECKER.

P. Oberhoffer, Zur Kenntnis der Eisen-Siliciumlegierungen. Fügt man zum Fe in steigendem Maße Si , so tritt ein Sinken der δ - γ -Umwandlungstemp. in den Fe-Mischkristallen ein, wogegen die γ - β -(α)-Umwandlungstemp. steigt, im Gegensatz zu den entsprechenden Umwandlungen in den Systemen Fe-C , Fe-Cu , Fe-Mn , Fe-Ni usw. Da beide Umwandlungen nur bis zu einem geringen Si -Gehalt zu verfolgen sind, ferner Transformatorenmaterial mit 4% Si erst bei 1050° rekrystallisiert, nimmt Vf. an, daß die Kurven der δ - γ - u. der γ - β -(α)-Umwandlung einen geschlossenen Kurvenzug bilden u. von einer gewissen Konz. — höchstens 5% Si — ab γ -Fe-Kristalle nicht mehr vorkommen. (Stahl u. Eisen 44. 979. Aachen.) LÜDER.

Otto Hengstenberg, Über die Dichte von Eisen-Siliciumlegierungen und deren Beziehung zum Zustandsdiagramm. Vf. hat die D. von Fe-Si-Legierungen von 25% Si (spezif. Vol. 0,155) bis 95% Si (spezif. Vol. 0,419) mit Hilfe des Pyknometers bestimmt. Die Proben wurden durch Zusammenschmelzen von schwed. Holzkohlen- Fe mit reinem Si gewonnen u. im pulverisierten Zustande verwendet. Als Pyknometerfl. diente Leichtbenzin. Die Prüfung von techn. Ferrosilicium ergab gegenüber dem reinen Messungsabweichungen bis 2%. Die Kurve der spezif. Volumina in Abhängigkeit von der Konz. zeigt bei der Verb. FeSi u. der beginnenden Si -Ausscheidung bei 61,5% einen Knick. Das Vorhandensein eines Knickpunktes bei 50,1% Si bestätigt auch die Existenz der Verb. FeSi_2 bei gewöhnlicher Temp., die von mehreren Forschern gefunden, auch in Drusen des techn. Prod. mitunter

vorhanden ist, deren Bestand von anderen jedoch bestritten wird. (Stahl u. Eisen 44. 914—15. Hürth b. Köln.) LÜDER.

Kurt Fischbeck, *Über das Dreistoffschaubild der Eisen-Chrom-Kohlenstofflegierungen*. Vf. entwirft auf Grund der früheren Arbeiten verschiedener Forscher das Diagramm Fe-Cr-C bis zu C-Gehalten, die den Verb. Fe_3C u. Cr_7C_3 entsprechen. Das System Fe- Fe_3C ist genügend aufgeklärt, im System Fe-Cr wird die Existenz der Verb. Fe_2Cr (etwa 30% Cr) u. ihrer Eutektica mit Fe bei 15% Cr u. mit Cr bei 60% Cr als erwiesen betrachtet. Die Schmelzkurve Cr- Cr_7C_3 weist ein eutekt. Minimum auf, das gleiche die Schmelzkurve Fe_3C - Cr_7C_3 in der Nähe von Fe_3C . — Im ternären Gebiet gibt es 5 Flächen primärer Ausscheidung, die sich in 7 Kurven unvarianten Gleichgewichtes, bzw. 3 Punkten nonvarianten Gleichgewichtes schneiden. Einer dieser Punkte ist ternär-eutekt. u. liegt in der Nähe des Ledeburit genannten Eutekticums Fe- Fe_3C . Das ternäre Eutekticum besteht aus Zementit, einem mit C u. Cr gesätt. γ -Fe-Mischkristall bestimmter Konz. u. einem an Cr u. Fe gesätt. Cr_7C_3 -Mischkristall ebenfalls bestimmter Konz. — An dem zweiten nonvarianten Punkte scheiden sich drei gesätt. Mischkristallarten γ -Fe, Fe_2Cr u. Cr_7C_3 aus, u. im dritten Punkte, dessen Konz. noch nicht festgestellt ist, sind drei gesätt. Mischkristalle Fe_2Cr , Cr u. Cr_7C_3 im Gleichgewicht. (Stahl u. Eisen 44. 715—19. Göttingen.) LÜDER.

A. J. Allmand und **A. N. Campbell**, *Die elektrolytische Abscheidung von Mangan*. I. Vff. untersuchten die elektrolyt. Abscheidung von Mn aus den wss. Lsgg. seines Sulfats u. Chlorids, in Zusammenhang mit dem Einfluß der Elektrolytzus., Stromdichte, Temp., u. der benutzten Versuchsanordnung. Letztere bestand aus einer rechtwinkligen Glaszelle als Kathodenraum, in der 2 poröse Zellen hineingestellt wurden, in denen Pt-Anoden steckten. An dem unteren Teil der rotierenden Al-Kathode war ein Glasrührer angebracht. Der Katholyt enthielt pro Liter 300 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 100 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. 2,5 g 0,05-n. H_2SO_4 ; der Anolyt war 1,5-n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,05-n. H_2SO_4 . Die Acidität des Katholyten wurde durch Zusatz von H_2SO_4 möglichst konstant gehalten. Es ließen sich kleine Mengen (5,1 g) von reinem Mn in festhaftender Form bei einer Stromausbeute von 40—50% darstellen. Es gelang dagegen nicht, größere Mengen Mn zu gewinnen. Bzgl. der Einzelheiten u. der Diskussion der Daten von 10 Versuchsreihen (auch negativ verlaufende Verss. sind eingehend beschrieben) sei auf das Original verwiesen. — Vff. überprüften die ihnen erst kurz vor Abschluß ihrer Arbeit zugänglich gewordene Arbeit von GRUBE u. METZGER (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 17; C. 1923. III. 285.) Hierbei ergab sich, daß unter Anwendung von MnCl_2 im Anodenraum MnCl_4 entsteht, woraus früher oder später die kathod. Abscheidung von MnO_2 resultiert. Wurde dagegen in obiger Versuchsanordnung als Katholyt 6-n. MnCl_2 + 1,5-n. NH_4Cl u. als Anolyt 1,5-n. NH_4Cl benutzt, so ergab sich reines metall. Mn unter den von GRUBE u. METZGER angegebenen Bedingungen. Vff. erzielten hierbei eine 55%ig. Stromausbeute. Das abgeschiedene Mn ist jedoch knotenförmig u. sehr locker. Besonderer Nachdruck wird auf die Anwendung einer großen Katholytmenge oder einer kleinen kathod. Stromdichte gelegt, zwecks Vermeidung des $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -Nd. im Katholyten während einer längeren Versuchsdauer. (Trans. Faraday Soc. 19. 559—70. London, Univ.) K. WOLF.

C. Mazzetti und **F. de Carli**, *Reaktionsfähigkeit des Borsäureanhydrids mit Metalloxyden in festem Zustande*. (Vgl. Atti I. Congr. naz. Chim. pur. ed appl. 1923. 444; C. 1924. I. 1977.) Vff. haben fein gepulverte Gemische von B_2O_3 u. Metalloxyd im elektr. Ofen allmählich erhitzt u. mittels eingesenkten Thermo-elementes das Zeit-Temp.-Diagramm aufgestellt. — Mit CaO im Mol.-Verhältnis 1:1 stieg die Temp. plötzlich von 625—1020°; die Mischung war geschmolzen u. hatte sich in ein weißes, hartes Prod. verwandelt. — BaO reagierte schon bei 315° (bis

1000°) u. lieferte ein ähnliches Prod. — MgO gab nur im Verhältnis $3MgO:1B_2O_3$ eine Rk. von 520—655° unter B. einer weißen Masse. — ZnO zeigte im Verhältnis 1:1 zwei Rkk. bei 550° (bis 640°) u. bei 680° (bis 720°) u. im Verhältnis $3ZnO:1B_2O_3$ nur eine Rk. bei 560°. — CuO gab im Verhältnis 1:1 nur einen schwachen therm. Effekt bei 670° u. im Verhältnis $2CuO:1B_2O_3$ einen lebhafteren von 540—730° unter B. eines grünen Pulvers. — Ähnlich verhielten sich Gemische aus $1NiO:1B_2O_3$ (760°) u. aus $3NiO:1B_2O_3$ (770—875°). — CdO zeigte im Verhältnis 1:1 starke Temp.-Erhöhung von 540—725°; der weitere Kurvenverlauf deutete auf ein Eutektikum bei 680°; das geschmolzene Prod. war hellgelb. — PbO u. SnO reagierten bei 340 u. 375° unter B. gelber u. hellgelber Prodd., CoO gab bei 620° ein violettes Pulver. — Fe_2O_3 zeigte bei 820° sehr schwache Rk.; Al_2O_3 , SnO_2 , Cr_2O_3 u. MnO_2 reagierten überhaupt nicht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. I. 512—15. Rom.)

DEHN.

L. Belladen und A. Ciampa, *Neue Komplexsalze des Harnstoffs mit Cadmium*. Die Halogenide des Cd geben mit Harnstoff 2 Reihen von Komplexsalzen. Mit den äquimolaren Mengen der beiden Komponenten entstehen die Verb. $CdX_2(CON_2H_4)_2$, mit einem großen Harnstoffüberschuß $CdX_2(CON_2H_4)_3$. $CdCl_2 \cdot CON_2H_4$, aus A., lange Nadeln. $CdCl_2 \cdot (CON_2H_4)_3$, aus A., lange Nadeln. — $CdBr_2 \cdot CON_2H_4$, aus A., Nadeln. $CdBr_2 \cdot (CON_2H_4)_2$, aus A., Nadeln. — $CdJ_2 \cdot CON_2H_4$, aus A., Prismen. $CdJ_2 \cdot (CON_2H_4)_2$, aus A., Prismen. — $Cd(ClO_4)_2 \cdot (CON_2H_4)_6$, aus A., Tafeln. — $Cd(SCN)_2 \cdot (CON_2H_4)_2$, aus A., Prismen. — Alle Komplexsalze zerfallen mit W. in die Komponenten. (Gazz. chim. ital. 54. 568—71. Genua, Univ.)

OHLE.

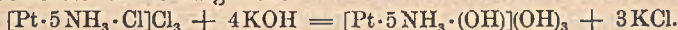
Oscar Collenberg, *Über die Zersetzung der 4-wertigen Molybdän- und Wolfram-octocyanide im Sonnenlicht*. I. (Vgl. S. 589.) Alkal. Lsgg. der 4wertigen Mo- u. W-Octocyanide werden im Sonnenlicht zersetzt, indem die CN-Gruppe der $R(CN)_8^{4-}$ -Komplexe sukzessiv durch OH-Gruppen ausgetauscht werden, wobei die Komplexität der negativen Ionen sehr stark vermindert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im allgemeinen von der KOH-Konz. abhängig u. zeigt ein Maximum bei einem Gehalt von 0,5—1,0 n. Aus den belichteten Lsgg. erhielt Vf. die Verb.: $K_4[W(OH)_3(CN)_5] \cdot 6H_2O$, braungelbe Nadeln, ll. in W. mit rotvioletter Farbe; u. $K_4[Mo(OH)_3(CN)_5] \cdot 3H_2O$, rotviolette Nadeln, ll. in W. mit tiefblauer Farbe, auch in einer gelben Form erhaltbar, die unbeständig ist u. sich wahrscheinlich nur im Wassergehalt von der violetten unterscheidet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 245—51. Drontheim, Techn. Hochsch.)

ULMANN.

O. Collenberg und A. Guthe, *Über das Reduktionspotential der 5wertigen Wolframchloride*. (Vgl. COLLENBERG u. BACKER, S. 452.) Das Potential ϵ_h einer W.-Lsg., die die beiden Chloride MWO_2Cl_3 u. M_2WOCl_6 zu gleicher Konz. in HCl konz. enthält, beträgt +0,26 V bei 18° u. bei einer Gesamtkonz. von 0,143 Gramm-atomen W pro Liter. Die gefundene Kurve der Abhängigkeit des Potentials vom Konzentrationsverhältnis 6wertiges Chlorid/5wertiges Chlorid weicht stark von der theoret. ab. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 252—56. Drontheim, Techn. Hochsch.)

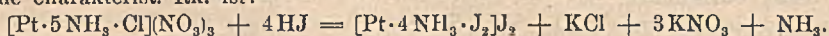
ULMANN.

L. Tschugajeff †, *Über Pentaminverbindungen des vierwertigen Platins*. Abhandlung I. (Vgl. TSCHUGAJEFF u. WLADIMIROFF, C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 840; C. 1915. II. 781.) *Hydroxopentaminsalze* des Pt werden durch Einw. von Ätzkali auf Chlorpentaminsalze oder auf die von diesem abgeleiteten Salze des Amidochlorotetramins dargestellt:



Durch Ansäuern mit HCl wird $[Pt \cdot 5NH_3(OH)]Cl_3$ erhalten. Ein Ersatz des Cl in $[Pt \cdot 5NH_3 \cdot Cl]^{3+}$ durch andere Radikale als die OH-Gruppe ist bisher nicht gelungen. Daß die Konst. dieser Salze, die durch obige Formeln dargestellte ist, wird dadurch gezeigt, daß in dem Chlorid des Chlorpentaminsalzes von den 4 Cl-Atomen nur 3

mit AgNO_3 fällbar sind, u. in dem betreffenden Nitrat geben die NO_3 -Gruppen die Rk. der HNO_3 , während das Cl nicht mit AgNO_3 reagiert. Die Dreiwertigkeit des Restes $[\text{Pt} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}]^{+++}$ wird auch die Methode von FREUNDLICH, die Koagulation einer kolloidalen As_2S_3 -Lsg., bestätigt; damit ist die Möglichkeit aller mehrkernigen Formeln mit 2 oder mehr Pt-Atomen im Mol. ausgeschlossen. Der Säurerest innerhalb des Komplexes ist negativ. Mit der molekularen Leitfähigkeit 404 rec. Ω bei 25° paßt $[\text{Pt} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}]\text{Cl}_3$ in das Wernersche Diagramm. — Die Penta- u. Hexaminsalze des vierwertigen Pt vereinigen in sich die charakterist. Eigenschaften des Ba u. Pt u. nehmen den mittleren Platz zwischen den Salzen der beiden Metalle ein. Es sind Salze starker Basen. Die Sulfate, Carbonate, Phosphate, Pyrophosphate, Chromate u. Oxalate sind wl. in W., in Alkali sind die Salze ll., u. zwar kommen in der Pentamingruppe die entsprechenden Salze der Hydroxoreihe der Löslichkeit nach den Sulfaten u. Chromaten von Ba u. Pb am nächsten, während die Chlorpentaminreihe löslicher ist, die Hexaminsalze sind besonders wl. Wie beim Pb sind die Chromate der Pentaminreihe weniger l. als die Sulfate. — Von den gemischten Salzen wurden das Chlorsulfat $[\text{Pt} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}](\text{Cl})\text{SO}_4$ u. das Chlorplatinat $[\text{Pt} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}](\text{Cl})\text{PtCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ analysiert. — Durch Einw. von Zn bei Ggw. verd. HCl kann das Pt durch teilweise Red. in zweiwertiges übergeführt werden, gleichzeitig treten bei den Pentaminsalzen 1, bei Hexaminsalzen 2 NH_3 aus, so daß stets das Salz der 1. Reisetischen Base $[\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ entsteht, was in Zusammenhang mit der Tatsache steht, daß vierwertiges Pt die Koordinationszahl 6, zweiwertiges die Koordinationszahl 4 hat. Eine nur für die Salze der Chlorpentaminreihe charakterist. Rk. ist:



Gleichzeitig mit dem Verlust von NH_3 findet also eine vollständige Substitution durch J_2 aller negativen Reste u. also auch des fest gebundenen Cl statt. Die Hydroxopentaminsalze zeigen diese Rk. nicht. Die Verb. $[\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{J}_2]\text{J}_2$ ist graphitähnlich. — Weniger stabil sind die neu entdeckten Brompentamine, die nach:

$\text{K}_2[\text{PtBr}_3] + 6\text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 = [\text{Pt} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{Br}]\text{PO}_4 + 2\text{KBr} + 2\text{NaBr} + \text{NH}_4\text{Br}$ dargestellt sind, sonst aber von ähnlichen Eigenschaften wie die entsprechenden Cl-Verbb. sind. Die Darst. u. Analysen sind teilweise in Gemeinschaft mit W. Chlopin ausgeführt. Eine Tabelle gibt Aufschluß über die wichtigsten Rkk. der untersuchten Salze. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 137. 1—31. Petersburg, Univ.)

JOSEPHY.

Shinichi Aoyama, Die Reaktionsprodukte von Rutheniumtetroxyd mit Chlorwasserstoffsäure. (Vgl. KRAUSS u. KÜKENTHAL, S. 1073.) Zweck der Unters. war die Klarstellung der Frage, ob bei der Einw. von HCl auf RuO_4 Komplexsalze des Typus $\text{X}_2[\text{RuCl}_3]$ als Ergebnis der B. von RuCl_3 oder des $\text{X}_3[\text{RuCl}_3]$ über RuCl_4 gebildet werden. Durch Einw. von HCl-Gas auf RuO_4 in dem im Original beschriebenen App. wurde Tetrachloroxyruthensäure, $\text{H}_2\text{RuO}_4\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, in rotbraunen Nadeln erhalten. Das Salz ist außerordentlich hygroskop. u. ll. in W. u. A. In verd. wss. Lsg. tritt leicht Hydrolyse unter B. einer schwarzen kolloidalen Lsg. ein. In konz. wss. oder salzsaurer Lsg. ist es stabil. Durch Zusatz von NH_4Cl zur konz. Lsg. entsteht ein schwarzer krystallin. Nd., aus der wss. Lsg. fällt mit NH_3 ein weißer Nd., der sich wieder löst um dann schließlich wieder einen schwarzen Nd. abzuschneiden, der in NH_3 mit graublauer Farbe l. ist, woraus beim Kochen die Ammoniakverb. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ isoliert werden konnte. — Läßt man auf Tetrachloroxyruthensäure (oder RuO_4 in HCl) Cl- u. HCl-Gas während 4 Stdn. auf dem Wasserbad einwirken u. tropft die erhaltene Lsg. in konz. HCl, die mit Cl u. NH_4Cl bezw. KCl gesätt. war, so erhält man $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bezw. K_2RuCl_3 in oktaederförmigen Krystallen, welche die charakterist. violette Farbenrk. von Howe zeigen u. von H_2S vollständig gefällt werden, wobei die azurblaue Farbrk. jedoch

unempfindlich ist. Erhitzt man das Kaliumhexachlororuthenat in einem Strom von HCl-Gas auf 530—540°, so kommt man zu dem um 1 Cl-Atom ärmeren K_2RuCl_5 , das von dem Vf. als γ -Kaliumpentachlororuthenit bezeichnet wird u. das in verd. wss. Lsg. tagelang beständig ist. Durch NH_3 -Wasser wird es grün, durch NaOH blau gefärbt. Vf. nimmt die Existenz von 3 Isomeren an, von denen die gewöhnliche als α , die von HOWE dargestellte als β u. die des Vfs. als γ -Verb. bezeichnet wird. *Rutheniumdioxid*, RuO_2 , wurde durch Erhitzen von $H_2RuO_2Cl_4 \cdot 3H_2O$ oder $(NH_4)_2RuCl_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ oder K_2RuCl_6 im Sauerstoffstrom bei etwa 540° dargestellt. Aus im H-Strom reduziertem Metall war RuO_2 jedoch nur schwer zu erhalten. Die Verss. des Vfs. deuten darauf, daß bei 540° aus dem Metall vermutlich nur Ru_2O_3 als höchstes Oxyd erhalten wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 249—70. Sendai [Japan], Univ.)

HORST.

D. Organische Chemie.

H. Gault und R. Truffault, *Über die Chlorierung des Chloroforms*. Die Chlorierung wurde unter wechselnden Bedingungen untersucht; es entsteht als einziges Reaktionsprod. unter Abspaltung von HCl nur CCl_4 . Bzgl. der Einw. verschiedenartigen Lichtes ergab sich, daß bei den sichtbaren Strahlen bis λ 639 die Chlorierung nicht eintritt. Die Rk. beginnt im Violett, ist noch schwach bei λ 400, wird sehr lebhaft bei λ 300—340. — Fl. Cl_2 reagiert nicht mit Chlf., mit gasförmigem beginnt die Rk. bei -5° u. wird zwischen $+5$ u. $+10^\circ$ lebhaft. — Zugabe von $FeCl_3$ zu dem zu chlorierenden Chlf. bewirkte (auch bei höherer Temp. bis zum Kp. des Chlf.) ein vollständiges Aufhören der Rk., die mit $CaCl_2$, $ZnCl_2$ u. besonders mit $AlCl_3$ stattfand. Der Grund für das Ausbleiben der Rk. in Ggw. von $FeCl_3$ wurde schließlich darin gefunden, daß die konz. $FeCl_3$ die wirksamen Strahlen absorbiert; ist die $FeCl_3$ -Konz. niedrig, so tritt geringe B. von CCl_4 ein. Ersatz des $FeCl_3$ durch einen ähnlich absorbierenden Farbstoff (Algolgelb) führte auch zu deutlicher Verminderung des Umsatzes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 467 bis 469.)

HABERLAND.

A. E. Tschitschibabin und O. S. Bagdassarjanz, *Kondensation des Acetylens mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumoxyd*. (Vgl. TSCHITSCHIBABIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 709; C. 1916. I. 920.) Das Überleiten des Gasgemisches (1 Vol. H_2S : 2 Voll. C_2H_2) über den Katalysator geschah bei 425—450°. Es bildete sich ein fl. Kondensat, aus dem durch fraktionierte Dest. als Hauptprod. Thiophen isoliert wurde, entstanden nach: $2C_2H_2 + H_2S = C_4H_4S + H_2$; das Kondensat enthielt hiervon 40%. Die erste Fraktion (Kp. 36—82°) enthielt Äthylmercaptan, Kp. 36—38°, D.°, 0,866; Hg-Salz aus h. A. F. 74—75°. In Fraktion II (Kp. 82—85°) wurde außer Thiophen auch ein KW-stoff, anscheinend Benzol, in geringer Menge erhalten. Fraktion III (Kp. 85—95°) lieferte neben Thiophen ein Öl mit Mercaptangeruch, Kp. 80—90°, in dem Vf. eventuell sek. Butylmercaptan vermuten. Die höheren Fraktionen (95—138°) enthielten homologe Thiophene, Verb. C_6H_8S , vermutlich Äthylthiophen; eine Probe hiervon, mit alkal. $KMnO_4$ oxydiert, gab beim Ansäuern Krystalle einer in Ä. l. Säure, mit Wasserdampf flüchtig, F. 74—79° (aus Ä.); zweibas. Säuren wurden nicht gefunden; die B. der höheren Homologen kann erfolgt sein nach: $3C_2H_2 + H_2S = C_6H_8S$. (Journ. f. prakt. Ch. 108. 200—208.)

HABERLAND.

M. Stechow, *Über die Einwirkung von Alkali auf Äthylalkohol und die „Stickoxydreaktion“ von Wilhelm Traube*. Bei Verss., mittels der NO-Rk. von TRAUBE (LIEBIGS Ann. 300. 81 [1898]) die Konst. des Catechintetramethyläthers aufzuklären, ergab sich, daß letzterer an der Rk. nicht teilnimmt, sondern der A. allein in Ggw. des Alkalis mit NO reagiert. Dabei bildet sich, wie auch schon von MAC DONALD

u. MASSON (Journ. Chem. Soc. London 65. 944 [1894]) beobachtet, aber von TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 3291 [1894]. 28. 1788 [1895]) bestritten worden war, ein Salz, das bei der Zers. mit W. das von TRAUBE aus Aceton erhaltene *Methylendiisonitramin-Na*, $\text{CH}_2(\text{NO})_2\text{Na}$, liefert. — Vf. hat zunächst die Einw. von Alkali allein auf A. untersucht. Der A. wird hierfür 6—8 Stdn. mit Ca gekocht u. nur die mittlere Fraktion von Kp. $78,4^\circ$ verwendet. Eine 2—5%ig. Lsg. von Na oder NaOH (Na ist vorzuziehen) wird in H- oder N-Atm. unter geringem Überdruck des Gases 2—3 Wochen auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Fl. färbt sich erst gelb, dann braun. Dies kann durch Semicarbazid verhindert werden, wohl infolge Zerfalls in CO_2 (Abscheidung von Na_2CO_3) u. NH_3 , das den Aldehyd vor Kondensation bewahrt. Die Fl. wird sodann völlig zur Trockne dest. (kein Luftbad!). Im Destillat können Acetaldehyd u. Phorone, vermutlich mit Mesityloxyd gemischt, nachgewiesen werden. Der Rückstand gibt bei der Dampfdest. Öltropfen, wahrscheinlich Mesitylen. Wird die alkal. Lsg. nach Ansäuern nochmals dest., so geht Essigsäure über, während Harzsäuren zurückbleiben. — Ersetzt man obige Gase durch NO, so scheiden sich — am besten bei 1—2% Na-Gehalt — bald Krystalle aus. Nach 2—3 Tagen ist die Hauptrk. beendet, nach 14 Tagen ist die Lsg. nur noch schwach alkal. Wird jetzt das Filtrat mit neuem Alkali versetzt, so kann die Rk. beliebig fortgesetzt werden. Zur Analyse werden die Krystalle in viel h. W. gel., mit BaCl_2 versetzt u. von Harzsäuren filtriert. Die ausfallenden Nadeln von *Methylendiisonitramin-Ba*, $\text{CH}_2(\text{NO})_2\text{Ba} + 2$ bis $3\text{H}_2\text{O}$, werden mehrfach unkrystallisiert u. bei 150° getrocknet. — Zur Erklärung der Rk. kann eine Verunreinigung des A. mit Aceton, wie TRAUBE behauptet hatte, nicht in Frage kommen. Wahrscheinlich aber tritt Aceton als Zwischenprod. auf, worauf die B. von reichlich Essigsäure hindeutet. Jedenfalls darf die NO-Rk. zur Konst.-Ermittlung nicht herangezogen werden, wie es z. B. HESS u. FINK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 781; C. 1920. III. 194) für das Cuskhygrin getan haben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1611—15. Leipzig, Univ.)

LINDENBAUM.

Fritz Stather, *Über das Tri-[m-nitrobenzoyl]-glycerin*. K. H. BAUER (S. 456) glaubte beim Vers., in das α -Monobenzoylglycerin nach dem Chinolinverf. 2 Mol. m-Nitrobenzoesäure mit Hilfe ihres Chlorids einzuführen, an Stelle des gesuchten α -Benzoyl- α,β -di-[m-nitrobenzoyl]-glycerins das Tri-[m-nitrobenzoyl]-glycerin (F. 161⁹) u. die gleiche Verb. auch aus Glycerin u. m-Nitrobenzoylchlorid mit wss. Lauge erhalten zu haben. Damit hätte gleichzeitig mit der Veresterung der beiden Hydroxyle des Monoglycerids ein Austausch der Benzoyl- durch die m-Nitrobenzoylgruppe stattgefunden. Zur Nachprüfung stellte der Vf. das *Tri-[m-nitrobenzoyl]-glycerin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_{12}\text{N}_3$, aus Glycerin mit Chinolin u. Chlf. u. m-Nitrobenzoylchlorid bei sorgfältigem Ausschluß von W. her; er erhielt mkr. Nadelchen (aus Chlf. + A. vom F. 130° (korr.)), die sl. in h. Bzl., Essigester u. Aceton, wl. in A., fast unl. in PÄe. u. W. waren. Nach dieser Verschiedenheit des F. usw. ist BAUERS Verb. offenbar nicht das Tri-m-nitrobenzoylglycerin, sondern wahrscheinlich das *Anhydrid der m-Nitrobenzoesäure*. Damit ist festgestellt, daß ein Acyлаustausch bei der Acylierung von Mono- oder Diglyceriden nach dem Chinolinverf. bisher experimentell nicht bewiesen worden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1392—93. Dresden, Kaiser WILHELM-Inst. f. Lederforschung.)

BLOCH.

Karl Fuchs und Ernst Katscher, *Über den Reaktionsverlauf zwischen α -Trioxymethylen und Sulfurylchlorid*. Sulfurylchlorid u. α -Trioxymethylen geben mit ZnCl_2 bei 170° *Monochloressigsäure*. Diese Rk. wird auf folgende Weise erklärt. Aus 2 Mol. Formaldehyd entsteht 1 Mol. Ameisensäuremethylester, der durch Sulfurylchlorid unter gleichzeitiger Chlorierung in Monochloressigsäure verwandelt wird. α -Trioxymethylen lagert sich mit ZnCl_2 zu Methylformiat um. Dies spricht ebenfalls für eine direkte Kondensation von 2 Mol. Formaldehyd zu 1 Mol. Methyl-

formiat. Trioxymethylen liefert bei Zusatz von 2% Sulfurylchlorid bei gleichen Versuchsbedingungen ebenfalls Methylformiat. Bei der auch in Frage kommenden Annahme, daß die B. von Monochloressigsäure auf primäre B. von Glykolsäure zurückzuführen ist (vgl. HAMMICK u. BOEREE, Journ. Chem. Soc. London 123. 2881; C. 1924. I. 1355), würde die B. von Monochloressigsäure aus Methylformiat u. Sulfurylchlorid unerklärt bleiben. — Es gelang nicht, diese Rk. auf die Ameisensäureester der übrigen Fettalkohole auszudehnen u. so die α -halogenierten Fettsäuren darzustellen. Mit Äthylformiat z. B. wurde Chloralhydrat erhalten, wobei das hierzu notwendige W. wahrscheinlich durch Zers. des Esters in Alkohol, CO u. W. geliefert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1256—58. Wien, Univ.) BL.

G. I. Thurmond und Graham Edgar, *Das Gleichgewicht zwischen Milchsäure und ihren Anhydriden*. Es wurden 5 g Milchsäure in zugeschmolzenen Röhren 9 bis 25 Stdn. auf 155° erhitzt u. nach Lösen in A. die Zus. des Gemischs untersucht. Die nach verschiedenen Gleichungen ermittelten Gleichgewichtskonstanten (Tabelle im Original) deuten darauf hin, daß das Milchsäureanhydrid in der Lsg. kolloidal gel. sich vorfindet, u. daß ein Gleichgewicht nur zwischen Milchsäure, Lactid u. W. in Frage kommt. Die gebildete Anhydridmenge ist stets nur gering, ihr Betrag war beim Erhitzen von käuflicher Säure auf 130° in trockenem Luftstrom selten über 4—5%, oft noch geringer. Das Anhydrid ist möglicherweise nur eine Lsg. des Lactids in der Säure oder ein unbeständiges Zwischenprod. bei der Umwandlung. — Die Best. von $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$, Anhydrid u. Lactid wurde, nachdem festgestellt worden war, daß ZnCO_3 mit den beiden ersteren unl. Salze bildet, durchgeführt, indem die Lsg. in absol. A. mit 0,3-n. NaOH (Phenolphthalein) titriert wurde; danach wurde ein Überschuß an Alkali zugegeben, 15 Min. auf sd. Wasserbad erhitzt u. das nicht verbrauchte Alkali zurücktitriert. Durch die erste Titration wird die freie Säure u. die freie COOH-Gruppe des Anhydrids bestimmt, bei der 2. Titration werden Anhydrid u. Lactid hydrolysiert. Eine zweite gleich große Probe der alkoh. Lsg. wird mit ZnCO_3 erwärmt bis sich ein flockiger Nd. bildet, filtriert, nach Waschen mit A. wird das Filtrat auf ca. 10 cem eingedampft (eventueller Nd. entfernt), mit 20 cem W. versetzt, u. das Lactid hierin mit überschüssigem Alkali erhitzt. Das Alkali wird, nachdem zur Ausfällung des Zn vorher $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ zugegeben war, zurücktitriert u. das Lactid hiernach bestimmt. (Ind. and Engin. Chem. 16. 823—26. Univ. of Virginia.) HABERLAND.

Berthold Rassow und Eduard Dörr, *Zur Kenntnis der Nitrocellulosen*. Die Verss. wurden angestellt, um zu ermitteln, ob die in Nitrocellulosen enthaltenen Nitropentosane nachweisbar u. quantitativ bestimmbar sind. Es wurden 8 verschiedene Cellulosearten (Baumwolle, Holz Zellstoffe, Stroh Zellstoff) nitriert mit einem Gemisch von 19,83% HNO_3 , 63,63% H_2SO_4 u. 16,51% W. Die analyt. Unters. der Reaktionsprodd. ergab, daß die Zellstoffe mit hohem Pentosangehalt die höchsten Werte für nicht nitrierte Bestandteile lieferten. Die Pentosane scheinen die Cellulosefasern hornartig zu verkleben u. eine Schutzschicht zu bilden. In Nitrocellulosen läßt sich der Pentosangehalt nicht nach der üblichen Methode (Dest. mit HCl, Best. als Furfurol) feststellen. es ist hierzu die vorherige Denitrierung erforderlich. Die Denitrierung mittels konz. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nach PIEST (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1009 [1910]) u. die Best. von Pentosan in dem denitrierten Prod. ergab, daß in den regenerierten Holz- u. Stroh Zellstoffen ein beträchtlich höherer Pentosangehalt nachweisbar war, als in regenerierter Baumwollcellulose, die gefundenen Werte stimmten jedoch mit den theoret. errechneten nicht überein, außerdem war die Annahme sehr wahrscheinlich, daß durch die stark alkal. Lsg. ein Abbau der Pentosane u. Cellulose stattgefunden hatte; die denitrierten Cellulosen zeigten ferner die Anwesenheit von Spuren HNO_3 . Zur Ermittlung des besten Denitrierungsmittels wurden daher Verss. angestellt mit KSH, NaSH, $(\text{NH}_4)\text{SH}$ in W., CuCl in

HCl, NH₄OH oder NH₄Cl-Lsg., ferner wurde die Einw. von naszierendem H₂ aus aktiviertem Al + Ä. — A. oder Amylacetat (nach WISLIGENUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1323 [1895]), elektrolyt. in 5—10%ig. H₂SO₄ u. mittels Devardascher Legierung untersucht; die Resultate waren jedoch nicht befriedigend. Eine gute Denitrierung wurde schließlich durch alkoh. KHS u. noch besser durch alkoh. NH₄SH erreicht. Diese Rk. ermöglicht es, den Pentosengehalt in Nitrocellulosen quantitativ zu bestimmen u. auch zu unterscheiden, ob die Nitrocellulose aus Holz- (Stroh-) Zellstoff oder aus Baumwollcellulose hergestellt wurde. Nach den Unterss. der Vff. (Tabellen im Original) ergibt sich, daß, wenn eine Nitrocellulose unter 1% Pentosane (bezogen auf denitriertes Prod.) enthält, sie aus Baumwolle, wenn sie über 1% enthält aus Holzzellstoff hergestellt worden ist.

Ein Vergleich der Pentosengehalte der Zellstoffe vor der Nitrierung u. der nach Nitrierung u. Regenerierung erhaltenen Prodd. ergibt, daß Zellstoffe mit wenig Pentosengehalt auch nach der Nitrierung fast denselben Pentosanwert zeigen, Zellstoffe mit hohem Pentosengehalt dagegen nach der Regenerierung einen erheblich niedrigeren Pentosengehalt aufweisen. Zur Klärung dieser Erscheinung wurden die Zellstoffe unter verschiedenen Bedingungen nitriert mit folgenden Gemischen: A. 18,78% HNO₃ + 60,31% H₂SO₄ + 20,91% H₂O, B. 19,83% HNO₃ + 63,66% H₂SO₄ + 16,51% H₂O, C. 25,10% HNO₃ + 66,85% H₂SO₄ + 8,05% H₂O. Die Kurven aus dem N-Gehalt der Nitroprodd. u. der gefundenen prozentualen Zunahme verglichen mit den aus der theoret. mittels einer im Original abgeleiteten Formel errechneten prozentualen Zunahme zeigen, daß die Linie der theoret. Ausbeute von der der gefundenen Ausbeute bei den Nitriersäuren mit hohem Wassergehalt (A u. B) weit voneinander abweichen, daß dagegen bei C beide Linien nahe aneinanderliegen. Bei der Denitrierung dieser Prodd. wurde beobachtet, daß die mit Säuren A oder B hergestellten stickstoffarmen Prodd. den Salpetersäurerest leichter abspalten, als die durch Einw. von C erhaltenen Prodd. Bei der Best. des Pentosengehalts der denitrierten Nitrocellulosen ergab sich, daß Zellstoffe mit ursprünglich niedrigem Pentosengehalt eine Zunahme von Pentosanen aufwiesen; richtige Werte wurden erst erhalten, als der Furfuroolphoroglucid-Nd. nach TOLLENS u. ELLET (Journ. f. Landw. 53. 13 [1905]) mit A. extrahiert wurde. Die größten Abweichungen ergaben sich bei den mittels der wasserreichen Säuren A u. B dargestellten Verbh. Auf Grund der Unterss. von HEUSER u. STÖCKIGT (Cellulosechemie 3. 61; C. 1922. IV. 558) muß man annehmen, daß bei der Nitrierung mit W.-haltigen Säuren Abbauprodd. der Cellulose entstanden sind, die bei der Dest. mit HCl Methylfuroel liefern, dessen Phloroglucid in A. l. ist u. vor der Furfuroelbest. extrahiert werden muß, um richtige Pentosanwerte zu erhalten. Daß Zellstoffe mit ursprünglich niedrigem Pentosengehalt diesen nahezu beibehalten auch nach Nitrierung u. Regenerierung, führen Vff. darauf zurück (vgl. SCHWALBE u. BECKER, Journ. f. prakt. Ch. 100. 19; C. 1920. IV. 95, sowie HEUSER u. BOEDEKER, Ztschr. f. angew. Ch. 34. 461; C. 1921. III. 1127), daß die letzten Reste von Pentosanen (auf denitrierte Cellulose bezogen etwa 2%) dem Abbau durch Nitriersäure größten Widerstand entgegensetzen, daß die Pentosane in solchen pentosanarmen Zellstoffen also überhaupt nicht angegriffen werden.

Lsgg. von Nitrocellulosen in Ä.-A. oder Amylacetat, besonders solche aus Holznitrozellstoff zeigen sehr oft Trübungen u. geben infolgedessen auch nicht klare Filme. Die Trübung wird oft durch den Dispersitätsgrad bedingt; Alkalien, mineral. u. a. unl. Bestandteile (z. B. hochnitrierte Cellulose) können ebenfalls zu Trübungen Veranlassung geben. Zugabe von W. bewirkt je nach der Art des Lösungsm. Trübung oder keine Trübung. Z. B. geben in A.-Aceton oder in Ä.-Ä. gel. Nitrocellulosen mit W. trübe Lsgg. beim Verdunsten, da hier das Lösungsm. zuerst verdunstet, mit Amylacetat hergestellte Lsgg. bleiben jedoch klar, ebenso

wie Filme aus diesen Lsgg., weil hier bei Zugabe von W. u. allmählichem Verdunsten W. zuerst fortgeht. Diese Erscheinungen gelten in gleicher Weise für Baumwolle wie für Holzzellstoffnitrocellulosen. Durch chem. Mittel stark angegriffene Cellulose (auch Baumwollcellulose, die einige Stdn. mit 10%ig. NaHSO_3 -Lsg. gekocht wurde) die nitriert wird, liefert nach der Nitrierung, selbst wenn die Nitrocellulose in Ä.-A. oder Amylacetat klar ist, spröde Filme. Zur Feststellung des Einflusses der Pentosane auf die Trübung von Nitrocellulose wurden aus den mittels der Säuren A—C hergestellten Nitrocellulosen mit verschiedenem hohem Pentosangehalt Lsgg. in Amylacetat hergestellt; beim Verdunsten eines Tropfens der Lsgg. auf einer Glasplatte konnten aus den Nitrocellulosen aus Säuren A u. B trübe Lsgg. u. Filme nur aus Strohcellstoff u. einem gebleichten Holzzellstoff (harte Faser) erhalten werden, die übrigen waren klar, die aus Baumwolle erhaltenen fester u. glänzender als die aus Holzzellstoffen erhaltenen; die klaren Filme waren auch u. Mk. vollkommen klar u. durchsichtig, bei den trüben Filmen war das Gesichtsfeld mit vielen dunklen Teilchen, zum Teil auch noch mit ungel. Fasern durchsetzt. Auffallend war, daß mit Säure C nitrierter Strohcellstoff (denitriertes Prod. = 18,62% Pentosane) nur schwach getrübe Lsgg. in Amylacetat oder Essigester gab, Filme hiervon waren milchig undurchsichtig. Die Trübung stand jedoch in keinem Verhältnis zu dem hohen Pentosangehalt. Es wurden nunmehr Nitrierungsverss. mit reinen Pentosanen angestellt, u. zwar zunächst mit *Holzgummi*. Dieser wurde erhalten durch Erwärmen von gebleichtem Strohcellstoff mit 15%ig. NaOH , Neutralisieren des Filtrats mit HCl u. Ausfällen mit A. als gelblich-weißes Pulver. Nitrierung dieses Prod. mit Säuren A—C ergab, daß die unter wechselnden Bedingungen hergestellten Nitroderivv. keineswegs Prodd. der vollständigen Nitrierung des Holzgummis darstellten, sondern daß nur der kleinste Teil nitriert worden war (Einzelheiten vgl. Original). Die aus A oder B hergestellten Prodd. waren swl. in Ä.-A. oder Amylacetat; die mit C erhaltenen Verbb. waren zum größten Teil l. in Ä.-A., der hierin unl. Anteil ist l. in Amylacetat, die Lsgg. sind klar; aus der Ä.-A.-Lsg. wurde beim Verdunsten ein weißer, schuppiger Beschlag erhalten, aus der Amylacetat (oder $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$)-Lsg. ein sehr trüber, spröder Film. — *Xylan*, dargestellt nach HEUSER u. BRADEN (Journ. f. prakt. Ch. 103. 91; C. 1922. I. 854), wurde gleichfalls bei 0° nitriert (Säure C); die mit A. u. Ä. gewaschene M. ist ein lockeres weißes Pulver; 61% davon waren l. in Ä.-A., der Rest in Amylacetat oder Essigester, die Lsgg. waren sehr dünnfl., Filme hieraus spröde u. bröckelig. Die letzten Verss. zeigen, daß für Pentosane die Nitrierbedingungen andere sind als für Cellulose; eine wasserreiche Nitriersäure bewirkt in erster Linie starken hydrolyt. Abbau, ihre nitrierende Wrkg. ist gering; bei wasserarmen Nitriersäuren ist der Abbau geringer. Das Verh. der pentosanreichen Nitrocellulosen läßt sich nunmehr gut erklären: hoher Pentosangehalt schützt die Cellulosefaser vor der Nitrierung; eine stark wasserhaltige Nitriersäure wirkt stark abbauend auf die in der Cellulose enthaltenen Pentosane, die zum Teil als nicht nitrierte Pentosane in der Nitrocellulose verbleiben; diese sind unl. in den Lösungsm. für Nitrocellulose u. bilden infolgedessen trübe Schleier. Die mit wasserarmen Nitriersäuren hergestellten Nitrocellulosen enthalten die Pentosane als Nitropentosane, die in den Lösungsm. für Nitrocellulosen l. sind; Lsgg. hiervon sind verhältnismäßig klar, Filme jedoch trüb, weil die Nitropentosane ebenso wie die Abbauprod. der Cellulose trübe Filme geben. Ein Pentosangehalt von 2—3% (bezogen auf denitrierte Nitrocellulose) ist für B. klarer fester Filme stets ungünstig. Je weniger die Cellulose durch die Aufschließungsverf. oder durch die Nitrierung angegriffen wird, desto bessere Filme oder Lacke werden erhalten. Z. B. wurde aus Strohcellstoff, dessen Cellulose durch das Natronverf. wenig angegriffen wird, α -Cellulose hergestellt (Pentosangehalt 2,12%), diese wurde

bei 10° mit *B* nitriert; die erhaltene Nitrocellulose war vollständig klar l. in Amylacetat u. Filme hieraus waren ziemlich fest u. klar. — Bzgl. der analyt. Unters., sowie der Ergebnisse der Nitrierungsverss. muß auf die ausführlichen Darlegungen des Originals verwiesen werden. (Journ. f. prakt. Ch. 108. 113—86. Leipzig, Univ.)

HABERLAND.

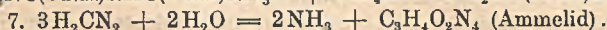
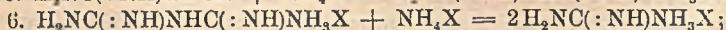
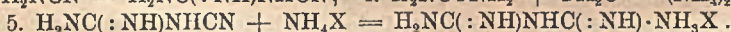
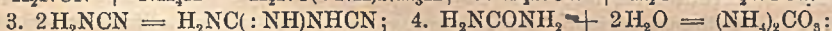
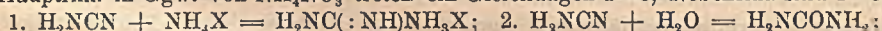
Emil Heuser und Fritz Schneider, *Über Kohlendäureester der Cellulose*. Die Darst. der Verb., die der Analyse nach als *Dikohlensäureester der Cellulose*, $C_6H_7O_5(COOCOCH_3)_2$, aufzufassen ist, geschieht, indem die eisgekühlte Lsg. von Hydrocellulose (vgl. KNOEVENAGEL u. BUSCH, Cellulosechemie 3. 42; C. 1922. III. 347) in 8%ig. NaOH gel. langsam mit dem 1½-fachen der theoret. für die OH-Gruppen erforderlichen Menge Chlorameisensäureester versetzt wird; das Prod. fällt als weißer Nd. aus; die Reaktionslg. wird mit W. verd. u. durch ein Sieb filtriert, wobei der Celluloseester als körniger Rückstand auf dem Sieb bleibt; Waschen mit W., Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 ; weiße, amorphe M., unl. in Ä., A., Aceton, Bzl., klar l. in Pyridin, hieraus durch W. wieder körnig fällbar bei konz. Lsg.; Lsg. in Chlf. schwach getrübt, der Ester hieraus durch Ä. fällbar; Lsg. in Eg. ebenfalls trüb, durch W. fällbar (körnig); durch freiwilliges Verdunsten des Eg. oder Pyridins hinterbleibt ein farbloser durchsichtiger Film. Durch k. W. zum Teil, leichter durch h. W. u. sehr leicht durch 10%ig. w. NaOH wird der Ester verseift. Das Fortschreiten der Verseifung ist daran kenntlich, daß der Nd. in Alkali in Lsg. geht, hieraus kann durch Ansäuern unverändert Hydrocellulose erhalten werden. — Variation der Menge der zur Rk. angewandten NaOH u. des Chlorameisensäureesters (vgl. Tabelle im Original) führt zu demselben Prod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1389—92. Darmstadt, Techn. Hochsch.)

HABERLAND.

Kazimierz Smoleński, *Essigsäure als Hydrolysenprodukt von Pektinsubstanz*. (Vorläufige Mitteilung.) (Mitbearbeitet von Reicher, Włostowska u. Swiderkowa). Die B. der flüchtigen Säuren, die beim Einengen von Pektinstoffen entstehen (vgl. S. 316), geschieht besonders leicht (schon in der Kälte) bei geringem Überschuß von Alkali, langsamer mit verd. Mineralsäuren. Nachgewiesen wurde *Essigsäure* (ca. 11,5% der gereinigten Pektinsubstanz u. 3,5% der Rübenschnitzel). Vf. bespricht die B. von Essigsäure in der Pektinsubstanz u. deren Einordnung in den Molekülkomplex derselben. (Roczniki Chemji 4. 72—74. Warschau, Techn. Hochsch.)

TENNENBAUM.

J. S. Blair und J. M. Braham, *Darstellung von Guanidinsalzen aus Calciumcyanamid*. Es wurden aus $CaCN_2$ wss. Lsgg. von H_2CN_2 hergestellt, diese allein oder mit NH_4NO_3 versetzt, im Autoklaven auf verschiedene Tempp. erhitzt u. die entstandenen Reaktionsprodd. festgestellt. Ergebnisse graph. im Original. Als Hauptrrk. in Ggw. von NH_4NO_3 treten ein Gleichungen 1—3, Nebenrrk. sind 4—6;



in verd. Lsgg. oder solchen, die wenig NH_4 -Salz enthalten, bildet sich wahrscheinlich nach 7. *Ammelid*. Es entsteht ferner noch ein körniges, gelblich-braunes in W. unl. Prod., unl. auch in Alkalien u. Mineralsäuren, ca. 48% N, enthaltend (kein Nitrat-N), das durch h. konz. KOH in eine Verb. übergeführt wird, die dem Löslichkeitsverh. nach Ähnlichkeit mit Ammelid oder Ammelin hat; die Konst. des Prod. ist noch nicht feststellbar gewesen. — Von den Ergebnissen der Unters. ist folgendes zu erwähnen: Die Konz. der neutralen H_2CN_2 -Lsg. beträgt vorteilhaft 165 g pro l W. Das NH_4 -Salz muß in 100%ig. Überschuß vorhanden sein. Die Reaktionstemp. ist am besten 155°, höhere Temp. begünstigt die Hydrolyse aller

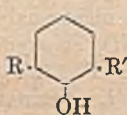
Reaktionsprod. zu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Bei 100° entsteht kein Guanidinsalz, H_2CN_2 polymerisiert sich stark bei dieser Temp. Dauer des Erhitzens 3 Stdn. Diese Zeit ist notwendig, um die Umsetzung der ebenfalls gebildeten *Diguandinsalze* u. des *Dicyandiamids* in Guanidinsalze zu bewirken. Die Entfernung des Dicyandiamids ist namentlich deshalb wichtig, weil bei seiner Abwesenheit das Guanidinnitrat aus der Lsg. im Autoklaven am besten kristallisiert. Anschließend wurden die Löslichkeiten von Guanidinnitrat bei 0,25 u. 50° (in 100 g Lösungsm.) bestimmt: es sind l. in W. bei genannten Temp.: 4,43; 14,07 u. 29,20 g; in A. 0,85; 1,62 u. 3,28 g, in Aceton bei 0° 0,677 g, bei 25° 0,671 g. — Cyanamidlg. allein auf 180° erhitzt gibt ebenfalls *Guanidincarbonat*, nebenbei entstehen *Ammelid*, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ u. *Dicyandiamid*. — Guanidincarbonatlg. (in Ggw. von wenig NH_4OH) wird bei 165° zu $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ u. NH_4NO_3 hydrolysiert. Bei 185° entstand außer beiden eben genannten Verb. auch noch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. (Ind. and Engin. Chem. 16. 848—52. Washington. Nitrogen Research Lab.)

HABERLAND.

Euklid Sakellarios, *Über eine verbesserte Methode zur Darstellung der o-Nitrodiphenylarsinsäure*. Bei der Darst. von *o-Nitrodiphenylarsinsäure* durch Kuppeln von *o-Nitrodiazobenzolchlorid* mit *Phenylarsinoxyd* läßt sich die Ausbeute sehr erheblich steigern, wenn man statt in alkal. in essigsaurer Lsg. arbeitet u. (umgekehrt wie beim bisherigen Verf.) das mit Na-Acetat versetzte *Phenylarsinoxyd* in die Diazolsg. eintropfen läßt, wodurch die Reduktionswrkg. des Phenylarsinoxyds ausgeschaltet ist. Es entsteht kein Harz, die gewonnene Säure ist vollkommen farblos u. schm. gegen $199,5^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1514—15. Athen.)

BLOCH.

K. v. Auwers und **G. Wittig**, *Über Diphenochinone*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. v. AUWERS u. MARKOVITS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 226 [1905].



41. 2332 [1908]) wird untersucht, ob sämtliche Phenole von nebenst. Schema (R u. R' = beliebige Substituenten) sich zu *Diphenochinonen* oxydieren lassen. Für Dialkylphenole scheint dies allgemein zuzutreffen, obwohl die Ausbeuten durchweg, teilweise erheblich geringer sind als beim vic.

m-Xylenol (l. c.). Dagegen lieferten *o*-Phenyl- u. *o*-Chlor-*o*-kresol keine Chinone. Als bestes Verf. erwies sich energ. Einw. von CrO_3 in Essigsäure. Die neuen Prodd. sind im allgemeinen dem aus vic. *m*-Xylenol ähnlich. Die Lsgg. in konz. H_2SO_4 sind gelb bis braun u. werden auf Zusatz von Spuren Phenol oder Diphenol kornblumenblau, durch FeCl_3 wieder entfärbt. Die Blaufärbung entspricht den Chinhydronen, die aus mol. Mengen Diphenochinon u. Dioxydiphenyl in Eg. oder durch Oxydation letzterer Verb. in alkal. Lsg. mit Luft oder K_3FeCy_6 darstellbar sind u. dunkelgrüne Kristalle bilden.

2-Methyl-6-äthylphenol, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$. Durch Red. von *o*-Aceto-*o*-kresol nach CLEMMENSEN u. Dampfdest. Kp.₁₂ $91-92^\circ$, stark phenolartig riechend. Keine Färbung mit FeCl_3 . — *Phenylurethan*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Nadeln aus verd. A., F. 147 bis 148° . — *3,3'(5')-Dimethyl-5,5'(3')-diäthylidiphenochinon-4,4'*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Aus Äthylkresol. Dunkelrote, stahlblau schimmernde Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 153° , ll. außer in Bzn. — *3,3'-Dimethyl-5,5'-diäthyl-4,4'-dioxydiphenyl*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Aus dem vorigen mit Zn-Staub in sd. Eg. Nadeln aus Essigsäure, F. 148° . — *Dibenzoylverb.* Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 171— 172° . — Das *Chinhydron* schm. bei 140— 141° . — *4-Nitroso-2-methyl-6-äthylphenol*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Zur alkal. Lsg. von Äthylkresol u. NaNO_2 läßt man unter Kühlung verd. H_2SO_4 tropfen. Gelbliche Nadeln aus Bzl. + Schwerbzn., F. 135— 136° . Lsg. in NaOH intensiv gelb. Wird von alkal. K_3FeCy_6 zum *Nitroderiv.* oxydiert; bräunliche Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 133— 134° . — *2-Methyl-6-propenylphenol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Durch Umlagerung von *o*-Kresolallyläther nach CLAISEN gewonnenes *o*-Allyl-*o*-kresol wird mit sehr starker KOH 3 Stdn. auf 150°

erhitzt. Kp.₁₂ 113—115°. Nadeln aus PAe., F. 41—42°, ll. — *2-Methyl-6-propylphenol*, C₁₀H₁₄O. Aus dem vorigen mit Na u. A. Kp.₁₂ 105—107°. — *Phenylurethan*, C₁₇H₁₆O₂N. Krystalle aus Schwebzbn., F. 110—111°. — Dieses Phenol wurde auch nach dem folgenden Verf. gewonnen. *Propionsäure-o-tolyester*, C₁₀H₁₂O₃. Aus Propionylchlorid u. o-Kresol bei 130—140°. Kp.₁₂ 99°. — Umlagerung mit AlCl₃ (120°, 3 Stdn.), Trennung durch Dampfdest. Der Rückstand liefert *4-Propionyl-2-methylphenol*, C₁₀H₁₂O₂. Nadeln aus verd. A., F. 83,5—84°, ll. in A., Eg., zl. in Bzl., wl. in Bzn. — Aus dem Destillat erhält man *6-Propionyl-2-methylphenol*, C₁₀H₁₂O₂. Kp.₁₅ 127—129°. Hellgelbe Tafeln aus PAe., F. 22—23°, ll. Violette Färbung mit FeCl₃. Gibt bei der Red. nach CLEMMENSEN obiges 2-Methyl-6-propylphenol. — *4-Nitroso-2-methyl-6-propylphenol*, C₁₀H₁₃O₂N. Bräunliche Nadeln aus Schwebzbn., F. 93—94°. — *3,3'(5')-Dimethyl-5,5'(3')-dipropyldiphenochinon-4,4'*, C₂₀H₂₄O₃. Ausbeute 10%. Blaustichig grüne Krystalle, F. 136—137°. — *3,3'-Dimethyl-5,5'-dipropyl-4,4'-dioxidiphenyl*, C₂₀H₂₀O₂. Kryställchen aus verd. Essigsäure, F. 123,5 bis 125°, meist ll. — *Diacetylverb.* Aus verd. CH₃OH, F. 95—96°. — *4-Chlor-2-acetophenol*. Aus p-Chlorphenylacetat u. AlCl₃ (120°, ca. 2 Stdn.). — *4-Chlor-2-äthylphenol*, C₈H₉OCl. Aus dem vorigen durch Red. nach CLEMMENSEN. Kp.₁₂ 118 bis 119°. — *Acetat*, C₁₀H₁₁O₂Cl. Kp.₁₂ 132°. — *4-Chlor-6-aceto-2-äthylphenol*, C₁₀H₁₁O₂Cl. Aus dem vorigen mit AlCl₃ (120°, 2 Stdn.). Hellgelbes Öl, Kp.₁₂ 145—146°. Violette Färbung mit FeCl₃. Gelbes Na-Salz. — *Semicarbazon*, C₁₁H₁₄O₂N₃Cl. F. 229—230°, swl. — *4-Chlor-2,6-diäthylphenol*, C₁₀H₁₃OCl. Durch Red. des Ketons nach CLEMMENSEN. Kp.₁₂ 128—132°. Nadeln aus PAe., F. 31—31,5°, ll. Keine Färbung mit FeCl₃. — *2,6-Diäthylphenol*, C₁₀H₁₄O. Aus dem vorigen mit Na u. A. u. Dampfdest. Nadeln aus PAe., F. 37,5—38°, ll. — *3,5,3',5'-Tetraäthylidiphenochinon-4,4'*, C₂₀H₂₄O₂. Ausbeute 20%. Blaustichig rote Nadeln, F. 142—143°. — *Dimethyldiallyldiphenochinon*. Aus obigem o'-Allyl-o-kresol mit nur 5% Ausbeute, daher nicht analysiert. Grüne Krystalle, F. 116°. — Bei dem Vers., o'-Chlor-o-kresol mit HNO₃ zu oxydieren, entstand nur die *p-Nitrosoverb.*, C₇H₉O₂NCl. Bräunliche Nadeln, F. 142°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1270—75. Marburg, Univ.)

LINDENBAUM.

A. Guarcia Banús und J. Pascual Vila, Richtigstellung der Konstitution des Benzylbenzoin. Vff. haben früher (Anales soc. espanola Fis. Quim. 19. 326 [1921]) durch Einw. von C₆H₅·CH₂·MgCl auf Benzil in Ä. eine Verb. C₁₈H₂₁O vom F. 120 bis 121° erhalten, der sie nach dieser Art der B. die Konst. des Benzylbenzoin, C₆H₅·CO·C(OH)(CH₂·C₆H₅)·C₆H₅, zuschrieben. Sie erhielten jetzt die gleiche Verb. bei Einw. von C₆H₅·CH₂Cl auf die K-Verb. des Benzoin, C₆H₅·CO·CH(OK)·C₆H₅. Dieselbe kann also nur der *Benzyläther des Benzoin* sein. Es wird darauf hingewiesen, daß in der Literatur auch die Methyl- u. Äthyläther die unrichtigen Namen *Methyl-* u. *Äthylbenzoin* führen. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 22. 262 bis 263. Barcelona u. Salamanca, Fac. de Ciencias.)

SPIEGEL.

L. Avogadro, Untersuchungen über Dioxime. XIX. (XVIII. vgl. Gazz. chim. ital. 53. 824; C. 1924. I. 2345.) Während aus *Isonitrosoäthylphenylketon* u. NH₂OH stets nur die stabile *β-Form des Methylphenylglyoxims* gewonnen wird, läßt sich die bisher unbekannte *α-Form* durch Red. des *Peroxyds des Methylphenylglyoxims* mit Zn-Staub u. Eg. in alkoh. Lsg. bei Zimmertemp. darstellen. Sie wird aus der Reaktionsfl. mit Ni-Acetat u. NH₃ als Ni-Salz gefällt, das mit verd. HCl zerlegt u. wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen Säuren sofort mit Ä. extrahiert wird. Die Entstehung des *β-Isomeren* läßt sich dabei nicht vermeiden. Trennung davon durch k. Chlf., worin die *β-Form* viel leichter l. ist. — *β-Methylphenylglyoxim*, C₉H₁₀O₂N₂, aus A. F. 239—240°, fast unl. in W., Ä., Bzl., Lg., swl. in A., Chlf., besser in Aceton. Unverändert l. in konz. H₂SO₄, auch bei 100°. — *Diacetylderiv.*, C₁₃H₁₄O₄N₂, dargestellt mit sd. Acetanhydrid in Ggw. von Na-Acetat, aus verd. A., abgeplattete Nadeln vom F. 88—89° unl. in Lg., sonst ll. — *Dibenzoylderiv.*,

$C_9H_{15}O_4N_2$, aus A., Nadelchen vom F. 171°. Beide werden von NaOH zum β -Methylphenylglyoxim verseift. — Peroxyd des Methylphenylglyoxims, $C_9H_9O_2N_2$, durch Oxidation des Dioxims mit NaOCl in alkal. Lsg. Aus A., Nadeln, F. 95°, swl. in Lg., sonst l.; etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Beständig gegen konz. H_2SO_4 , sd. HNO_3 , $KMnO_4$ in saurer oder alkal. Lsg. u. gegen CrO_3 in Eg. — α -Methylphenylglyoxim, aus Ä. mit PAe., Oktaeder, F. 140—141°, ll. in Ä., wl. in k. A., fast unl. in Chlf., Bzl., PAe. Unverändert l. in Alkalien. Mit konz. H_2SO_4 entsteht Methylphenylfuran, mit N_2O_4 in Ä. oder mit NaOCl Methylphenylglyoximperoxyd. — Ni-Salz, $C_9H_9O_2N_2Ni$ (?), gelblichgrün, l. in verd. Essigsäure. — Diacetylderiv., $C_{13}H_{14}O_4N_2$, aus verd. A., Nadelchen, F. 100—101°, wl. in Ä. u. Lg., sonst ll. Gibt mit 20% ig. NaOH Methylphenylfuran. — Dibenzoylderiv., $C_{23}H_{18}O_4N_2$, aus A., Blättchen, F. 120°. Gibt mit NaOH α -Methylphenylglyoxim. — Methylphenylfuran, $C_9H_9ON_2$, durch Dest. mit Wasserdampf gereinigt, Öl, schwerer als W., von charakterist. Geruch, wl. in W., sonst ll. (Gazz. chim. ital. 54. 545—50. Turin, Univ.)

OHLE.

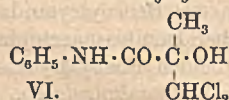
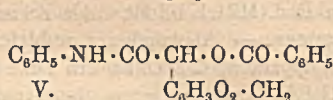
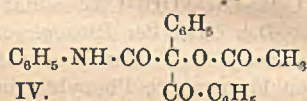
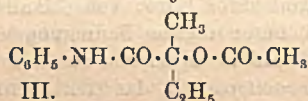
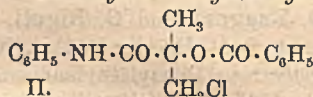
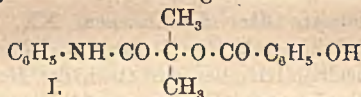
G. Ruggeri und G. Rigoli, Untersuchungen über die Dioxime. XX. (XIX. vgl. vorst. Ref.) Bei der Red. mit Na u. A. liefert sowohl die α - wie die β -Form des Phenylglyoxims Phenyläthylendiamin, augenscheinlich über das Oxim des Benzoylcyanids, $C_6H_5 \cdot C(NO) \cdot CN$, in das das Dioxim unter Einw. von Alkalien leicht übergeht. Das Oxim des Benzoylcyanids wird unter diesen Bedingungen gleichfalls zum Phenyläthylendiamin reduziert. — Mit HJ in Ggw. von rotem P entsteht aus beiden Formen des Phenylglyoxims ω -Aminoacetophenon, das sich ebenfalls aus dem Oxim des Benzoylcyanids mit diesem Red.-Mittel bildet. Als Zwischenprod. wird hierbei Isonitrosoacetophenon angenommen. — Al-Amalgam reduziert in äth. Lsg. die beiden Phenylglyoxime zu Diphenylpyrazin, das Oxim des Benzoylcyanids dagegen zum Cyanbenzylamin, $C_6H_5 \cdot CHNH_2CN$, das entgegen den Angaben von PURGOTTI (Gazz. chim. ital. 24. H. 427. [1894]) von Zn u. HCl nicht angegriffen wird. Na u. A. sowie sd. HJ u. roter P zers. es in NH_3 , HCN, Benzaldehyd u. andere Prodd., Al-Amalgam in äth. Lsg., $SnCl_2$ u. HCl, HJ u. roter P. sind in der Kälte wirkungslos. Nur mit Na-Amalgam in neutraler wss.-alkoh. Lsg. bei Zimmertemp. bilden sich Spuren von Phenyläthylendiamin. — Phenyläthylendiamincarbonat, $C_8H_{12}N_2 \cdot H_2CO_3$, Pulver vom F. 154—155° (Schäumen). — Dibenzoylphenyläthylendiamin, $C_{22}H_{20}O_2N_2$, aus A. Nadeln vom F. 218°—219°. — Pikrat des ω -Aminoacetophenons, $C_{14}H_{13}O_7N_4$, aus W. gelbbraune Nadeln vom F. 177—178°. — Phenylhydrazon, $C_{14}H_{15}N_3$, aus verd. A. kleine hellgelbe Prismen vom F. 153° (schwache Zers.), unl. in W., sonst mehr oder weniger ll. — Benzoylderiv., $C_{15}H_{13}O_2N$, aus verd. A. glänzende Nadelchen vom F. 125°. — Aus dem Jodhydrat des ω -Aminoacetophenons mit NaOH oder wss. NH_3 , rotes Öl, das allmählich zu einer braunen Paste erstarrt, daraus mit A. Diphenylpyrazin, $C_{16}H_{12}N_2$, perlmutterglänzende Blättchen vom F. 197° (teilweise Sublimation). — Cyanbenzylamin, $C_8H_9N_2$, aus Benzaldehydbisulfid, KCN u. NH_3 , aus Ä. F. 55°. Chlorhydrat, aus A. Nadelchen vom F. 173° (Zers.). — Pikrat, $C_{14}H_{11}O_7N_5$, gelbe Nadelchen vom F. 160—161° (Zers.). — Benzoylderiv., $C_{15}H_{12}ON_2$, aus W. seidige Nadeln F. 159—160°. (Gazz. chim. ital. 54. 550—56. Turin, Univ.)

OHLE.

Edward de Barry Barnett und James Wilfred Cook, Die Darstellung von Säureanhydriden. Säureanhydride werden oft leicht erhalten, indem Lsgg. oder Suspensionen der Säure (2 Grammoll) in eiskaltem Pyridin (1—3 Teile) mit Thionylchlorid (1 Grammoll) versetzt u. 3 Stdn. stehen gelassen werden. Dann Gießen in k. verd. HCl u. Waschen mit k. sehr verd. Sodalsg. Umkrystallisieren aus einer Mischung von Bzl. u. PAe. Ausbeute meist 70%, fast quantitativ bei *p*-Toluyll- u. Anissäure. Das Verf. versagt bei Palmitin-, Stearin-, o- u. *p*-Nitrobenzoe- u. 3,5-Dinitrobenzoesäure. (Chem. News 129. 191.)

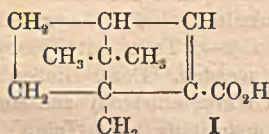
BEHRE.

Mario Passerini, *Über die Isonitrile*. VIII. Weiteres über die Reaktion mit Aldehyden und Ketonen in Gegenwart von organischen Säuren. (VII. vgl. S. 467.) Die Rk. wird an weiteren Beispielen durchgeführt. *Campher* u. *Santonin* reagieren nicht. — *Salicyl- α -oxyisobuttersäureanilid*, $C_{11}H_{17}O_4N$ (I), aus Phenylisonitril, Salicylsäure u. Aceton aus A. Nadelchen vom F. 118—119°. Liefert bei der Spaltung mit sd. alkoh. KOH Salicylsäure u. *α -Oxyisobuttersäureanilid*. — *Benzoyl- α -oxy- β -chlorisobuttersäureanilid*, $C_{17}H_{15}O_3NCl$ (II), aus Phenylisonitril, Benzoesäure u. Monochloraceton. Aus A. Nadelchen vom F. 97—99° durchweg ll. Durch Verseifung mit alkoh. HCl *α -Oxy- β -chlorisobuttersäureanilid*. — *Acetyl- α -oxy- β -chlorisobuttersäureanilid*, aus Phenylisonitril, Eg. u. Monochloraceton. Sirup. — *Acetyl- α -oxy- α -methylbuttersäureanilid*, $C_{13}H_{17}O_3N$ (III), aus Phenylisonitril, Eg. u. Methyläthylketon. Aus W. Nadelchen vom F. 71°. Sonst durchweg ll. Daraus mit alkoh. KOH *α -Oxy- α -methylbuttersäureanilid*, $C_{11}H_{15}O_2N$, aus Bzl. Nadelchen, aus A. kleine Tafeln vom F. 114°. — *Acetylactanilid*, $C_{11}H_{13}O_3N$, aus Phenylisonitril, Eg. u. Acetaldehyd. Aus Bzl. seidige Nadeln vom F. 122°. — *α -Phenyl- α -benzoyl- α -oxybenzoyl-*



acetanilid, $C_8H_9O_2N$ (IV.), aus Benzil, Phenylisonitril u. Benzoesäure in Ä. Aus Bzl. kleine Prismen, F. 194—195° (Zers.). Daraus mit sd. alkoh. KOH *Mandelsäureanilid*, $C_{14}H_{13}O_2N$, aus A. Krystalle vom F. 151—152°. — *Benzoyl-*m*-nitromandelsäureanilid*, $C_{21}H_{16}O_6N$, aus Phenylisonitril, *m*-Nitrobenzaldehyd u. Benzoesäure. Aus Bzl. Nadelchen, F. 155—157°. Daraus *m*-Nitromandelsäure, $C_8H_7O_3N$, aus Bzl. kleine Prismen vom F. 119°. — *4,5-Methylendioxyphenyl-1-benzoylglykolsäureanilid*, $C_{22}H_{17}O_5N$ (V.), aus Phenylisonitril, Piperonal u. Benzoesäure in Äther aus Bzl. F. 160°. Daraus mit sd. alkoholischer KOH *4,5-Methylendioxyphenyl-1-glykolsäureanilid*, $C_{15}H_{13}O_4N$, aus Bzl. Nadelchen vom F. 114°, durchweg zl. Daraus durch fortgesetzte Hydrolyse mit alkoh. KOH *4,5-Methylendioxyphenyl-1-glykolsäure*, aus Bzl. Nadelchen vom F. 152°. — *α -Oxy- β , β -dichlorisobuttersäureanilid*, $C_{10}H_{11}O_2NCl_2$ (VI.), aus Phenylisonitril, as. Dichloraceton u. W. Aus Chlf. kleine Prismen vom F. 132—133°. Daraus mit 50%ig. HCl bei 100° (20 Tage) *α -Oxy- β , β -dichlorisobuttersäure*, aus Ä. Krystalle, F. 82—83°. (Gazz. chim. ital. 54. 529—40.) OHLE.

Mario Passerini, *Über die Isonitrile*. IX. Reaktion des Phenylisonitrils mit *Pernitrosocampher*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Während *Campher* mit Isonitrilen in Ggw. von organ. Säuren nicht reagiert, tritt *Pernitrosocampher* mit Phenylisonitril bei Zimmertemp. allmählich unter Entw. von 1 Mol. N_2O zum Anilid einer Säure

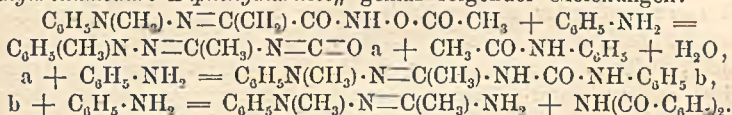


zusammen, die 1 C-Atom mehr enthält als *Campher* u. ungesätt. Charakter trägt. Vermutlich liegt *d*-Bornylen-6-carbonsäure (I) vor, die durch katalyt. Red. mit Pt-Schwarz in *d*-Camphan-6-carbonsäure (II) übergeht. — *Anilid* von I, $C_{17}H_{21}ON$, aus 50%ig. A. glänzende Schüppchen vom F. 124—125°. Daraus durch 30-std. Kochen mit alkoh. KOH I, $C_{11}H_{16}O_2$, durch Dest. mit Wasserdampf gereinigt, Nadelchen, F. 65—66°, entfärbt $KMnO_4$ in

Aceton u. addiert Br. $[\alpha]_D^{23.5} = +66,2^\circ$ (Essigester, $c = 7,857$). — II, $C_{11}H_{17}O_3$, Nadelchen vom F. $72-74^\circ$, $[\alpha]_D^{26.5} = +11,2^\circ$ (Essigester, $c = 5,544$), wl. in k. W., sonst durchweg zl., gibt ein swl. Ag-Salz. (Gazz. chim. ital. 54. 540—44. Florenz, Ist. di Studi Sup.)

OHLE.

C. Gastaldi, *Synthesen der 1,2,4-Triazolverbindungen. Benzoylformhydroxamsäure und Derivate*. VIII. (VII. vgl. S. 465.) *Benzoylformhydroxamsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NHOH$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(OH) = NOH$ (I), spaltet beim Erhitzen auf ihren F. W. ab unter B. von Benzamid. Als Zwischenprod. wird dabei Benzoylisocyanat, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N = C = O$, angenommen. Die gleiche Verb. entsteht vermutlich intermediär bei der Darst. von 1,2,4-Triazolen durch Erhitzen der Arylhydrazone der Pyruvylhydroxamsäure bezw. ihres Acetylderiv. Der gleiche Reaktionsverlauf spielt sich auch beim Erhitzen in inerten Lösungsm., wie Naphthalin, ab. Verwendet man nun Anilin als Lösungsm., so erhält man aus dem *Methylphenylhydrazon des Acetats der Pyruvylhydroxamsäure Diphenylharnstoff* gemäß folgender Gleichungen:



Aus I bildet sich ganz analog *Phenylbenzoylharnstoff*, womit das intermediäre Auftreten von Isocyanaten bewiesen ist. — I entsteht nicht bei Einw. von feuchtem Ag_2O auf das Chlorid der Benzoylformhydroxamsäure u. ebensowenig aus dem Äthylester der Phenylglyoxylsäure mit NH_2OH . — *Na-Salz*, $C_6H_5O_3NNa$, aus W. strohgelbe Prismen. Ag-Salz goldgelbe Flocken. Pb-, Zn-, Ca- u. Ba-Salze strohgelbe, krystallin. Pulver. — *Peroxyd des Dibenzoylglyoxims*, $C_{11}H_{10}O_4N_2$, aus dem Chlorid der Benzoylformhydroxamsäure mit Ag-Acetat oder -Benzoat in Bzl.; Prismen, F. $86-87^\circ$. (Gazz. chim. ital. 54. 582—88.)

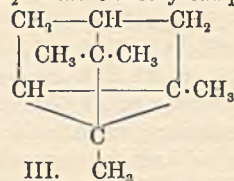
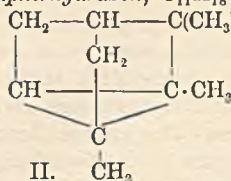
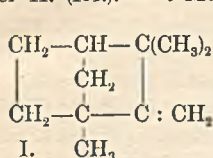
OHLE.

C. Gastaldi, *Die Wirkung des Nitroxyls auf Ketoaldehyde. Darstellung von α -Ketoformhydroxamsäuren*. IX. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Das Nitroxyl, NOH, wird durch Zers. von *Nitrohydroxylaminsäure*, $H_2N_2O_3$, oder *N-Benzolsulfohydroxylamin* geliefert. Am besten eignet sich die letzte Verb. zu diesem Zwecke. So entsteht aus *Phenylglyoxal* u. *N-Benzolsulfohydroxylamin* in CH_3OH mit 20%ig. NaOH bei 0° *Benzoylformhydroxamsäure*, u. analog aus *p-Tolylglyoxal* die *p-Methylbenzoylformhydroxamsäure*, $C_6H_6O_3N$, aus Bzl. Nadelchen vom F. 112° (Zers.), ll. in Ä., A., sd. W., unl. in k. Bzl. Ihre Salze sind denen der Benzoylformhydroxamsäure sehr ähnlich. — *α -Oxim*, $C_6H_{10}O_3N_2$, aus der Säure mit $NH_2OH \cdot HCl$ u. Na-Acetat. Aus W. leicht rötliche Nadeln vom F. 186° (Zers.), unl. in Ä., Bzl., ll. in A. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ dunkelrote Färbung, mit Ni-Acetat gelblichen Nd., l. in verd. Essigsäure, mit Cu-Acetat olivengrünen Nd., unl. in verd. Essigsäure. Reduziert h. ammoniakal. Ag-Lsg. — *β -Oxim*, durch Umlagerung aus dem α -Isomeren mit sd. verd. Essigsäure in Ggw. von Ni-Acetat, wobei das Ni-Salz ausfällt, aus W. Prismen, F. 183° (Zers.), unl. in k. Ä., Bzl., ll. in A. Die wss. Lsg. mit $FeCl_3$ violettrot, mit Ni-Acetat ziegelroter Nd., unl. in verd. Essigsäure, mit Cu-Acetat olivengrüner Nd. Reduziert h. ammoniakal. Ag-Lsg. (Gazz. chim. ital. 54. 589—92. Turin, Univ.)

OHLE.

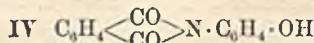
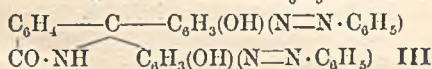
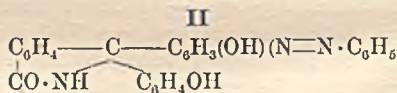
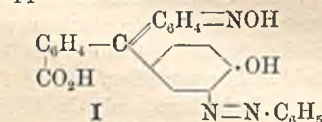
S. Nametkin und Lydia Brüssoff, *Über das Methylcyclen*. Während NAMETKIN (LIEBIGS Ann. 432. 216. 223; C. 1923. III. 1462) das Dehydratationsprod. des tert. Methylphenylalkohols als α -Methylcamphen (I.) auffaßte, da es zu Fenchon oxydiert wird, glaubte es BREDT (Journ. f. prakt. Ch. 98. 96; C. 1919. I. 359) als ein *Methylcyclen* (II. = III.) ansehen zu müssen, da es auch bei der Dehydratation des tert. Methylborneols entsteht. Um die Frage zu entscheiden, haben Vff. II. (III.) durch Oxydation des *6-Methylcampherhydrazons* nach dem Verf. von MEERWEIN u. VAN EMSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1815; C. 1920. III. 884) dar-

gestellt u. als verschieden von dem Dehydratationsprod. der beiden Alkohole be-
funden. Die Auffassung des letzteren als I. besteht demnach zu Recht, seine B.
aus dem tert. Methylfenchylalkohol verläuft normal, die aus dem tert. Methylborneol
ist von einer Pinakolinumlagerung begleitet. — Nach dem Verf. von BREDT (l. c.)
bildet sich außer I. noch ein höher schm. KW-stoff, vielleicht β -Methylcamphen
oder II. (III.). — 6-Methylcampherhydrazon, $C_{11}H_{18} : N \cdot NH_2$. Aus 6-Methylcampher



(l. c.) u. Hydrazinhydrat (Rohr, 180—190°, 8 Stdn.), Kp.₁₂ 153—154°, F. 103—105°. Bindet Wasserdampf unter starker Erniedrigung des F. — Als höher sd. Nebenprod. entsteht 6-Methylcampherazin, $C_{11}H_{18} : N : N : C_{11}H_{18}$. Mkr. Nadeln aus A., F. 131—133°, meist ll. — Methylcyclen, $C_{11}H_{18}$ (II. = III.). Aus dem Hydrazon in A. mit HgO, anfangs unter Kühlung, dann bei Zimmertemp., schließlich auf dem Wasserbad. Beim Abdest. des A. geht der KW-stoff mit über. Krystalle aus A., F. 110,5—111°, Kp.₇₀₂ 168—168,5°, Geruch camphenartig, beständig gegen $KMnO_3$, entfärbt Br in Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1258—60. Moskau, Univ.) LI.

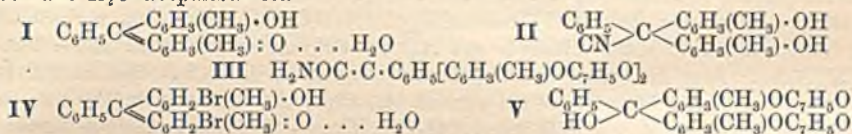
Bernardo Oddo und Dante Curti, Über die Konstitution des Oxims und Imids des Phenolphthaleins. (V. Mitteilung über Phthaleine.) (IV. vgl. Gazz. chim. ital. 45. II. 186; C. 1916. I. 149.) Das Oxim des Phenolphthaleins kuppelt nur mit 1 Mol. Diazobenzolchlorid u. die erhaltene Azoverb. liefert ein Diaecetylderiv., woraus die Konst. I folgt. Das Phenolphthaleinimid gibt dagegen ein Mono- u. ein Bisazoderiv., die beide 3 Acetylgruppen aufnehmen, woraus die Formeln II bzw. III abgeleitet werden. — Bei der Darst. des Oxims bildet sich stets auch *p*-Oxyphthalanil (IV), das alleiniges Rk.-Prod. wird, wenn man in alkoh. wss. Lsg. $NH_2OH \cdot HCl$ auf Phenolphthalein einwirken läßt. Seine B. erklären Vf. in der Weise, daß durch die freiwerdende HCl das gebildete Oxim in *p*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure u. Phenylhydroxylamin gespalten wird, das sich sofort in *p*-Aminophenol umlagert, während die *p*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure weiter mit NH_2OH reagiert u. das entstandene Oxim sich nach BECKMANN zum *p*-Oxyphthalanil umlagert. — Gegen die Auffassung von CONSONNO u. APOSTOLO (Gazz. chim. ital. 51. I. 60; C. 1921. III. 106), daß das *o*-Dichlorphenolphthalein chinoider Struktur besitzt, weil es nur eine Monoazoverb. zu bilden vermag, wenden Vf. ein, daß die Ggw. mehrerer negativer Gruppen im Mol. die Reaktionsfähigkeit mit Diazobenzolsalzen herabsetzen kann.



Versuche. Phenolphthaleinoxim, aus Phenolphthalein u. $NH_2OH \cdot HCl$ in 10%ig. NaOH. Durch Umfällen aus NaOH mit A. u. Essigsäure u. Umlösen aus A. oder Essigester wurde als maximaler F. 203° gefunden (nach FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 174 [1898]: 212°). Aus Essigester quadrat. Tafeln, aus A. kleine doppelbrechende Krystalle mit Pleochroismus von farblos bis schwefelgelb. Aus den Mutterlauge des Oxims IV, $C_{14}H_{17}O_3N$, aus A. hellgelbe, silberglänzende, doppelbrechende Blättchen vom F. 286°, dem rhomb. System angehörig. Acetylderiv.

$C_{16}H_{11}O_4N$, aus Bzl. Kryställchen, F. 235--236°, l. in A., Essigester, swl. in Ä. — I, $C_{26}H_{19}O_4N_5$, aus CH_3OH kastaniebraunes Pulver vom F. 202°, an der Luft in Lsg. leicht veränderlich, l. in Eg., wl. in A., unl. in Bzl., Lg., PAc. — *Acetylderiv.*, $C_{30}H_{23}O_5N_5$, aus A. Nadelchen vom F. 231—233°. — Verwendet man zur Kupplung auf 1 Mol. Oxim 3 Mol. Diazoverb., so erhält man ein anderes Prod. noch unbekannter Konst., aus A. mit Ä. intensiv gelbe Kryställchen vom F. 230—231°, ll. in A., CH_3OH , sonst unl. — II, $C_{36}H_{10}O_3N_3$, aus Ä. mattgelbe Kryställchen vom F. 248—250°, ll. in CH_3OH , A., unl. in Bzl. u. Bzn. — *Trisacetylderiv.*, $C_{32}H_{25}O_6N_3$, aus A. orangegelbes Pulver vom F. 183°. — III, $C_{32}H_{23}O_3N_5$, aus CH_3OH gelbbraune Kryställchen vom F. 270—272°, l. in A., sonst unl. — *Trisacetylderiv.*, $C_{38}H_{29}O_6N_5$, aus Bzl. braunes Pulver vom F. 207—208°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. I. 354—57. Gazz. chim. ital. 54. 572—81. Pavia, Univ.) OHLE.

Richard Meyer und Ewald Funke, *Zur Kenntnis der Benzeine* (III). (II. vgl. MEYER u. GERLOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 591; C. 1924. I. 2119.) Das von SCHROETER (LIEBIGS Ann. 257. 68 [1890]) beschriebene *o*-Kresolbenzein, das von diesem als Dimethyldioxytriphenylcarbinol angesehen wurde, muß nach den Unterss. der Vff. als *Hydrat des Dimethyl-p-oxylfuchsons* (I) aufgefaßt werden. Die Reinigung des aus 1 Mol. $C_6H_5CCl_3$ + 2 Mol. *o*-Kresol dargestellten Farbstoffs geschah über das Chlorhydrat u. das erhaltene Prod. gab beim Erhitzen auf 140—150° 1 H_2O ab. Anlagerung von HCN an I gibt das *Cyanhydrin* (II), das durch Benzoylieren übergeht in das *benzoylierte Amid* (III). Mit $NaHSO_3$ gibt I ein Additionsprod. $NaHSO_3$ oder SO_2 wirken jedoch auch reduzierend auf I, es entsteht *Dioxydimethyltriphenylmethan*. Durch Einw. von Br entsteht aus I das *Dibromid* (IV), aus dem ebenfalls H_2O abspaltbar ist.



Versuche. *o*-Kresolbenzein, $C_{21}H_{20}O_3$ (I), geht durch 5-std. Erhitzen auf 140—150° über in *Verb.* $C_{21}H_{18}O_3$; Chlorhydrat von I, $C_{21}H_{18}O_2, HCl$, aus A. granatfarbene Blättchen, HCl wird bei 120—130° abgegeben, F. 230° (Zers.). — *o*-Kresolbenzeindibenzoat, $C_{21}H_{18}O_3(C_7H_5O_2)_2$ (V), aus A. Nadeln, F. 134°, l. in w. A., Eg., Aceton, Ä., Bzl., unl. in Bzn. — *o*-Kresolbenzeincyanhydrin, $C_2H_{19}O_2N$ (II), aus I in 10%ig. NaOH durch Kochen mit KCN bis Lsg. gelbrt, Filtrat mit HCl versetzt; Nd. in Eg. gel., hieraus farblose Prismen, F. 147°, ll. in A. u. Aceton, l. in h. Bzl. u. h. Eg., unl. in Bzn., Verseifungsverss. waren ohne Erfolg. — *Benzoat des Dioxydimethyltriphenylmethancarbonsäureamids*, $C_{22}H_{19}O_3N(C_7H_5O_2)_2$ (III), zweimal aus Eg. mit W. gefällt, danach 4-mal aus verd. A. umkrystallisiert, F. 56°, ll. in A., Aceton, Eg., Bzl., wl. in Bzn., unl. in Alkali. — *Dibrom-o-kresolbenzein*, $C_{21}H_{18}O_3Br_2$ (IV), aus I in Eg. + überschüssigem Br in Ggw. von etwas Fe-Draht; dunkelbraune Rhomben, aus $C_6H_5NO_2$ F. 171° (Zers.), ll. in A., Aceton, Eg., wl. in Bzn. u. Bzl. Durch 2-std. Erhitzen auf 130—140° entsteht *Verb.* $C_{21}H_{16}O_2Br_2$, hellrot. — *Dibrom-o-kresolbenzeinnatrium*, $C_{21}H_{17}O_3Br_2Na$, aus Aceton blaue Blättchen, l. in W., A., Aceton, unl. in Bzn. — *Dioxydimethyltriphenylmethan*, Darst. aus C_6H_5CHO + *o*-Kresol nach RUSSANOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1944 [1889]); aus alkal. Lsg. (violett infolge teilweiser Oxydation zu Benzein) mit CO_2 gefällt, mit h. Bzl. gewaschen; aus A. schwach gelbe Nadeln, F. 170°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1360—63. Braunschweig, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

A. Schönberg, *Die Benzilsäureumlagerung*. (Entgegnung auf eine Mitteilung des Hrn. Arthur Lachmann.) (Vgl. LACHMANN, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 779; C. 1924. I. 2429.) Mit Bezug auf die Lachmannsche Kritik (l. c.) der Arbeit von

SCHÖNBERG u. KELLER (Ber. Dtsch. Chem. Dtsch, 56: 1638; C. 1923. III. 434) bemerkt Vf., daß von ihm u. KELLER nicht behauptet worden ist, daß nur bei Ggw. von Luft C_6H_5COOH aus Benzil bei der Alkalischmelze oder mit sd. alkoh. KOH entsteht. — Bei der von den Vf. angegebenen Darst. von Benzilsäure aus Benzil in Ä. + alkoh. KOH wurde beim Arbeiten in der Hitze die Luft nicht ausgeschlossen um Oxydationen zu vermeiden, sondern um B. von Carbonat u. Verdunsten von Lösungsm. zu verhindern. — Die von LACHMAYN gegebene Erklärung für die Wirkg. des Ä. bei der Umlagerung ist nicht einleuchtend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1396—97.)

HABERLAND.

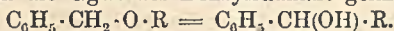
Erich Benary und Peter Lorth, *Über die Einwirkung von Triphenylchlor-methan auf β -Aminocrotonsäureester und verwandte Verbindungen*. Wie mit Säurechloriden (BENARY u. LAU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 591; C. 1923. I. 1171 u. frühere Arbeiten) reagiert β -Aminocrotonsäureester auch mit $Cl \cdot C(C_6H_5)_3$, u. zwar bildet sich ein N-Deriv., da dasselbe indifferent gegen Phenylhydrazin ist (bei C-Derivv. Austausch des NH_2). Von Säuren wird der eingeführte Rest als $OH \cdot C(C_6H_5)_3$ wieder abgespalten. Bei der alkal. Verseifung wird die ganze $CO_2C_2H_5$ -Gruppe eliminiert. — In analoger Weise reagieren andere Verb. vom Typus des β -Aminocrotonsäureesters gegen $Cl \cdot C(C_6H_5)_3$. Dagegen kondensiert sich der β -Methylaminocrotonsäureester nicht mit diesem Reagens, während er mit Säurechloriden C-Derivv. liefert. Aus dem Gesagten folgt eine ausgesprochene Abneigung des $Cl \cdot C(C_6H_5)_3$ gegen die B. von C-Derivv.

Die neuen Verb. werden durch Erwärmen mol. Mengen der Komponenten mit Pyridin auf dem Wasserbad dargestellt. — *N-Triphenylmethyl- β -aminocrotonsäureäthylester*, $(C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2C_2H_5$. Blättchen aus A., F. 137—138°, meist ll. — *Acetontriphenylmethylimid*, $(CH_3)_2C : N \cdot C(C_6H_5)_3$. Aus dem vorigen mit sd. alkoh. KOH (2 Stdn.). Nadeln aus A., F. 162°, meist ll., wl. in Ä. — Verb. $C_{22}H_{20}NB_3$. Aus dem vorigen mit überschüssigem Br in CCl_4 . Weißes Pulver, F. 235° unter Braunfärbung. Wird von sd. A., Chlf. u. schon von k. W. zers., in letzterem Fall unter B. von NH_4Br u. $OH \cdot C(C_6H_5)_3$. — *N-Triphenylmethyl- β -aminocrotonsäureanilid*, $C_{26}H_{26}ON_2$. Stäbchen aus Bzl., F. 209°, ll. in Chlf., sonst weniger. Blaufärbung mit alkoh. $FeCl_3$ (B. von Acetessigsäureanilid). $FeCl_3 + Na$ -Acetat färbt nicht. — *N-Triphenylmethyl- β -aminocrotonsäurenitril*, $C_{23}H_{20}N_2$. Krystalle aus Eg., F. 250—251°, ll. in Eg., sonst wl., recht beständig gegen Säuren u. Alkali. — *N-Triphenylmethylbenzoacetodinitril*, $(C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CN$. Blättchen aus Bzl., F. 228—229°, ll., weniger in Ä. Beständig gegen sd. alkoh. KOH; sd. wss. Alkali u. k. konz. HCl spalten $OH \cdot C(C_6H_5)_3$ ab. — *N-Triphenylmethylacetylacetonamin*, $(C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot CH_3$. Täfelchen aus A., F. 161°, ll. außer in Ä. Beständig gegen Alkali u. Phenylhydrazin. Keine Färbung mit $FeCl_3$. — *N-Triphenylmethylbenzoylacetonamin*, $C_{29}H_{28}ON$. Blättchen aus Aceton, F. 192—193°, ll. in Chlf., zl. in Bzl., Aceton, wl. in A., Ä. Mit sd. Alkali werden Acetophenon u. $OH \cdot C(C_6H_5)$ abgespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1324—27.) LINDENBAUM.

Paul Schorigin, *Über die Zersetzung von Äthern durch metallisches Natrium*. II. *Über die relative Bindefestigkeit verschiedener Radikale am Sauerstoffatom*. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 176; C. 1923. I. 658. Einige Druckfehler dieser Mitteilung sind hier berichtigt.) Die Anwendung der früher beschriebenen Rk. auf gemischte Äther schien geeignet, die relative Haftfestigkeit von verschiedenen Radikalen an O zu prüfen, da das fester haftende mehr Phenolat oder Alkoholat, das andere mehr KW-stoffe liefern sollte. Die Ergebnisse der Verss. sind folgende (die angegebenen Verhältnisse sind molare): α -Naphthylphenyläther gibt schon bei 140° Gemisch von Phenol u. α -Naphthol (5 : 1) u. von Bzl. u. Naphthalin (1 : 10), β -Naphthylphenyläther Phenol u. β -Naphthol (7 : 1) neben Bzl. u. Naphthalin (1 : 8). Mit α, β -Dinaphthyläther wurden eindeutige Resultate nicht gewonnen. β -Naph-

thyläthyläther gab β -Naphthol u. A. (4 : 1), Naphthalin u. $[C_2H_6 + C_2H_4]$ (1 : 3,3), β -Naphthylbenzyläther nur β -Naphthol u. Toluol, wurde dabei zum Teil zu β -Naphthylphenylcarbinol umgelagert (vgl. nachst. Ref.). Entsprechend gab *Phenylbenzyläther* auch nur Phenol u. Toluol. Die Zers. beginnt hier schon bei 39° (F. des Äthers) langsam, verläuft genügend schnell im Rohr bei 100°, wobei der Rohrinhalt $KMnO_4$ -Färbung annimmt, offenbar infolge der intermediären B. von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Na$ (vgl. SCHLENK u. HOLTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 603; C. 1916. I. 742). Nebenbei findet auch hier Carbinolumlagerung (vgl. oben) zu *Benzhydrol* statt. *Phenetol* liefert neben sehr wenig A. fast ausschließlich Phenol, von KW-stoffen, so weit feststellbar, nur C_2H_6 u. C_2H_4 , *Benzyläthyläther* A. u. ein untrennbares Gemisch von wenig $C_6H_5 \cdot CH_2(OH)$ mit viel mehr durch Umlagerung entstandenem Phenyläthylcarbinol, an KW-stoffen Toluol u. C_2H_4 (zweifellos, aber nicht isoliert auch C_2H_6), von A. relativ $>$ von $C_6H_5 \cdot CH_2(OH)$. *Diäthyläther* wird durch Na bei 200 bis 340° in 5 Stdn. vollständig zers. Bei Öffnen des Rohres entweicht viel Gas, bestehend aus C_2H_4 , wahrscheinlich auch C_2H_6 u. H_2 ; die Fl. war vollkommen verschwunden, u. aus dem festen Rückstande konnte nur mit Mühe ein wenig A. gewonnen werden. *Diäsoamylester* wird erst bei 330–360° vollkommen zers. unter B. von γ -Amylen, *Trimethyläthylen* u. *Isopentan* (Isoamylalkohol wurde nicht gefunden). Die Angaben von DURAND (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 70; C. 1921. I. 665) bzgl. der beiden letzten Äther, sowie des *Anisols* u. *Phenetols* konnten nicht bestätigt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1627–34.) SIEGEL.

Paul Schorigin, *Über die Carbinolumlagerung von Benzyläthern*. I. Die bei Erhitzen gemischter Äther mit Na mehrfach beobachtete Umlagerung des Äthers zum Carbinol scheint an die Ggw. des Benzylradikals geknüpft:

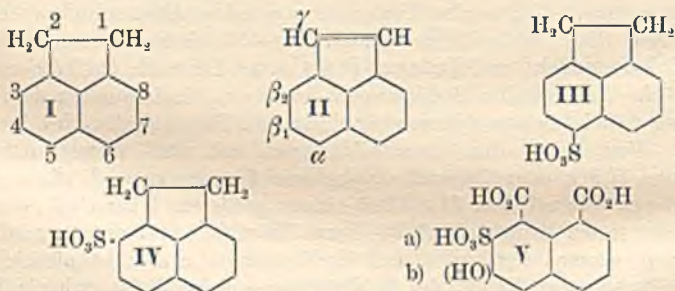


Sie tritt mit *Benzylphenyläther* bei 100° zu 30–35% ein, mit etwas schlechterer bei *Benzyläthyläther* (130–210°) u. bei *Benzyl- β -naphthyläther* (180–270°). Das aus dem letzten gewonnene *Naphthylphenylcarbinol* muß als β -Verb. angesprochen werden (mit α -Verb. Depression des F., gibt mit H_2SO_4 die für β -Verb. charakterist. dunkelrote Färbung), hatte aber höheren F., als von PERRIER u. CAILLE (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 736; C. 1908. II. 600) angegeben, nämlich 87–88°. Es bildet Nadelchen mit Neigung zu B. von Sphärokrystallen (aus Lg.), sll. in den meisten organ. Lösungsm. — Dieselbe Umlagerung wird wahrscheinlich auch durch K hervorgerufen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1634–37. Moskau, Techn. Hochsch.) SP.

Karol Dziewoński und **Tadeusz Stolyhwo**, *Über die Sulfoderivate des Acenaphthens*. I. Je nach den Bedingungen der Einw., insbesondere der Menge des Sulfurierungsmittels, lassen sich sowohl Mono- wie Disulfoderiv. des Acenaphthens darstellen. Von Monosulfonsäuren bilden sich mit den theoret. erforderlichen Mengen konz. H_2SO_4 oder Chlorsulfonsäure zwei Isomere α u. β_2 (Bezeichnung der Stellungen vgl. Formel I u. II). Bei einem größeren Überschuß dieser Sulfurierungsmittel treten hauptsächlich Di- bzw. Trisulfoderiv. des Acenaphthens auf. Die Sulfurierungstemp. übt Einfluß auf die Eintrittsstelle aus; bei niedrigerer Temp. u. theoret. berechneter Menge des Sulfurierungsmittels bildet sich als Hauptprod. die (im D. R. P. 248994; C. 1912. II. 300) erwähnte, von den Vf. als β_2 -Sulfoderiv. des Acenaphthens (IV) definierte Verb. Bei erhöhter Temp. mit konz. H_2SO_4 in demselben quantitativen Verhältnis wird hauptsächlich die in α (5)-Stellung des Naphthalinkerns sulfonierte Verb. erhalten (Gegensatz zu der Orientierung bei Sulfurierung des Naphthalins selbst!). Zur Unterscheidung der verschiedenen Mono- u. Disulfoderiv. eignen sich die Amide. Mono- lassen sich von Disulfosäuren durch schwerere Löslichkeit ihrer Na- bzw. Ba-Salze trennen, die Na-Salze der ersteren lassen sich aus saurer Lsg. durch Kochsalz aussalzen. Die *Acenaphthen- α -sulfonsäure* (III) bildet etwas schwerer l. Salze als IV. — Aus der als *Ac-*

naphthen- β_2 -sulfonsäure bezeichneten Verb. wird mittels Chromsäure eine Sulfo-naphthalsäure erhalten, die bei der Alkalischmelze in eine ebenfalls bisher unbekannte *Oxynaphthalsäure* übergeht, für die neben den beiden bekannten Isomeren nur die Strukturformel eines β_2 -Oxyderiv. in Betracht kommt. Da die betreffende Verb. als das β_2 -Oxyderiv. der Naphthalsäure (Vb.) definiert wird (vgl. folgendes Ref.), sind auch ihre Stammkörper, d. h. die neue Sulfonaphthalsäure (Va.) u. die fragile Acenaphthensulfonsäure (IV), als β_2 -Abkömmlinge der Naphthalingruppe zu betrachten. — Auf Grund dieser Ergebnisse ist die in der zitierten Patentbeschreibung enthaltene Auffassung der eben erwähnten Sulfonsäure als des Acenaphthen-1(γ)-sulfoderiv. irrtümlich. Die Abspaltung der Sulfogruppe unter Umwandlung in Acenaphthylen ist keine Eigentümlichkeit einer γ -Sulfonsäure, sie tritt auch beim α - u. beim β -Sulfoderiv. bei der Kalischmelze, beim Verschmelzen mit Cyankalium (oder Ferrocyankalium) u. sogar bei der bloßen Dest. unter vermindertem Druck in Erscheinung. Reichlicher als entweichendes *Acenaphthylen*, $C_{12}H_8$, gelbe Blättchen, F. 92—93°; Pikrat, F. 201—202°, bildet sich dabei *Polyacenaphthylen*, $(C_{12}H_8)_{22}$, F. 330—350° unter Zers. Die B. beider KW-stoffe weist auf die große Beweglichkeit der Sulfogruppen im Molekelkomplex der Acenaphthensulfonsäuren hin. Beim Erhitzen tritt wahrscheinlich die Wanderung der Sulfogruppe von der α - bzw. β -Stellung des Naphthalinkerns in den Äthylenseitenring ein, u. das sich so bildende, unbeständige γ -Sulfoderiv. des Acenaphthylens ist es, das Zers. erleidet unter Abspaltung der Sulfogruppe u. B. von Acenaphthylen, bzw. Polyacenaphthylen.

Von den Disulfoderiv. des Acenaphthens konnten bisher zwei, die α - (hauptsächlich bei höherer Temp. 100—120° gebildet), bzw. β -Disulfonsäure (mit achtfacher Menge konz. H_2SO_4 bei niedriger Temp. 10—20°), isoliert werden. Von den Monosulfonsäuren unterscheiden sie sich durch die fast völlige Unlöslichkeit ihrer Salze in A. Durch Desulfurierung mittels Na-Amalgam ließ sich feststellen, daß in beiden Verb. eine der Sulfogruppen die α -Stellung einnimmt; sie liefern intermediär infolge der stufenweise verlaufenden Abspaltung der Sulfogruppen die Acenaphthen- α -monosulfonsäure, hernach Acenaphthen (große Beweglichkeit der Sulfogruppen!). Konz. HNO_3 wirkt nitrierend, insbesondere ist für die α -Disulfonsäure das Nitroderiv. charakterist.

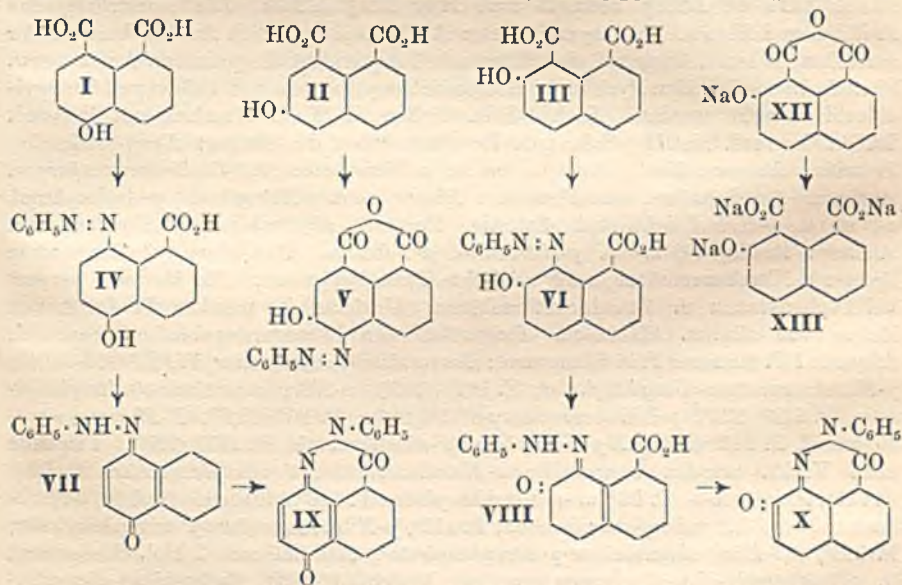


Acenaphthen- α -sulfonsäure (III), isoliert als $Na \cdot C_{12}H_9O_2S$; Blättchen aus verd. A.; Ba-Salz, wl. in W. — *Sulfochlorid*, mikrokrystallin., aus Bzl. mit Lg. — *Sulfamid*, $C_{12}H_{11}O_2NS$; Nadeln aus sd. W., F. 196—199°; wl. in Bzl. u. Lg., sl. in A., l. in Ätzalkalien. — *Acenaphthen-3(β_2)-sulfonsäure* (IV), aus Acenaphthen in Nitrobenzol bei 0° mit Chlorsulfonsäure; Nadeln. — $Na \cdot C_{12}H_9O_2S$, Säulen aus Eg. — *Sulfochlorid*, gelbes, mikrokrystallin. Pulver aus Bzl. mit Lg. — *Sulfamid*, $C_{12}H_{11}O_2NS$, Nadeln aus sd. W., F. 222—223°; sl. in A., wl. in Lg. u. Bzl., l. in Alkalien. — *Äthylester*, $C_{14}H_{11}O_3S$, Nadeln aus Lg., F. 137—139°. — β_2 (2)-Sulfonaphthalsäure (V); saures Na-Salz, $C_{10}H_5(CO_2H)_2 \cdot SO_3Na + \frac{1}{4}C_2H_6O$, wird bei 170° alkoholfrei. —

Ba·C₂₄H₁₀O₁₂S₂; Nadeln aus h. W. mit 3½ H₂O. — *Acenaphthen-α-disulfonsäure*, Ba·C₁₂H₈O₆S₂; Säulen aus W. mit A. — *Disulfchlorid*, aus Bzl. mit Lg. — *Disulfamid*, C₁₂H₁₂O₄N₂S₂; Nadeln aus h. W., F. 282° (Zers.); ll. in A., Aceton u. in Alkalien, wl. in Bzl. u. Lg. — *Dimethylester*, C₁₄H₁₄O₆S₂; Nadeln aus Lg., F. 170 bis 171°, ll. in Bzl., zll. in A. — *Nitroacenaphthen-α-disulfonsäure*, Na₂·C₁₂H₇O₆NS₂; gelbe Nadeln aus verd. A.; ll. in W., wl. in Essigsäure. — *Acenaphthen-β-disulfonsäure*, Ba·C₁₂H₈O₆S₂; Säulen aus h. W. mit A. — *Disulfamid*, C₁₂H₁₂O₄N₂S₂; Nadelchen aus h. W., F. 301° unter Zers.; ll. in A. u. Alkalien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1531—40. Krakau, Univ.)

BLOCH.

Karol Dziewoński und Tadeusz Stołyhwo, Über die drei isomeren Oxynaphthalsäuren und ihre Azoderivate. — Ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Kupplungsreaktionen in der Naphthalingruppe. Für die dritte u. letzte theoret. mögliche Oxynaphthalsäure, für welche im vorst. Ref. die Strukturformel einer β-Oxynaphthalsäure in Betracht gezogen war, blieb zwischen der β₁ (II) bzw. β₁-Form (III) zu unterscheiden. Alle isomeren Oxynaphthalsäuren kuppeln mit Diazosalzen in schwach alkal. Lsg. zu verschiedenen Azoderivv. Eine normale Kuppelungsrk. kann nur diejenige β-Oxynaphthalsäure zeigen, welche die Hydroxylgruppe in der β₁(3)-Stellung u. die freie kuppelungsfähige benachbarte α(4)-Stellung in ihrem Molekelbau enthält, das ist die β₁-Oxynaphthalsäure (II). Der von den Vf. dargestellten zweiten β-Oxynaphthalsäure kann dann nur die Formel des isomeren β₂-Abkömmlings (III) zukommen. Tatsächlich erfolgt auch ihre Kuppelung in anomaler Weise unter Verdrängung der o-ständigen Carboxylgruppe aus der benachbarten α(1)-Stellung. Der sich bei der Rk. bildende dunkelrote, in Alkalien ll. Farbstoff erleidet durch Säuren oder Erwärmung Umwandlung in einen ziegelroten, in Alkalien unl. Körper, der mit Ätzalkalien wieder in die dunkelrote, in Alkalien ll. Form zurückverwandelt wird. Diese Umwandlungen beruhen auf Isomerisierung der 1-Benzolazo-2-oxo-8-naphthoesäure (VI) in ihre o-Naphthochinonhydrazon-Form d. h. in die 1-Phenylhydrazo-2-naphthochinon-8-carbonsäure (VIII), u. auf der nachherigen Anhydrierung der letzteren unter B. einer Verb. von der ringförmigen pyrazolonähnlichen Struktur des 1,8-Phenylpyridazon-2-naphthochinons



(X). In ähnlicher Weise kuppelt die dritte isomere Verb., das α -Oxyderiv. der Naphthalsäure, unter Verdrängung der Carboxylgruppe (u. zwar der zur Hydroxylgruppe p-ständigen) aus der 1(α)-Stellung. Auch dieses rote, in Alkalien mit dunkelroter Farbe l. Reaktionsprod. (VII) erleidet Umwandlung unter B. eines in Alkalien unl., gelben Körpers, der ebenfalls zurückverwandelt werden kann; analog dürfte hier eine Isomerisation u. Anhydrisierung der α -Naphthochinonhydrazonform zum 1,8-Phenylpyridazon- α -naphthochinon erfolgen (IX). Es unterscheiden sich also die 4- (I) u. 2-Oxyderiv. (III) der Naphthalsäure von der 3-Oxynaphthalsäure (II) durch eine spezielle Beweglichkeit einer ihrer Carboxylgruppen, u. zwar der zur Hydroxylgruppe p- bzw. o-ständigen. Die Nachbarschaft der anderen Carboxylgruppe zum eintretenden Diazorest verursacht andererseits, nach der erfolgten Isomerisation des Kuppelungsprod. in die Hydrazonform, die B. des Pyridazonringes, eine Umwandlung, die an den Pyrazolon-Ringschluß bei den Hydrazonderiv. der β -Ketosäuren erinnert.

2-Oxynaphthalsäure (II), aus 2-sulfonaphthalsäurem Na durch Kalischmelze bei 180—220°; beim Ansäuern fällt aus 2-Oxynaphthalsäureanhydrid, $C_{12}H_8O_4$; hellgelbe Nadelchen aus verd. A., F. 350—351°; wl. in Lg., ll. in Bzl., sl. in Aceton; geht mit geringer Menge Alkali mit braunroter Farbe in Lsg., wahrscheinlich unter B. einer einmetalligen anhydridartigen Verb. XII, worauf durch weiteren Alkalizusatz Farbumschlag nach grünlichgelb zur dreimetalligen Verb. XIII erfolgt. —

3-Oxynaphthalsäure (II), aus Naphthalsäure mit rauch. Schwefelsäure bei 90—95° u. Alkalischemelze der 3-Sulfonaphthalsäure; Anhydrid, gelbe Nadeln aus A., F. 287°.

— 4-Oxynaphthalsäure (I), aus der aus Acenaphthen- α -sulfonsäure mit Chromsäure entstehenden α -Sulfonaphthalsäure; Anhydrid, Nadeln aus A., F. 256—257°. — 1,8-Phenylpyridazon- α -naphthochinon, $C_{17}H_{10}O_2N_2$ (IX); gelbe, ellipsoidförmige Nadeln aus Bzl., F. 238—240°; sl. in A. u. Eg., wl. in Lg. — 1,8-Phenylpyridazon- β -naphthochinon, $C_{17}H_{10}O_2N_2$ (X), orange- bzw. ziegelrote Nadeln aus Lg. mit Bzl., F. 201—202°. — 4-Benzolazo-3-oxynaphthalsäureanhydrid, $C_{16}H_{10}O_4N_2$ (V); bräunlichrote Nadeln aus A. oder Eg., F. 260—261°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1540—46. Krakau, Univ.)

BLOCH.

Edward de Barry Barnett und Ivor Gray Nixon, Die Darstellung von Aniliden und Estern. In ausgezeichnete Ausbeute lassen sich Anilide bzw. Ester darstellen, indem 1 Grammol der Säure mit 1 Äquivalent des primären Amins bzw. Phenols in 2—3 Teilen Pyridin in Kältemischung langsam mit 1 Grammol Thionylchlorid versetzt werden. Nach 1 Stde. Gießen in W. u. Waschen mit k. verd. HCl u. k. verd. NaOH. Sehr gute Resultate geben die Säuren: Essig-, Stearin-, Palmitin-, Benzoe-, Zimt-, Anis-, o-, m- u. p-Nitrobenzoe-, 3,5-Dinitrobenzoesäure u. Anthracen-1-carbonsäure, von Phenolen: Phenol, o- u. p-Nitrophenol, p-Aminophenol, o-, m- u. p-Kresol, i-Eugenol, Catechin, Resorcin, Hydrochinon, β -Naphthol, von Aminen: Anilin, o-, m- u. p-Nitranilin, p-Toluidin. Besonders gute Ergebnisse lieferte p-Nitrobenzoesäure, sehr schlechte Phenyllessigsäure. Die Methode versagt bei Diphenylamin u. 1-Aminoanthrachinon. Unsicher ist mit ihr die Darst. von Estern von aliph. Alkoholen. Gegenüber den Literaturangaben erhöhen sich folgende FF. (früherer F. in Klammern): Benzoesäure-i-eugylester, F. 106° (103—104°), p-Nitrobenzoesäure- β -naphthylester, F. 169° (166°), m-Nitrobenzoesäure-o'-nitrophenylester, F. 129° (126°), p-Nitrobenzoesäure-m'-tolylester, F. 90° (85,5°), N-Phenyl-p-nitrobenzamid, F. 216° (204°), N-p-Nitrophenyl-p'-nitrobenzamid, F. 277° (220°). Folgende neue Verbb. wurden dargestellt: o-Nitrobenzoesäure-o'-nitrophenylester, Nadeln, F. 125°, Anissäure-o- (F. 96°) u. -p-nitrophenylester, F. 166°, glitzernde Nadeln, o-Nitrobenzoesäure-p'-nitrophenylester, Nadeln, F. 111°, p-Nitrobenzoesäure-p'-nitrophenylester, F. 159°, 3,5-Dinitrobenzoesäure-p-nitrophenylester, Büschel mit 1 Mol. Essigsäure, F. 188°, Catechin-di-p-nitrobenzoat, wollene Nadeln, F. 169°, Hydrochinon-di-p-nitro-

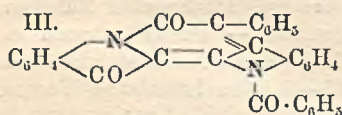
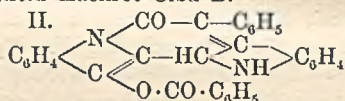
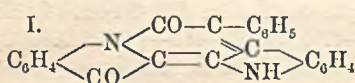
benzoat, Nadeln, F. 258°, 2-Naphthyl-o- (F. 112°) u. -m-nitrobenzoat, F. 134°. (Chem. News 129. 190—91.) BEHRLE.

Helmuth Scheibler, Franz Sotscheck und H. Friese, Über Tetrahydrofurfurol. Da Furfurol selbst bei der Hydrierung weiter als erwünscht reduziert wird, wurde zunächst Furfurol-diäthylacetal (CLAISEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3907 [1907]) angewendet. Da dieses Präparat jedoch von unverändertem Furfurol scheinbar nicht ganz getrennt werden kann u. daher auch keine reinen Hydrierungsprodd. liefert, wurde zum Furfurol-diäcetat, $C_4H_5O \cdot CH(OCOCH_3)_2$, übergegangen. Verbesserte Darst.: 75 g Furfurol, 135 g Acetanhydrid u. 30 g Eg. werden 4 Stdn. auf 160—170° erhitzt. Der bei der Dest. übergehende Vorlauf wird nochmals ebenso behandelt. Kp.₁₇, 129°. Ausbeute 68,5%. Reinigung aus Ä. + PAc. Tafeln aus Ä., PAc., Lg., F. 52—53°, Nadeln aus PAc. bei schnellem Erkalten, F. 49—51°. — Tetrahydrofurfurol-diäcetat, $C_4H_7O \cdot CH(OCOCH_3)_2$. Bester Ansatz: 5 g des vorigen, 50 ccm Ä., 1,5 g Pd-Tierkohle (mit 0,15 g Pd), Zimmertemp. Dauer 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. Der Ä. wird vorher mit NaOH u. alkal. KMnO₄ gewaschen, mit CaCl₂ u. Na getrocknet. Unwirksam gewordener Katalysator wird nach Waschen mit A. u. Ä. 2 Stdn. in CO₂ auf 140—150° erhitzt. Fl., ll. außer in W., Kp.₂₀, 133°, D.₄²⁰, 1,1495, n_D^{20,3} = 1,43831, n_D^{20,3} = 1,44052, n_D^{20,3} = 1,44991, EΣ für α = +0,05, für γ-α = -5,4%. — Tetrahydrofurfurol, C₄H₇O·CHO. Aus dem vorigen mit sd. n. H₂SO₄ im CO₂-Strom (15 Min.). Man neutralisiert mit KHCO₃, salzt mit K₂CO₃ aus, äthert aus u. verdampft den Ä. im CO₂-Strom. Leicht bewegliche Fl., ll., auch in W., Kp.₂₀, 45—47°, Kp.₇₇₀, 142—143°, D.₄²⁰, 1,0501, n_D^{20,0} = 1,46780, n_D^{20,0} = 1,47036, n_D^{20,0} = 1,48013, EΣ für α = +1,84, für γ-α = -1,6%. Geruch nach Acetaldehyd. Zeigt die typ. Aldehydrkk. Ziemlich unempfindlich gegen NaOH. Konz. HCl färbt ziegelrot. — Phenylhydrazon u. Oxim sind ölig. — Benzylphenylhydrazon, C₈H₂₀ON₂. Gelbliche Nadelchen aus CH₃OH, F. 67°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1443—48. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

M. Gina, Die Wirkung von Oxalylchlorid auf einige cyclische organische Basen. α-Pyrroloxalsäure, C₆H₅O₃N, aus Pyrrol u. Oxalylchlorid in absol. Ä. unter -6°, nach einigen Stdn. weitere 2 Stdn. schwach erwärmt. Die Fl. färbt sich unter lebhafter HCl-Entw. dunkelblau u. scheidet ein braunschwarzes Pigment aus, davon filtriert, eingedampft u. das Chlorid mit W. zers. Aus Bzl. grünlichgelbe Nadelchen vom F. 111—112°. Die wss. Lsg. mit FeCl₃ intensiv rot; mit konz. H₂SO₄ intensiv karminrot. Ag-Salz, wl. in k. W. Das schwarzbraune Pigment verkohlt in der Hitze ohne zu schm., ist l. in w. Mineralsäuren u. teilweise in Alkalien. N-Gehalt 10,10—10,15%. Aus dem zur Reinigung verwandten Ä. u. Bzl. erhält man ein anderes weniger braun gefärbtes Pigment, unl. in Säuren u. Alkalien. Ebenfalls nicht schmelzbar. N-Gehalt: 13,71%. — α-Indoloxalylchlorid, C₁₀H₅O₂NCl, aus Indol u. Oxalylchlorid in Ä., scheidet sich sofort ab. Aus Bzl. goldgelbes Pulver vom F. 138—139°, unl. in PÄ., sonst ll. Mit h. konz. HCl kirschrot. Mit verd. KOH α-Indoloxalsäure, C₁₀H₇O₃N, aus Bzl. goldgelbes Pulver vom F. 224—225° (Zers.), ll. in A., Ä., Aceton, swl. in PÄ. Mit h. konz. HCl kirschrot. Die alkoh. Lsg. mit FeCl₃ intensiv rot. Ag-Salz, aus W. Pulver. Bei der Kalischmelze entsteht α-Indolcarbonsäure vom F. 201—202° (Zers.). — Aus α-Methylindol u. Oxalylchlorid in Ä. entsteht eine krystallin. bräunliche M., die an der Luft raucht u. mit h. neutralen Lösungsm. zu einem fuchsinroten Prod. verharzt. Die braune M. liefert mit verd. Alkalien α-Methyl-β-indoloxalsäure vom F. 190° (Zers.), mit CH₃OH ihren Methyl ester, C₁₂H₁₁O₃N, aus Bzl. rotgelbe Würfelchen vom F. 172—173°. Mit w. konz. HCl oder verd. H₂SO₄ fuchsinrot. — Äthylester, C₁₃H₁₃O₃N, aus Bzl. F. 125—126°. — Das als Nebenprod. entstandene rote Pigment schm. bei 120° u. zers. sich bei höherer Temp. Unl. in W., sonst ll., auch in konz. Säuren u.

Alkalien. N-Gehalt: 8,22%. (Gazz. chim. ital. 54. 593—97. Turin, Polytchnikum.) OÖLE.

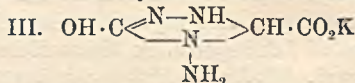
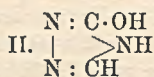
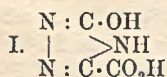
Theodor Posner und Willy Kemper, *Beiträge zur Kenntnis der Indigogruppe*. IV. *Über einen neuen aus Indigo und Phenylessigester entstehenden Küpenfarbstoff*. (III. vgl. POSNER u. HEUMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1621; C. 1923. III. 556.) Wird Indigo längere Zeit mit Phenylessigester gekocht, so bildet sich der dem Indigomalonester von POSNER u. PYL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 31; C. 1923. I. 1176) analoge *Indigophenylessigester* (I.), der als Bindeglied zwischen Indigo u. *Lackrot Ciba B* (D. R. P. 260243; C. 1913. II. 108) anzusehen ist. Diese Farbstoffe haben ein gewisses theoret. Interesse im Hinblick auf eine mögliche Raumisomerie des Indigos (vgl. FALK u. NELSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1739 [1908], sowie MADELUNG u. WILHELMI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 237; C. 1924. I. 1194). Sie würden wie *Lackrot Ciba B* der trans-Form entsprechen. — Die Richtigkeit der Formel I. ergibt sich aus folgendem: Der Farbstoff enthält noch eine verküpbare CO-Gruppe, denn durch Benzoylieren der Hydrosulfitküpe entsteht die farblose O-Benzoyldihydroverb. II., durch direktes Benzoylieren in Pyridin jedoch die gefärbte N-Benzoylverb. III. Mit sd. Malonester u. Cu-Pulver bildet sich derselbe *Anhydrophenylessigsäureindigomalonester* wie aus Indigomalonester u. Phenylacetylchlorid (POSNER u. PYL), schließlich mit diesem Chlorid in sd. Xylol oder auch durch längeres Kochen mit Phenylessigester allein *Lackrot Ciba B*.



Indigophenylessigester, $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$ (I.). Trennung von Indigo durch Extraktion mit Eg. Rotviolette, kupferglänzende Krystalle aus Eg., F. über 320° , sublimierbar, l. in h. Eg., Xylol, Pyridin, Nitrobenzol, swl. in A., unl. in Aceton. Lsg. in konz.

H_2SO_4 braun, in sd. alkoh.-wss. KOH grün, aus beiden Lsgg. unverändert fällbar. — Verb. $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$. Nebenprod., durch Einengen der Phenylessigestermutterlauge u. Füllen mit Ä. Orangerote Nadeln aus Xylol, dann A., F. 302° , in Alkalien u. Säuren unl. H_2SO_4 -Lsg. rotbraun. — *Benzoyldihydroindigophenylessigester*, $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ (II.). Farblose Nadelchen aus Xylol oder Chlf., F. 235° , wl. in Eg., A., unl. in Alkali. H_2SO_4 -Lsg. grünblau. Die Lsg. in Eg. färbt sich mit HNO_3 vorübergehend rot. — *N-Benzoylindigophenylessigester*, $\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ (III.). Rote Krystalle aus Eg., F. 307° (Zers.), l. in A., Pyridin. Wird von alkoh. KOH zu I. verseift. — *Lackrot Ciba B*, $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Rote Krystalle aus Eg. oder Nitrobenzol, zl. in Toluol, Xylol, Nitrobenzol, wl. in A., Eg. Die Lsgg. sind carminrot u. fluorescieren gelb. H_2SO_4 -Lsg. braungelb. Nicht verküpb. Sublimiert über 320° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1311—15. Greifswald, Univ.) LINDENBAUM.

B. Stollé, *Zu Otto Diels und Hermann Behncke: Über Derivate des cyclo-Triazbutans*. Die Formulierung der von DIELS u. BEHNCKE (S. 191) dargestellten Verb. beruht auf einem Irrtum. Die *cyclo-Triazbutandicarbonsäure-4,4* u. das *Carbonyl-2,4-cyclo-triazbutan* sind ident. mit der 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden



Oxytriazolcarbonsäure (I.) von MANCHOT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2445 [1898]) u. dem *Oxytriazol* (II.) von WIDMANN u. KLEVE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 379. 2447 [1898] u. LIEBIGS Ann. 343. 25 [1905]). Das *Carbonyl-2,4-cyclo-triazbutan* liefert auch dieselbe Diacetylverb. (F. 136°) wie II. Als Zwischenprod. der alkal.

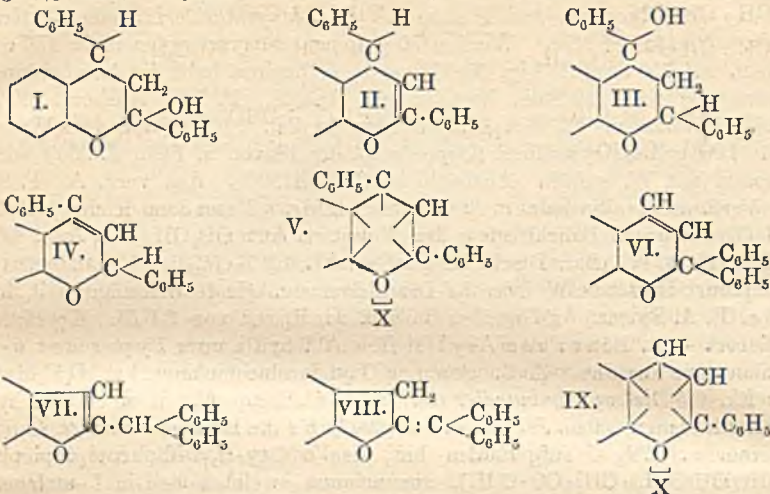
Verseifung der Malonester-Azodicarbonesterverb. wird III. angenommen, das unter Verlust von NH_3 in I. übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1558. Heidelberg, Univ.) LINDENBAUM.

Adalbert Löwenbein, Die Umwandlung des *o*-Oxychalkons in Flavanon. Dehydrierung des Flavanons zum Flavon mit Phosphorpentachlorid: eine Synthese des Flavons. (Vorläufige Mitt.) Werden 50 g Benzal-*o*-oxyacetophenon in 150 ccm w. A. gel. u. mit 750 ccm 1,5%ig. NaOH verd., so beginnt bald die Abscheidung von Flavanon, die nach 12 Stdn. beendet ist. Aus A., F. 76°. Ausbeute 80%. — $\frac{1}{20}$ Mol. Flavanon u. $\frac{3}{20}$ Mol. PCl_5 werden in Bzl. 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Der gelbe Krystallbrei (Doppelverb. aus Flavon u. PCl_5 , F. 200°) wird mit A. zers. u. mit W. gefüllt. Ausbeute an Flavon 80%. Aus verd. A., F. 97°. — Beide Verff. sind allgemeiner Anwendung fähig. Besonders leicht bildet sich 6-Methylflavanon aus Benzalaceto-*p*-kresol (vgl. v. AUWERS, LIEBIGS Ann. 421. 93; C. 1920. III. 624). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1515—16.) LINDENBAUM.

Adalbert Löwenbein, Über 2,4-Diarylchromene. (In Gemeinschaft mit E. Pongrácz u. E. A. Spiess.) Es werden 3 Verff. zur Darst. von 2,4-Diaryl- γ -chromenen beschrieben. — 1. Einw. von Aryl-MgX auf Verbb. vom Typus des *o*-Oxybenzalacetophenons. Z. B. geben *o*-Oxybenzalacetophenon u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in glatter Rk. 2,4-Diphenylchromanol-2 (I.). Als Zwischenprod. ist nach den Regeln, die KOHLER (Amer. Chem. Journ. 38. 511 [1907]) für die Rkk. zwischen α,β -ungesätt. CO-Verbb. u. RMgX aufgefunden hat, das *o*-Oxy- β,β -diphenylpropiophenon, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$, anzunehmen, welches sich in I. umlagert. I. wird als cycl. Halbacetal leicht zu 2,4-Diphenyl- γ -chromen (II.) anhydriert. Daß die Phenyle sich an verschiedenen C-Atomen befinden, folgt daraus, daß 2 isomere Verbb. erhalten werden, wenn man einerseits *p*-Tolyl-MgBr u. *o*-Oxybenzalacetophenon, andererseits $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ u. *o*-Oxybenzal-*p*-acetotoluon kombiniert. Ferner wird noch folgender indirekte Beweis geführt: Flavanon u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ liefern über 2,4-Diphenylchromanol-4 (III.) das 2,4-Diphenyl- α -chromen (IV.), von II. durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden; II. u. IV. werden nun zu ident. Benzopyryliumsalzen V. oxydiert. — 2. Einw. von Aryl-MgX auf Cumarine. Das Rk.-Prod. aus Cumarin u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ ist von HOUBEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 489 [1904]) irrtümlich als *o*-Oxystyryldiphenylcarbinol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$, aufgefaßt worden. Es ist nämlich ident. mit I. Das Cumarin wird offenbar zu $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OMgBr})(\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ aufgespalten, u. dies Prod. reagiert mit einem 2. Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ wie oben. Neben I. entsteht eine mit II. u. IV. isomere Verb., für welche wohl nur Formel VI. in Betracht kommt. Von sauren Agenzien wird sie in eine isomere Verb. umgewandelt. Vf. nimmt dafür folgenden Verlauf an: Aufspaltung zu *o*-Oxystyryldiphenylcarbinol (vgl. oben), Anhydrierung zu *o*-Oxytriphenylallen, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}:\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$ (vgl. MEYER u. SCHUSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 815; C. 1922. I. 1142) u. Isomerisierung zu VII. (Cumarinderiv.) oder VIII. (Cumaranderiv.). — 3. Einw. von Aryl-MgX auf 2-Phenylbenzopyryliumsalze. Diese Salze vom Typus IX. (vgl. DECKER u. v. FELLEBERG, LIEBIGS Ann. 364. 32 [1908]) reagieren mit Aryl-MgX unter Austritt des Anions mit dem MgX-Rest u. B. von 2,4-Diaryl- γ -chromenen (vgl. II.).

2,4-Diphenylchromanol-2, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (I.). Ausbeute 80%. Nadeln aus Bzl. oder A., F. 165—166°, zl. in A., Eg., Bzl., wl. in Ä., Lg., unl. in wss. Alkali. H_2SO_4 -Lsg. gelb. — 2,4-Diphenyl- γ -chromen, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}$ (II.). Aus I. mit sd. Eg. oder 2%ig. alkoh. HCl (1 Stde.). Prismen aus A., F. 110°, wl. in A., Eg., leichter in Ä., Bzl. H_2SO_4 -Lsg. gelb. Entfärbt Br. — 2-Phenyl-4-*p*-tolylchromanol-2, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Aus *o*-Oxybenzalacetophenon u. *p*-Tolyl-MgBr. Prismen aus A., F. 141°, ll. in A., Bzl., zl. in A., wl. in Lg. — 2-Phenyl-4-*p*-tolyl- γ -chromen, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$. Krystalle aus A., F. 85°. — 4-Phenyl-2-*p*-tolylchromanol-2, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Aus *o*-Oxybenzal-*p*-acetotoluon

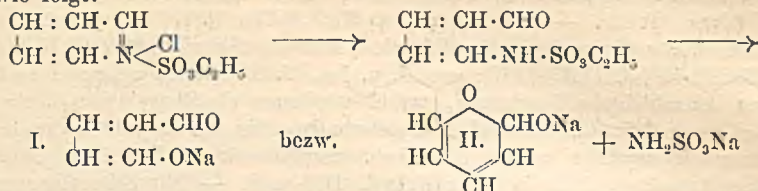
u. C_6H_5MgBr . Würfel aus Bzl., F. 160°. — *4-Phenyl-2-p-tolyl- γ -chromen*, $C_{22}H_{18}O$. Prismen aus A., F. 137°. — *2,4-Diphenylchromanol-4*, $C_{21}H_{16}O_2$ (III.). Krystalle aus CH_3OH , F. 112°, meist l. — *2,4-Diphenyl- α -chromen*, $C_{21}H_{16}O$ (IV.). Aus III. mit sd. Eg. ($1/2$ Stde.). Krystalle aus Bzl., F. 106°, wl. in Lg. Mit H_2SO_4 orangefrot. —



2,4-Diphenylbenzopyryliumchlorid-Ferrichlorid, $C_{21}H_{15}OCl, FeCl_3$ (vgl. V.). Aus II. u. IV. (auch aus I. u. III.) in sd. Acetanhydrid u. $FeCl_3$ in Eg. ($1/4$ Stde.). Bläulich glänzende Krystalle aus Eg., F. 168°. — *2,4-Diphenylbenzopyryliumperchlorat*, $C_{21}H_{15}O, ClO_4$ (vgl. V.). Durch Zers. des vorigen mit Pyridin, Aufnehmen in Ä. u. Füllen mit $HClO_4$. Kanariengelbe Krystalle aus Eg., F. 217—218°. — *2,2-Diphenyl- α -chromen*, $C_{21}H_{16}O$ (VI.). Trennung von I. (45%) mit Ä., in dem VI. ll. ist. Ausbeute 35%. Nadeln aus Lg., F. 93°, ll. außer in Lg. Mit konz. H_2SO_4 erst tiefrot, dann heller. Entfärbt Br. u. $KMnO_4$. — Verb. $C_{21}H_{16}O$ (VII. oder VIII.). Aus VI. mit sd. alkoh. HCl oder Eg. (1 Stde.). Krystalle aus Eg. oder Xylol, F. 239°. H_2SO_4 -Lsg. gelb. Entfärbt Br. — *2,4-Di- α -naphthylchromanol-2*, $C_{22}H_{22}O_2$. Aus Cumarin u. $C_{10}H_7(\alpha)MgBr$. Prismen aus A., F. 156°, wl. außer in Ä. Mit konz. H_2SO_4 rot. — *2,4-Di- α -naphthyl- γ -chromen*, $C_{22}H_{20}O$. Würfel aus Bzn., F. 137°. Mit konz. H_2SO_4 rot. — *5,7-Dimethyl-2,4-diphenylchromanol-2*, $C_{23}H_{22}O_2$. Aus 5,7-Dimethyleumarin u. C_6H_5MgBr . Prismen, F. 111°, ll. in A., Ä. — *5,7-Dimethyl-2,4-diphenyl- γ -chromen*, $C_{23}H_{20}O$. Prismen aus Bzn., F. 118°. — *4,6-Dimethyl-2,4-diphenylchromanol-2*, $C_{23}H_{22}O_2$. Aus Bzn., F. 110°. — *4,6-Dimethyl-2,4-diphenyl- γ -chromen*, $C_{23}H_{20}O$. Prismen aus Bzn., F. 127°. — *4,7-Dimethyl-2,4-diphenylchromanol-2*, $C_{23}H_{22}O_2$. Nadeln aus Bzn., F. 144°, ll. in Ä., Bzl., wl. in A., Bzn. — *4,7-Dimethyl-2,4-diphenyl- γ -chromen*, $C_{23}H_{20}O$. Prismen aus Bzn., F. 86°. Mit konz. H_2SO_4 erst rot, dann grün. — *2-Phenylbenzopyryliumchlorid*, $C_{11}H_{11}OCl, HCl$ (vgl. IX.). Durch Sättigen von o-Oxybenzalacetophenon in Ä. mit HCl -Gas. Hellgelbe Krystalle aus Eg. + Ä., F. 85—86° (Zers.). — *Perchlorat*. Metallglänzende Blättchen aus Eg., F. 186—187°. — Beide Salze reagieren lebhaft mit C_6H_5MgBr unter B. von II. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1517—26. Berlin, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Paul Baumgarten, Über den Abbau des Pyridins zu Glutaconsäurealdehyd und dessen Rückverwandlung in Pyridin. I. Pyridin bildet mit gewissen Verb. Additionsprodd., die zu Derivv. des Glutaconaldehyds aufgespalten werden können (ZINCKE, KÖNIG). Ein solches Reagens ist auch Chlorsulfonsäureester. Wird 1 Mol. desselben mit 1 Mol. Pyridin u. 3 Mol. wss. $NaOH$ unter Kühlung ge-

schüttelt, so fällt aus der tiefroten Lsg. über Nacht das *Na-Salz des δ -Oxy- α,γ -butadien- α -aldehyds* (Enolform des Glutaconaldehyds), $C_6H_5O_2Na + 2H_2O$ (I., II.). aus. In der Mutterlauge läßt sich *Sulfaminsäure* nachweisen. Die Rk. verläuft also wie folgt:



Man kann das Na-Salz in 2 Formen erhalten, von denen eine vielleicht Formel II. entspricht. Zieht man das Rohprod. mit CH_3OH aus, engt ein u. krystallisiert aus W. um, so gewinnt man gelbbraune Krystalle. Krystallisiert man das Rohprod. sofort aus W. um, so resultieren dunkelrote Blättchen. Ll. in W., A., CH_3OH . Reduziert Ag-Lsg. — Ba-Salz, $C_{10}H_{10}O_4Ba + 5H_2O$. Krystalle aus W., lufttrocken gelbrotes Pulver. — Der freie Aldehyd konnte nicht isoliert werden, doch kann man aus der angesäuerten Lsg. von I. eine ziemlich haltbare äth. Lsg. gewinnen. — *δ -Acetoxy- α,γ -butadien- α -aldehyd*, $C_7H_8O_3$. Aus I. mit Acetanhydrid. Bräunliche Nadeln aus PAc., F. 75°. — *δ -Benzoyloxy- α,γ -butadien- α -aldehyd*, $C_{12}H_{10}O_3$. Gelbe Nadeln aus A. + W., F. 116—118°. — *Verb.* $C_{18}H_{14}ON_2$. Aus dem vorigen mit Phenylhydrazin in h. A. Gelbe Nadeln aus A., F. 149—150°. — *Glutaconsäuredialdehyddianilchlorhydrat*, $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot NHC_6H_5, HCl$. Aus I. in CH_3OH mit Anilin in konz. HCl. Carminrote Nadeln aus CH_3OH , F. 139 bis 140° (ZINCKE). — *Glutaconsäuredialdehydnatriumdisulfid*, $C_5H_8O_8S_2Na_2 + 3H_2O$. Die wss. Lsg. von gleichen Mol. I. u. NaOH wird unter Kühlung mit SO_2 gesätt. u. mit A. gefällt. Gelbstichiges Pulver, sll. in W. — *Glutaconsäuredialdehyddi-p-bromphenylhydrazon*, $C_{17}H_{16}N_4Br_2$. Hellbraunes, stark elektr. Pulver, ll. außer in W., PAc. Nicht ganz rein erhalten (noch weniger das Phenylhydrazon). — Wird die wss. Lsg. von I. nach Zusatz von NH_4 -Acetat mit Dampf dest., so geht außer NH_3 Pyridin über. Die Rk. verläuft wie folgt:

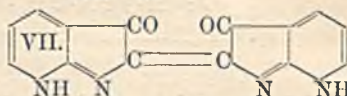
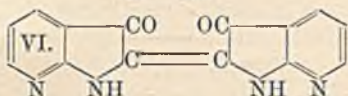
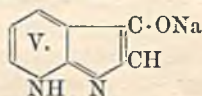
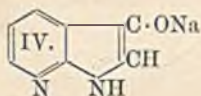
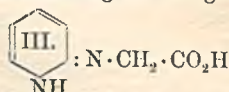
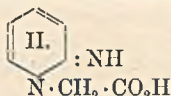
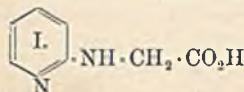
$$C_5H_5O_2Na + CH_3CO_2NH_4 = C_5H_5N + 2H_2O + CH_3CO_2Na,$$

bedarf aber noch der Aufklärung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1622—27. Berlin, Univ.)

LINDENBAUM.

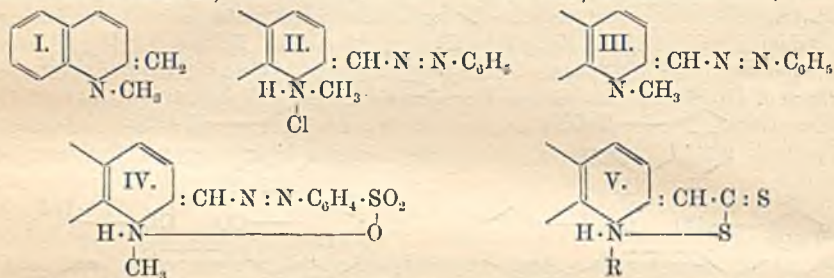
A. Binz, C. Rāth und E. Walter, *Reduktion von Aldehydsulfoxyssäuren*. (13. Mitt. über Sulfoxyverbindungen.) (12. vgl. BINZ u. HABERLAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2030; C. 1921. I. 277.) *Formaldehydsulfoxyssäure*, $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_2$ (I), u. *Benzaldehydsulfoxyssäure*, $C_6H_5 \cdot \text{COH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_2$, wirken nicht nur als starke Reduktions-, sondern auch als Oxydationsmittel, das zeigte sich bei der Rk. zwischen Aryliminomethylensulfoxyssäuren u. Mercaptanen (vgl. BINZ u. HOLZAPFEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2017; C. 1921. I. 243). Dabei werden vielfach an Stelle der erwarteten Hydrosulfaminderivv. organ. Disulfide erhalten, z. B. aus I bildet sich mit *Thiophenol Phenylidisulfid*, ebenso entstehen die entsprechenden Disulfide aus I mit o-Thiokresol, aus der mit o-Anisidin kondensierten Formaldehydsulfoxyssäure mit Thiophenol u. aus der mit Methylamin kondensierten mit Äthylmercaptan. Um festzustellen, in welche Art von Reduktionsprodd. dabei die Sulfoxyverb. übergehen, wurden letztere mit *unterphosphoriger Säure*, $[\text{H}_2\text{PO}_2]\text{H}$, behandelt. Mit I entsteht hierbei eine Verb., die als *Methanolsulfohydrat (Oxymethylmercaptan)*, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$ (Analyseformel $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{S}_2$), F. 186° unter Zers. aus Eg., bezeichnet werden kann. Unter dem Einfluß von unveränderter I oder von Luftsauerstoff erleidet sie Oxydation zu *Bisoxymethyldisulfid (Oxymethylen-disulfid)*, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{S}_2$; Zers. bei F. 168°. Die Hauptmenge des Oxymethylenmercaptans zers. sich zum Teil in $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$, zum anderen

DIEPOLDER, Journ. f. prakt. Ch. 106. 41; C. 1924. I. 1671) die Formel I.—III. (oder innere Salze derselben) zukommen können. Die Verb. liefert unter Abspaltung von H_2O ein Na-Salz, für welches die Formeln IV. oder V. eines Deriv. des noch unbekanntes *Pyridols* in Betracht gezogen werden. Es ist ersichtlich, daß der Ringschluß auch unter B. von Pyrimidazolderiv. (Formeln vgl. Original) erfolgen kann, jedoch spricht der Verlauf der Benzoylierung des Na-Salzes dagegen. Man erhält nämlich sowohl ein alkalil. wie alkaliunl. Monobenzoylderiv. u. ferner ein Dibenzoylderiv., was mit IV. u. V. wohl vereinbar ist, während die Pyrimidazolformeln nur ein alkaliunl. Monobenzoylderiv. voraussehen lassen. Dem Farbstoff, der durch Oxydation des Na-Salzes entsteht, werden mit Vorbehalt die Formeln VI. oder VII. erteilt. Er wurde noch nicht krystallisiert erhalten, auch ist die Löslichkeit in sehr verd. Alkali mit den Formeln nicht recht in Einklang zu bringen.



Pyridylglycin, $C_7H_8O_2N_2$ (I.—III.). Eine wss. Lsg. von $Cl \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ wird mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3 neutralisiert u. mit α -Aminopyridin 3—4 Std.n auf dem Wasserbad erhitzt. Nadeln aus W., F. 250° (Zers.), unl. außer in W., l. in Säuren (außer Essigsäure) u. Alkalien. — *Pyridoxyl-Na*, $C_7H_5ON_2Na$ (IV. u. V.). Durch kurzes Kochen des vorigen mit 30%ig. NaOH. Ausbeute quantitativ. Schuppen aus W. (+ etwas Hydrosulfit) oder A., swl. in NaOH, l. in 5 Teilen W. von 15° . Färbt sich, wenn rein, sehr bald rot. — *Alkalil. Monobenzoylderiv.*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$. Die wss. Lsg. von 1 g Na-Salz (+ etwas NaOH) wird mit 1 g C_6H_5COCl geschüttelt, von etwas Dibenzoylverb. abfiltriert u. CO_2 eingeleitet. Krystalle aus Amylalkohol oder Pyridin, F. 293° (Zers.) nach Sintern bei 275° , meist wl. oder unl. Keine Färbung mit K_3FeCy_6 . — *Dibenzoylderiv.*, $C_{21}H_{14}O_2N_2$. Ebenso mit überschüssigem C_6H_5COCl . Nadeln aus A. oder Xylol, F. 172 — 173° , unl. in Alkali. Wird schon von k. C_2H_5ONa zum vorigen verseift, während die andere Benzoylgruppe erst im Rohr bei 140 bis 160° abgespalten wird. — *Alkaliunl. Monobenzoylderiv.*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$. Aus 1 g Na-Salz u. 2 g C_6H_5COCl in Pyridin. Nadeln aus A., F. 130° , meist sl., auch in HCl. Sehr leicht verseifbar. — *Pyridoxylchlorhydrat*, $C_7H_7ON_2Cl$. Das Na-Salz wird mit HCl zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absol. A. gründlich extrahiert. Plättchen aus A., F. 243° (Zers.), sl. in W., wl. in A. — *Pikrat*, $C_{12}H_9O_6N_2$. Hellgelbe Nadeln aus W., Zers. bei 207 — 208° . — *Farbstoff* $C_{14}H_9O_2N_4$ (VI. u. VII.). Die wss. Lsg. des Na-Salzes wird mit K_3FeCy_6 versetzt u. nach kurzem Stehen mit Essigsäure gefällt, das Prod. aus NH_3 umgefällt. Braunrot, amorph, l. in Alkalien u. Mineralsäuren (rotviolett), swl. bis unl. in organ. Lösungsm. Absorptionsstreifen im Grün von λ 480—540 mm. In saurer Lsg. beständiger als in alkal. Hydrosulfitküpe gelb mit roter Blume, doch geht die Red. leicht weiter. Glatt verläuft die Verküpfung mit Zn-Staub u. NaOH, beim Ansäuern werden gelbe Flocken erhalten. Gebeizte Baumwolle wird himbeerrot, lichteicht, aber nicht seifenecht gefärbt. — Die Darst. des Farbstoffs gelingt auch mit Br, KMnO_4 , FeCl_3 , nicht glatt jedoch mit Luft infolge B. eines Na-Salzes (gelbe Nadeln) mit 2 Pyridoxylresten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1381—86. München, Techn. Hochschule.) LINDENBAUM.

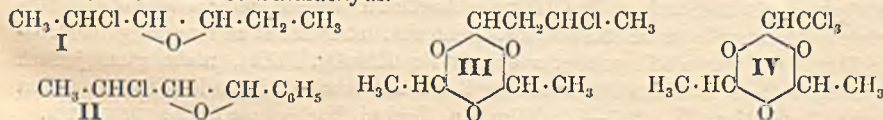
Erich Rosenhauer, *Über Reaktionen von N-Alkyl- α -methylchinolanen*. I. *Diazokupplung der Methylbase in neutraler Lösung*. (Mitbearbeitet von **O. Dannhofer**.) Die vor kurzer Zeit (S. 337) beiläufig erwähnte Kupplung der Methylbase I. mit Diazoverbb. ist jetzt eingehend untersucht worden. Wird in neutraler Lsg. bei Abwesenheit von Alkalien gearbeitet, so bilden sich die n. Prodd., z. B. II., also ohne CH_3 -Abspaltung vom Ring-N, zu welchem Ergebnis übrigens neuerdings auch **KÖNIG** (S. 41) gelangt ist. Es folgt aber auch einwandfrei daraus, daß die Farbbase III. ident. ist mit der aus ω -Bromhinaldinbrommethylat u. Phenylhydrazin (l. c.) u. von KMnO_4 in Aceton zu N-Methyl- α -chinolon oxydiert wird. — Den Additionsprodd. von CS_2 an die Basen vom Typus I. wird wegen ihrer starken Farbigkeit u. in Analogie mit den Verbb. II.—IV. Formel V. zugeteilt (vgl. **SCHNEIDER**, **GAERTNER** u. **JORDAN**, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 522; C. 1924. I. 1932).



1-Methyl-2-benzolazomethylen-1,2-dihydrochinolinchlorhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Cl}$ (II.). Die wie üblich gewonnene äth. Lsg. von I. wird mit einer möglichst HCl-freien Phenyl-diazoniumchloridlg. geschüttelt. Orangerote Nadeln aus A. (+ etwas HCl), Zers. bei 243° , ll. in CH_3OH , wl. in A., W. — Die zugehörige Base, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_3$ (III.), bildet sich aus II. in h. CH_3OH mit KOH. Dunkelrote, metall. grüne Nadeln aus Aceton, F. $140\text{--}141^\circ$. — *1-Methyl-2-benzolazomethylen-1,2-dihydrochinolin-4'-sulfonat* (inneres), $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ (IV.). Ebenso mit Diazobenzolsulfosäure. Rote Nadeln aus CH_3OH , Zers. über 300° , meist zwl. Lsg. in h. NaOH tiefrot, beim Erkalten fallen Nadeln des braunroten Na-Salzes aus, das von h. W. zu IV. hydrolysiert wird. — (Mit **A. Schmidt** u. **W. Schleifenbaum**.) Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NS}_2$ (V., R = CH_3). Die mit K_2CO_3 getrocknete Lsg. von I. in Bzl. wird mit überschüssigem CS_2 versetzt u. 1 Tag sich selbst überlassen. Metall. grünlänzende Krystalle, Zers. bei 185° , meist wl., leichter in Pyridin (rot). Wird von h. konz. HCl unter B. von H_2S zers. — Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NS}_2$ (V., R = C_2H_5). Zers. bei 185° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1291—94. Erlangen, Univ.)

LINDENBAUM.

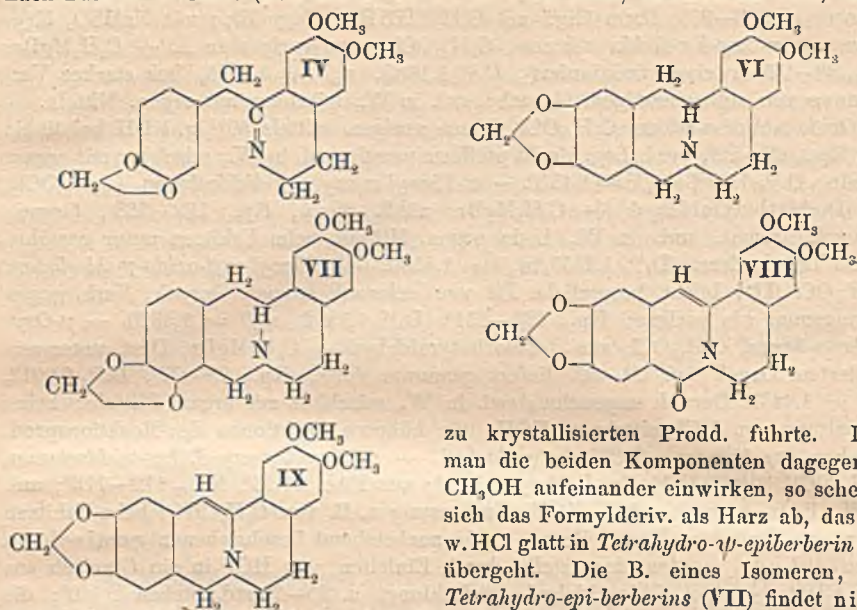
Burckhardt Helferich und **Eduard Besler**, *Polymerisationsfragen bei halogenhaltigen Derivaten des Äthylenoxyds und bei halogenhaltigen Aldehyden*. Das aus γ -Oxy- δ,δ -dichlor-n-hexan durch Abspaltung von HCl zu erhaltende Deriv. I, sowie das entsprechend aus α -Phenyl- α -oxy- β,γ -dichlorbutan zu erhaltende Deriv. II zeigen bei der Mol.-Gew.-Best. in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ n. Verh.; Neigung zur Assoziation oder Polymerisation konnten Vff. nicht feststellen. — Eigenartige Polymerisationsprodd. aus 2 Mol. CH_3CHO + 1 Mol. Chloraldehyd wurden erhalten mit β -Chlorbutyraldehyd (III), α,β -Dichlorbutyraldehyd, α,α,β -Trichlorbutyraldehyd u. CCl_3CHO (IV). Das Verh. dieser Verbb. sowie das Fehlen einer OH-Gruppe deuten auf einen Zusammentritt nach der Art des Paraldehyds.



Versuche. α,β -Dichlorbutyraldehyd. Darst. nach MOUREU, MURAT u. TAMPIER (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 29; C. 1921. I. 662), Kp.₁₃ 48—49°; *Semcarbazon*, F. 96—97°; *Oxim* ölig; mit $C_6H_5NHNH_2$ heftige Rk.; mit $NaHSO_3$ Kristalle. — γ -Oxy- δ,ϵ -dichlor-n-hexan, $C_6H_{12}OCl_2$, aus vorigen in Ä. + C_2H_5MgBr ; Kp.₁₂ 88—93° (zweimal fraktioniert), D.¹⁹₄ 1,1685, $n_D^{19} = 1,4709$, bei starker Verdünnung von süßweinartigem Geruch; swl. in W., mischbar mit organ. Mitteln. — γ,δ -Oxido- ϵ -chlor-n-hexan, $C_6H_{11}OCl$ (I) aus vorigem mittels 50%ig. KOH bei 40 bis 50°; Kp.₁₃ 49—50°, verd. Lsg. riecht pfefferminzartig, wl. in W., mischbar mit organ. Mitteln; D.¹⁷₄ 1,0083, $n_D^{17} = 1,4310$. — α -Phenyl- α -oxy- β,γ -dichlorbutan, $C_{10}H_{12}OCl_2$, aus Dichlorbutyraldehyd + C_6H_5MgBr ; zähfl. Sirup, Kp.₁₄ 162—168°, Geruch schwach aromatisch, unl. in W., l. in organ. Mitteln, beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Zers. D.¹⁵₄ 1,2355, $n_D^{15} = 1,5500$. — α -Phenyl- α,β -oxido- γ -chlorbutan, $C_{10}H_{11}OCl$ (II), leicht bewegliche Fl. von schwach aromatisch. Geruch, Verh. gegen Lösungsm. wie voriges; Kp.₁₃ 129—131°, D.¹⁷₄ 1,1352, $n_D^{17} = 1,5325$. — γ -Oxy- ϵ -chlor-n-hexan, $C_6H_{12}OCl$, aus β -Chlorbutyraldehyd + C_2H_5MgBr ; Dest. unter vermindertem Druck bei 60—80° liefert genannte Verb., Kp.₁₃ 78—79°, D.¹⁹₄ 0,0012, $n_D^{19} = 1,4433$, Geruch angenehm; swl. in W., mischbar mit organ. Mitteln; keine Abspaltung von HCl mittelw. KOH; die höheren Fraktionen des Reaktionsprod. bestehen aus trimerem β -Chlorbutyraldehyd. — α -Phenyl- α -oxy- β,γ,β -trichlorbutan, $C_{10}H_{11}OCl_3$, aus C_6H_5MgBr + Butyrylchloral; aus PAc. F. 53°, Kp.₁₃ 172—173°; unl. in W., ll. in Ä. u. A. mit h. KOH, Verharzung u. B. von C_6H_5CHO ; beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Zers. — Die nachstehend beschriebenen gemischten Paraldehyde werden dargestellt durch Einleiten von HCl in ein Gemisch aus $3CH_3CHO$ + 1 Mol. Chloraldehyd (Eiskühlung) u. 15—20-std. Stehen bei 0°; die Verbb. sind Fl. von paraldehydähnlichem Geruch, wl. in W., mischbar mit organ. Mitteln, fuchsinschweflige Säure wird allmählich gefärbt; beim Erwärmen mit Säuren Spaltung in die Komponenten; ammoniakal. Ag-Lsg. wird langsam bei gewöhnlicher Temp. red., Fehlingsche Lsg. schwach beim Kp.; beim Aufbewahren allmähliche Zers. — *Diacet- β -chlorbutyraldehyd*, $C_8H_{15}O_3Cl$ (III), Kp.₁₃ 83—85°, D.¹⁹₄ 1,0037, $n_D^{19} = 1,4373$. — *Diacet- α,β -dichlorbutyraldehyd*, $C_8H_{14}O_3Cl_2$, Kp.₁₃ 110—112°, D.^{17.5}₄ 1,2227, $n_D^{17.5} = 1,4604$. — *Diacet- α,α,β -trichlorbutyraldehyd*, $C_8H_{13}O_3Cl_3$, Kp.₁₃ 118°. D.^{16.4}₄ 1,3188, $n_D^{16} = 1,4739$. — *Diacetylchloralparaldehyd*, $C_6H_7O_3Cl_3$ (IV), D.¹⁶₄ 1,3915, $n_D^{16} = 1,4708$, Kp.₁₃ 97°. — β -Chlorbutyraldehyd, C_4H_7OCl , aus Crotonaldehyd in Ä. + äth. HCl (Eiskühlung, Röhren), sofortiges Waschen mit gesätt. $NaHCO_3$ -Lsg. Kp.₁₃ 28—33°, Geruch stechend, wl. in W., mischbar mit organ. Mitteln; in monomolekularer Form nur kurze Zeit beständig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1276—80. Frankfurt a. M., Univ.) HABERLAND.

Johannes Sybrandt Buck und William Henry Perkin jun., ψ -*epi*-Berberin. Bei dem Vers., das schwer zugängliche *epi*-Berberin synthet. darzustellen, wurde nicht dieses sondern ein Isomeres, das ψ -*epi*-Berberin, das in seinem chem. Verh. dem Berberin u. *epi*-Berberin völlig analog ist. Der Gang der Synthese ist folgender. Als Ausgangsmaterialien dienen *Homoveratrylamin* (I) u. *Homopiperonylsäure* (II). I wurde durch Kondensation mit Essigester mittels Na zu *Dimethoxyzimtsäure*, Red. derselben zu *3,4-Dimethoxyphenylpropionsäure* u. Abbau ihres Amids mit NaOCl gewonnen, II durch Kondensation von *Piperonal* mit *Hippursäure*, Hydrolyse des entstandenen *Azlactons* zur *Piperonylbrenztraubensäure* u. Oxydation derselben mit H_2O_2 . Das Chlorid von II gibt mit I *Homopiperonylhomoveratrylamin* (III) dessen Umwandlung in *1-Homopiperonyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolin* (IV) in sd. Xylol mit PCl_5 nur mit schlechter Ausbeute gelingt. Bei Anwendung von $POCl_3$ u. Toluol steigt sie dagegen auf über 80%. An der Luft wird es leicht oxydiert zu einer Base $C_{19}H_{17}O_4N$ vom F. 151—152° von noch unbekannter Konst. Durch Red. mit Zn u. H_2SO_4 geht IV leicht in das *1-Homo-*

piperonyl-6,7-dimethoxytetrahydroisochinolin (V) über, dessen Kondensation mit H_2CO nach PICTET u. GAMS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2480; C. 1911. II. 1538) nicht



hervorgehende *psi-epi-Berberin* lagert sich mit Alkalien in ein Gemisch von *Oxy-psi-epi-berberin* (VIII) u. *Dihydro-psi-epi-berberin* (IX) um.

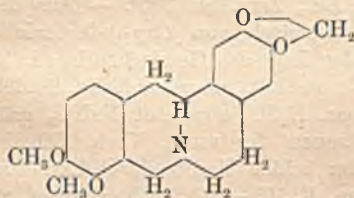
Versuche. *Veratrumaldehyd* aus Vanilin durch Methylierung mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ in 10%ig. wss. NaOH bei 100° . — Zur Umwandlung der *3,4-Dimethoxyphenylpropionsäure* in ihr *Amid* eignet sich am besten das Verf. von DECKER (LIEBIGS Ann. 395. 282; C. 1913. I. 1201): 2-std. Erhitzen der Säure im NH_3 -Strom auf 220 bis 230° . — III, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$, aus I u. II mit SOCl_2 in sd. Chlf., aus A. oder Bzl. Nadelchen vom F. $130-131^\circ$, wl. in Ä.; unverändert l. in h. verd. HCl. — IV, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$, gereinigt über das Phosphat, aus schwach alk. wss. alkoh. Lsg. mit W. gefällt, verfilzte Nadeln, ll. in A., Bzl., zl. in Ä., PAe. Unverändert l. in verd. HCl u. H_2SO_4 , w. verd. HNO_3 oxydiert; l. in k. konz. H_2SO_4 mit stumpfer smaragdgrüner Farbe, die auf Zusatz von NaNO_3 in ein intensives Rotviolett umschlägt. In sd. Eg. tief grün l. — Chlorhydrat, aus verd. HCl feine, verfilzte Nadeln vom F. 200° (Schäumen u. Gelbfärbung). — Pikrat, lange, schwertähnliche, kanariengelbe Nadeln vom F. 197° , wl. in W., A., ll. in Eg. — V, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, aus PAe. gekerbte, unregelmäßige Platten vom F. 96° , durchweg ll., auch in verd. Säuren. Schmeckt metall. bitter. Grünlich braun l. in konz. H_2SO_4 . Chlorhydrat u. Sulfat wl. in k. W. — VI, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, aus CH_3OH gekerbte prismat. Nadeln vom F. $160-161^\circ$, ll. in Chlf., mäßig in A., Bzl., wl. in PAe. Chlorhydrat mäßig l. in sd. W., swl. in verd. HCl. — Pikrat, feiner, leuchtend gelber Nd., l. in h. Eg., swl. in A., W., F. $149-150^\circ$ (Schäumen u. Schwärzung). — *psi-epi-Berberiniumjodid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NJ}$, mattgelber Nd., u. Mk. glänzende, rhomb. Prismen vom F. ca. 303° (Zers.), swl. in W. Färbt konz. H_2SO_4 kastanienbraun, auf Zusatz von KNO_3 glänzend grün. Schmeckt intensiv bitter. — *psi-epi-Berberiniumchlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NCl} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, aus dem Jodid mit AgCl in W. bei 100° , aus sehr verd. HCl hellgelbe Nadeln. Verliert bei 105° nur $4\text{H}_2\text{O}$. Aus viel sd. abs. A. kleine Prismen u. lange Nadeln ohne Krystallwasser. Bei der Darst. aus dem Jodid in 95%ig. CH_3OH statt W.

zu kristallisierten Prodd. führte. Läßt man die beiden Komponenten dagegen in CH_3OH aufeinander einwirken, so scheidet sich das Formylderiv. als Harz ab, das mit w. HCl glatt in *Tetrahydro-psi-epiberberin* (VI) übergeht. Die B. eines Isomeren, des *Tetrahydro-epi-berberins* (VII) findet nicht statt. Das aus VI durch Oxydation mit J

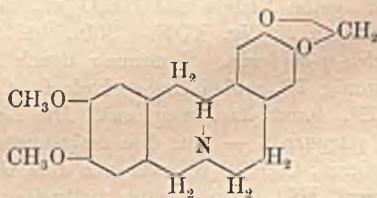
erhält man Krystalle mit $2,5\text{H}_2\text{O}$, tiefgrün l. in konz. H_2SO_4 , die nach Umlösen aus verd. HCl in die l. Modifikation mit $4,5\text{H}_2\text{O}$ übergehen u. dann keine Farbenrk. mit H_2SO_4 mehr geben. — *Chloroplatinat*, ockerfarbiger Nd. — *Pikrat*, aus Eg. Rhomben u. krumme Nadeln vom F. 237—238°. — Aus dem Chlorid durch 3-std. Erhitzen mit wss. KOH auf 100° ein Gemisch von VIII u. IX. Trennung mit verd. HCl , worin IX sich löst. VIII, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$, aus Eg. mit W. atlasartige M. vom F. 206° , sonst durchweg wl., unl. in verd. Säuren. In konz. H_2SO_4 mattgelb l. mit mattgrüner Fluorescenz, auf Zusatz von KNO_3 grün, dann intensiv blau. — IX, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$, aus Aceton gelbe, rhomb. Prismen vom F. 173° , zl. in A., leichter in Bzl., ll. in Chlf. mit mattgrüner Fluorescenz. Chlorhydrat, gelbe Nadeln vom F. ca. 266° (Schäumen), wl. in verd. HCl . Jodhydrat, gelbes Pulver vom F. 281° (Schwärzung), swl. in sd. W. Die gelbe Lsg. der Base in konz. H_2SO_4 mit KNO_3 glänzend grün, dann tief orangebraun. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1675 bis 1686.)

OHLE.

Robert Downs Haworth, William Henry Perkin junr. und John Rankin, ψ -Berberin. Die Ergebnisse der vorst. Arbeit machen sehr unwahrscheinlich, daß bei der Synthese von PICTET u. GAMS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2480; C. 1911. II. 1538) tatsächlich *Tetrahydroberberin* entsteht. Die Wiederholung der Synthese ergab denn auch von den jener Vff. völlig abweichende Prodd. Das Ausgangsmaterial, *Homoveratrolythomopiperonylamin*, erwies sich als ident. mit dem der französ. Forscher. Das daraus bereite *Veratrylmethylendioxydihydroisochinolin* zeigt aber bereits ganz andere Eigenschaften als jene angeben. Die weiteren Rkk. entsprechen denen der vorst. Arbeit. Das so gewonnene Isomere des Berberins wird als ψ -Berberin bezeichnet. — Auch die Nachprüfung der Synthese des *Oxyberberins* von PICTET u. GAMS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2036; C. 1911. II. 968) führte zu ganz anderen Ergebnissen. Während jene Autoren das Ausgangsmaterial, *Methylen-6,7-dioxytetrahydroisochinolin*, aus *Homopiperonylamin* u. H_2CO , als ein Öl vom Kp_{-60} 197 — 199° beschreiben, dessen Chlorhydrat den F. 255 — 257° zeigt, finden Vff. in Übereinstimmung mit DECKER u. BECKER (LIEBIGS Ann. 395. 342; C. 1913. I 1205) für die kristallisierte Base F. 80 — 81° u. für ihr Chlorhydrat F. 275° . Das *o-Nitrobenzoylderiv.* zeigte F. 154° statt 104° u. lieferte bei der Umsetzung mit Methylpiperat in H_2SO_4 kein kristallisiertes Prod. Ebenso wenig gelang nach Erhitzen desselben mit 15 — 20% ig. alkoh. KOH auf 140 — 150° im Reaktionsprod. der Nachweis des *Oxyberberins*. Dagegen konnte gezeigt werden, daß dieses Alkaloid bei dieser Behandlung völlig zerstört wird unter B. einer phenolartigen, an der Luft leicht oxydierbaren Substanz.



Tetrahydroberberin.

Tetrahydro- ψ -berberin.

Versuche. Die Darst. der *3,4-Dimethoxyphenylbrenztraubensäure* nach KROPP u. DECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1184; C. 1909. I. 1712) wurde dadurch verbessert, daß die Trennung des bei der Hydrolyse des Azlactons entstehenden Säuregemisches mit Hilfe von SO_2 durchgeführt wurde. Aus der alkal. Lsg. scheidet sich dabei Benzoesäure ab, während die *Bisulfitverb. des Brenztraubensäurederiv.* gelöst bleibt u. erst durch mehrstd. Erwärmen mit HCl abgeschieden wird. Aus Eg. F. 187° Ausbeute über 50% . — *3,4-Dimethoxyphenyllessigsäure*,

F. 98°. — *3,4-Methylenedioxyzimtsäure*, aus *Piperonal* u. *Malonsäure* in Pyridin in Ggw. von Piperidin 4 Stdn. bei 100°, danach 5 Min. zum Sieden erhitzt, in W. gegossen, Ausbeute fast quantitativ, F. 233°. — Daraus *3,4-Methylenedioxyphenylpropionsäure* durch Red. mit Na-Amalgam Ausbeute 85%. — Daraus *3,4-Methylenedioxyphenylpropionsäureamid* mit SOCl_2 in Chlf. 12 Stdn. bei Zimmertemp., in eine Lsg. von NaOH u. NH_3 gegossen, Chlf. abdest. in der Kälte Abscheidung des Amids. Ausbeute 100 g aus 100 g Säure. — *3,4-Methylenedioxyphenyläthylamin* aus vorst. Verb. mit NaOCl . — *Homoveratrylhomopiperonylamin* aus *3,4-Dimethoxyphenylacetylchlorid* u. *3,4-Methylenedioxyphenyläthylamin* in 10% ig. KOH bei Zimmertemp. oder besser aus der Säure selbst u. dem Amin durch 6std. Erhitzen auf 180°. F. 135—136°. — *Veratryl-6,7-Methylenedioxydihydroisochinolin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$, aus vorst. Verb. durch $1\frac{1}{2}$ std. Kochen mit POCl_3 in Toluol; Nadeln vom F. 87 bis 88°, l. in Bzl., Aceton, Chlf., wl. in Ä., PÄ., unl. in W. Chlorhydrat aus verd. HCl blaßgelbe Prismen, Krystallwasser enthaltend, vom F. 62°, nach dem Trocknen F. 125°. Jodhydrat, aus A. oder W. blaßgelbe Prismen vom F. 239—240°. Pikrat aus Eg. gelbe Nadelchen, F. 206°. In Lsgg. der freien Base in A., Ä. oder Bzl. erleidet sie durch Luft- O_2 schnelle Oxydation zu einer neuen krystallisierten Base $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$ vom F. 151°, die auch entsteht, wenn bei der Darst. des Isochinolins statt POCl_3 PCl_5 verwendet wird. — *1-Veratryl-6,7-methylenedioxytetrahydroisochinolin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, aus dem Dihydroderiv. mit Sn u. HCl . Aus A. Prismen, F. 84°, unl. in PÄe., sonst ll. Chlorhydrat, aus W. Prismen, F. 236°, wl. in k. W. u. A. Sulfat, aus W. Platten, F. 136—137°, l. in sd. A. Pikrat, aus A. lange glänzende gelbe Nadeln, F. 185—187° (schwache Zers.). — *Tetrahydro- ψ -berberin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, aus vorst. Verb. mit 40% ig. H_2CO -Lsg. in CH_3OH , Fällung des Formylderiv. mit W. als Sirup u. Erhitzen desselben mit konz. HCl auf 100°. Aus A. Nadelchen, F. 177°, wl. in Ä., ll. in Bzl., Chlf., Aceton. Die mattgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird auf Zusatz von KNO_3 grünlich braun, dann rot. Chlorhydrat, aus W. kleine längliche Prismen, F. 228—230°. Jodhydrat, aus W. kleine Prismen. Zers. bei 222°. Sulfat, aus W. lange dünne Nadeln, F. 168°. Pikrat, aus A. leuchtendgelbe Nadeln, F. 176°. Jodmethylat, aus W. Rosetten prismat. Nadeln, F. 256°, Zers. bei 260°. — *ψ -Berberiniumjodid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{NJ}$, aus vorst. Verb. durch Oxydation mit J über ein Perjodid, lange gezackte braune Nadeln, das mit H_2SO_4 zerlegt wird. Jodid, aus W. gelbe Nadeln, F. ca. 274° (Zers.). Das Chlorid existiert in 2 Modifikationen: Aus verd. HCl blaßgelbe Nadeln mit $4\frac{1}{2}$ H_2O , die bei 120° 4 H_2O verlieren. Das getrocknete Salz aus abs. A. liefert das W.-freie Chlorid in mattgelben Nadeln. Zers. bei 300°. Grünlichgelb l. in konz. H_2SO_4 . Pikrat, gelbe Nadeln mit 1 H_2O wl. in sd. A., Eg., Zers. bei 305°. — Aus dem Chlorid mit 25% ig. KOH 4 Stdn. bei 100° ein Gemisch von *Oxy- ψ -berberin* u. *Dihydro- ψ -berberin*. Trennung durch Fällung der Lsg. des Gemisches in sd. Eg. mit wenig W., wobei *Oxy- ψ -berberin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, ausfällt. Aus verd. Eg. Nadeln, F. 268°, sonst durchweg swl. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit NaNO_3 grün, dann purpurrot. — Aus den essigsäuren Mutterlaugen der vorst. Verb. *Dihydro- ψ -berberin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$, oder aus dem Gemisch der beiden Verbb. durch Extraktion mit verd. HCl . Aus Aceton mattgelbe Nadelchen, F. 165—167°. Chlorhydrat, aus W. mit konz. HCl blaßgelbe Prismen, F. 253—255° (Zers.). — *N-o-Nitrobenzoylnorhydrohydrastinin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$, aus *Norhydrohydrastinin* vom F. 81—83°, aus A. Nadeln, F. 154°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1686—1701. Oxford, Dyson Perkins Labor.)

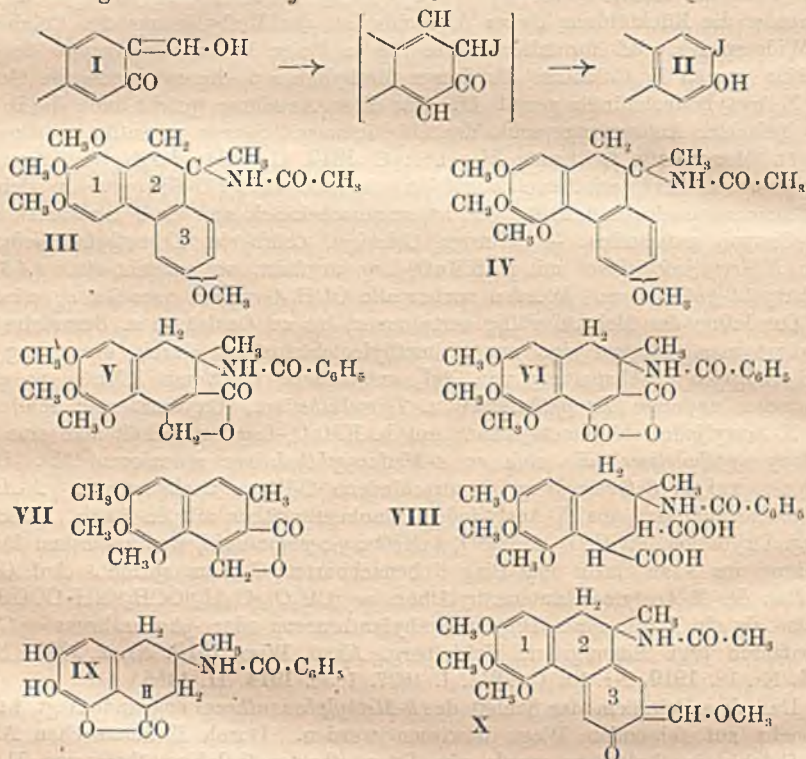
OHLE.

A. Windaus, *Untersuchungen über die Konstitution des Colchicins*. Daß im *Colchicin* eine $\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$ -Gruppe, 3 schwer verseifbare OCH_3 -Gruppen u. eine leicht verseifbare OCH_3 -Gruppe vorhanden sind, ist bereits von ZEISEL festgestellt worden. Letztere faßte er als Bestandteil einer COOCH_3 -Gruppe auf. Damit steht

indessen nicht im Einklang, daß das *Colchicin*, das sich vom *Colchicin* durch Verseifung dieser OCH_3 -Gruppe ableitet, eine für Phenole u. Enole charakterist. FeCl_3 -Rk. gibt, die das *Colchicin* nicht zeigt. Vf. hält daher das *Colchicin* für ein Aldo- oder Keto-Enol, wofür eine weitere Stütze darin erblickt wird, daß die *Trimethylcolchicinsäure*, die aus *Colchicin* durch Spaltung der $\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$ -Gruppe hervorgeht, 2 stereomere Dibenzolsulfoderivv. liefert, die beide zum gleichen Mono-N-Benzolsulfoderiv. verseifbar sind. Auf das Vorliegen einer Aldehydgruppe in der Enolform deutet ferner hin die Oxydation des *Colchicins* mit Br-W. zu einer bromierten Carbonsäure mit der gleichen Zahl C-Atome, sowie die Behandlung des *Colchicins* mit J u. KOH, wobei das *N-Acetyljodcolchinol* entsteht, indem die CHO-Gruppe durch J ersetzt ist. Nun liefern aromat. Oxyaldehyde bei dieser Behandlung o-Jodphenole, wonach das *Colchicin* als ein solcher aufzufassen wäre. Damit steht aber die leichte Verseifbarkeit der entsprechenden OCH_3 -Gruppe des *Colchicins* u. die Rückbildung dieses Alkaloids bei der Methylierung des *Colchicins* im Widerspruch. Vf. formuliert daher die in Frage kommende Gruppe des *Colchicins* gemäß I, *Colchicin* als dessen Methyläther u. die entsprechende Gruppe des *N-Acetyljodcolchinols* gemäß II. Für diese Annahme spricht auch die B. tiefgelb gefärbter Anlagerungsverbb. des *Colchicins* mit Säuren u. SnCl_4 . — Das von ZEISEL (Monatshefte f. Chemie **34**. 1181; C. 1913. II. 1494) durch Oxydation von *Colchicin* mit CrO_3 erhaltene *Oxycolchicin* enthält eine CO-Gruppe, die sich mit Semicarbazid nachweisen läßt. Sie ist augenscheinlich aus einer reaktionsfähigen CH_2 -Gruppe entstanden. — Werden *Colchicin*, *Colchicin*, *Trimethylcolchicinsäure* oder *N-Acetyljodcolchinol* mit h. KMnO_4 -Lsg. oxydiert, so entsteht stets *3,4,5-Trimethoxy-1,2-phthalsäure*. Werden vorher alle OCH_3 -Gruppen verseift, so wird bei der Oxydation das Molekül völlig zertrümmert bis zu Oxalsäure u. Bernsteinsäure. Oxydiert man dagegen das aus *Trimethylcolchicinsäure* durch Verseifung der OCH_3 -Gruppen u. Abspaltung von NH_3 entstandene Prod. mit KMnO_4 , so erhält man unter anderem *Terephthalsäure* u. *Trimellithsäure*. Oxydiert man schließlich den *N-Acetyljodcolchinolmethyläther* mit h. KMnO_4 -Lsg., so erhält man eine *Jodmethoxy-o-phthalsäure*, die sich zu *4-Methoxyphthalsäure* reduzieren läßt. Damit sind also auf oxydativem Wege 3 verschiedene C-Ringe nachgewiesen. *N-Acetylcolchinolmethyläther*, aus *N-Acetyljodcolchinolmethyläther* mit Zn-Staub, liefert bei energ. Oxydation mit CrO_3 u. H_2SO_4 *4-Methoxy-o-phthalimid*, was außerdem für die Bindung des N an einem dem Ring 3 benachbarten C-Atom spricht. Auf Grund der Zus. des *N-Acetylcolchinolmethyläthers* = $(\text{CH}_3\text{O})_3(\text{C}_{15}\text{H}_9)(\text{OCH}_3)(\text{NH}\cdot\text{COCH}_3)$ ist er also als ein Deriv. eines Dihydromethylanthracens oder -phenanthrens = $\text{C}_{15}\text{H}_{14}$ aufzufassen (vgl. Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1910. Nr. 2. 1911. Nr. 2. 1914. Nr. 18. 1919. Nr. 16. C. 1911. I. 1637. 1638. 1914. II. 1455.)

Daß dem *Colchicin* das Skelett des *9-Methylphenanthrens* zugrunde liegt, konnte nunmehr auf folgendem Wege bewiesen werden. Durch Hofmannschen Abbau des *Colchinolmethyläthers* wurde ein *Tetramethoxymethylphenanthren* vom F. 111° gewonnen, das nach Hydrolyse der 4 OCH_3 -Gruppen mit sd. HJ der Zn-Staubdest. unterworfen wurde. Aus dem öligen Destillat schied sich ein KW-stoff $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$ vom F. 88° ab, der sich ident. erwies mit synthet. bereitetem *9-Methylphenanthren* vom F. $91-92^\circ$. — Bemerkenswert ist die leichte Spaltbarkeit der quaternären Ammoniumbase aus *Colchinolmethyläther* in Trimethylamin, W. u. das Phenanthren-deriv., die schon bei 100° im Vakuum stattfindet. Sie erklärt sich aus der großen Neigung des Dihydrorings in ein aromat. System überzugehen. Aus den Abbauprodukten folgt, daß dieser Dihydroring der mittelständige ist, daher die CH_2 -Gruppe enthalten u. die NHCOCH_3 -Gruppe am C-Atom 9 tragen muß. Daraus folgen für den *N-Acetylcolchinolmethyläther* die Formeln III oder IV, von denen III auf Grund folgender Verss. ausscheidet. Bei der Oxydation von *N-Benzoyltrimethylcolchicin-*

säure mit KMnO_4 entstehen *N*-Benzoylcolchid u. *N*-Benzoylcolchinsäureanhydrid, die im Verhältnis vom Lacton zum Anhydrid der entsprechenden Dicarbonsäure stehen. Vf. schreibt ihnen die Konst. V bzw. VI zu, die daraus hervorgeht, daß V beim Erhitzen unter Verlust von Benzamid in *Trimethoxyhomonaphthid* (VII) übergeht. Bei der Red. von VI mit Zn-Staub u. Eg. bildet sich eine Dicarbonsäure VIII, die mit sd. HJ in IX übergeht. Aus IV ergibt sich für *Colchicin* Formel X, in der lediglich die Stellung der Substituenten im Ring 3 noch unsicher ist. Die B. von Bernsteinsäure bei der Oxydation des Colchicins scheint auf demselben Wege zu verlaufen, wie bei der Oxydation des Vanillins (vgl. ANDERZEN u. HOLMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2044; C. 1923. III. 1401). Bei der katalyt. Red. des Colchicins entsteht *Octahydrocolchicin*, das farblos ist u. auch auf Zusatz von Säuren oder Alkalien farblos bleibt. Es enthält auch keine leicht verseifbare OCH_3 -Gruppe mehr. Analog verhält sich *Oxycolchicin* u. *Colchicein*.



Versuche. Mit H. Schiele. *Jodhydrat des N-Methylcolchinolmethyläthers*, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{NJ}$, aus Colchinolmethyläther u. CH_2J in abs. Äther bei Zimmertemp. Aus W. glänzende Blättchen vom F. 244–245° (Zers.), l. in W., A., Chlf., unl. in Ä. *Pikrat*, $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{11}\text{N}_4$, F. 200°. *N-Dimethylcolchinolmethylätherjodhydrat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{NJ}$, aus W. schwachgelbliche Blättchen vom F. 236° (Zers.). *Pikrat*, $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_{11}\text{N}_4$, aus W. F. 195–196°. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{NJ}$, aus W. Krystalle vom F. 231–232°. *Pikrat der quarternären Base*, $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{11}\text{N}_4$, F. 193°. — *Tetramethoxymethylphenanthren*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$, aus der quarternären Base bei 15 mm u. 100°. Kp_{15} , ca. 260°. Aus CH_2OH 6-seitige Tafeln vom F. 111°, ll. in Chlf., Essigester, Bzl., weniger in Ä., Aceton, Eg., wl. in k. A., CH_3OH , PAe. — *9-Methylphenanthren*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$, durch Sublimation gereinigt feine Blättchen, aus A. derbe Nadeln vom F. 88–89°.

— *Oxycolchicinsemicarbazon*, $C_{23}H_{20}O_7N_4$, aus CH_3OH dünne Blättchen vom F. 220 bis 223°.

Mit H. Schiele und W. Bredenbeck, *Octohydrocolchicin*, $C_{22}H_{33}O_6N$, aus X durch Red. mit Pt-Mohr in Eg. mit H_2 ; aus Essigester F. 125—126°. — *Octohydrocolchicein*, $C_{21}H_{31}O_6N$, aus verd. CH_3OH F. 198—200° wl. in Essigester u. W. *Acetylderiv.*, $C_{23}H_{33}O_7N$, aus Ä.-PAc. feine Nadeln vom F. 160—161°. — *Octohydrooxycolchicin*, $C_{22}H_{31}O_7N$, aus Essigester seidenglänzende Nadeln vom F. 267—268°. (LIEBIGS Ann. 439. 59—75. Göttingen, Univ.) OHLE.

Jan Zaleski und Kazimierz Lindenfeld, *Über Veresterung von Hämin*. Bei Verwendung von oxalsaurer alkoh. Auszügen von roten Blutkörperchen wurde bei Zusatz von Chloriden ein kristallin. Nd. von *Chlorhämin*, ident. mit dem Teichmannschen Hämin aus konz. Essigsäure erhalten. Die Kristallisation erfolgt am besten aus sd. alkoh. Lsg. unter Zugabe von NH_4Cl . Die Erhitzung muß wegen Veresterungsmöglichkeit sehr kurz sein. Vf. entscheiden sich auf Grund von Elementaranalysen für die folgende Zus. des Chlorhämins: $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$. Zwecks Reinigung wird das Hämin in einer Mischung von Chlf.-Pyridin gel. u. in eine sd. Lsg. von mit NaCl oder NH_4Cl gesätt. Essigsäure eingetragen u. einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Statt Essigsäure wurde auch eine mit NH_4Cl versetzte 100%ig. Ameisensäure oder Propionsäure, außerdem eine 1—2%ig. alkoh. Oxalsäure benutzt. — *Bromhämin* u. *Jodhämin* erhält man bei Zusatz von NH_4Br oder NH_4J zum sd. alkoh. Auszug von roten Blutkörperchen. Die Ausbeute ist geringer als bei Chlorhämin. Beim Ersatz von Halogensalz durch NH_4CNS oder $KCNO$ fallen kristallin. Verbb. aus, wahrscheinlich Cyanat des Hämins u. Rhodanhämin. — *Häminester*. Entstehen bei längerem Erhitzen des alkoh. Auszuges bis zum Sd. (Spindelförmige Krystalle u. längliche Täfelchen) Zusatz einer Mineralsäure wirkt beschleunigend. Je nach der Erhitzungsdauer enthält das Prod. wechselnde Mengen von C_2H_5 -Gruppen. Die Krystalle stimmen in ihren Eigenschaften mit dem Mörnnerschen Präparat überein. Steigender Zusatz von verd. HCl ergibt erhöhten Estergehalt. Die Veresterungsrk. ist bimolekular. Bei ca. 2,5% C_2H_5 entsteht vermutlich eine Doppelverb. $C_{32}H_{30}N_4FeCl(COOH)_2 \cdot C_{32}H_{30}FeCl(COOH) \cdot (COOC_2H_5)_2$. Beide Carboxylgruppen sind in bezug auf Esterifizierbarkeit gleichwertig. Reinigung der Häminester kann wie die des Chlorhämins erfolgen, ohne daß eine Zers. eintritt. Unter längerer Einw. von mit Halogensäuren versetztem Alkohol verändern sich Häminester unter B. von quadrat. Krystallen mit veränderter Zus. (Oktaeder mit abgebrochener Spitze). (Roczniki Chemji 4. 31—62. Warschau, Univ.) TENNENBAUM.

R. Vladesco, *Über den Phosphorgehalt des Caseins*. Vf. bestimmt den P-Gehalt in Milch, einmal nach Zerstörung der organ. Substanz mit Salpeterschwefelsäuregemisch, das andere Mal nach Erhitzen mit konz. HNO_3 allein bis zur völligen Klärung. Indem er die zwischen beiden Bestst. auftretende Differenz als P-Gehalt des Caseins auffaßt, findet er für diesen nur 0,622%, während er ihn bei direkter Best. in durch H_2SO_4 gefälltem Casein zu 0,880%, sehr nahe dem von HAMMARSTEN angegebenen Werte, findet. (C. r. soc. de biologie 91. 512—14. Bukarest, Fac. de méd. vétérin.) SPIEGEL.

P. A. Levene und Ida P. Rolf, *Synthetische Lecithine*. Zur Erforschung der Konst. der natürl. Lecithine werden einige synthet. Lysolecithine (vgl. Journ. Biol. Chem. 58. 859; C. 1924. I. 2273) hergestellt. Die physikal. Eigenschaften der natürl. Lecithine beruhen wahrscheinlich auf dem Gehalt an ungesätt. Fettsäuren; Oleyllysolecithin steht zwischen Dihydrolecithin u. natürl. Lecithin. Die neuen Verbb. des Lysolecithins zeigen nicht die hämolyt. Eigenschaften des Lysolecithins, so daß man so Präparate auf Reinheit prüfen kann. — *Acetyllysolecithin* erhält man durch Stehenlassen des Gemisches von *Stearyl-* u. *Palmityllysolecithins* in Pyridin + $CHCl_3$,

suspendiert mit Essigsäureanhydrid; weiße wachsartige M., ll. in A., w. Methyläthylketon u. w. Aceton. Reinigung durch Zerlegen des CdCl₂-Salzes mit methylalkoh. NH₃. — *Benzoyllysolecithin* erhalten durch Schmelzen des Gemisches der Lysolecithine mit Benzoesäureanhydrid + Na-Acetat bei 80°. Das CdCl₂-Salz ist l. in verd. A., unl. in absol. A., Toluol, Bzn., CHCl₃, Ä. Die Verb. selbst ist l. in w. Aceton, A., Ä. — *Oleyllysolecithin*, Darst. entsprechend dem vorigen, scheinbar krystallin., zersetzt sich bei 200°, ll. in w. trockenem Aceton oder Methyläthylketon, wl. in Ä. — *Elaidyllysolecithin*, Darst. entsprechend dem vorigen, weißes Pulver, das keine Neigung hat wachsartige MM. zu bilden, F. 220°. (Journ. Biol. Chem. 60. 677—83. ROCKEFELLER Inst.) A. R. F. HESSE.

G. Gallerani, *Pyrrrol und Melanine. Spektrophotometrische Untersuchungen*. Die vorliegenden Unters., die sich nicht nur auf die Absorptionsspektra des Pyrrols einerseits, verschiedener Melanine andererseits erstrecken, sondern auch auf die Änderungen dieser Spektra unter chem. Einflüssen, bestätigen den Zusammenhang zwischen Pyrrol u. Melaninen. Die Absorptionskurve von onzonisiertem Pyrrol gleicht derjenigen des Oxyhämoglobins. Pyrrolschwarz, durch Oxydation in Ggw. von Adrenalin gewonnen, zeigt schon größere Ähnlichkeit mit den Melaninen. Kaninchenharn zeigt nach Injektion von Pyrrol oder α, α -Dimethylpyrrol die Melaninkurve. Pyrrolschwarz stellt eine Durchgangsstufe zwischen Pyrrol u. den eigentlichen Melaninen vor. (Arch. ital. de biol. 72. 189—207; Ber. ges. Physiol. 26. 332—33. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

H. C. Sherman, A. W. Thomas und M. L. Caldwell, *Der isoelektrische Punkt der Malzamyase*. An zwei nach SHERMAN u. SCHLESINGER (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 643; C. 1915. II. 31) gereinigten Präparaten wurde unter Benutzung eines im Original abgebildeten App. nach MICHAELIS die isoelektr. Zone für Malzamyase zu pH 4,3—4,5 (übereinstimmend mit dem Optimum der Stärkespaltung) gefunden. Malzamyase wird als amphoterer Protein angesehen oder wenigstens ist das Protein ein wesentlicher Bestandteil. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1711—16. Columbia, Univ.) A. R. F. HESSE.

Elbert W. Rockwood, *Der Mechanismus der Wirkung von Aminoaktivatoren auf Enzyme*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2678; C. 1924. I. 783.) Die fördernde Wrkg. von Glykokoll, Asparaginsäure oder Hippursäure auf *Urease* aus Jackbohnen oder auf *Speichelamylase* besteht zum kleineren Teil darin, daß die Zerstörung der Enzyme beim Stehen der Lsgg. verhindert wird, zum größeren Teil ist es eine spezif. Aktivatorwrkg. der Aminosäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1641—45. Iowa, Univ.) A. R. F. HESSE.

H. Hérissey und J. Cheymol, *Synthetisierende Wirkung der d-Mannosidase- α in Gegenwart einiger einwertiger Alkohole*. (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 186—89. — C. 1924. I. 1212.) SPIEGEL.

W. Biedermann und C. Jernakoff, *Die Salzhydrolyse der Stärke. IV. Hydrolyse durch Blutfarbstoff und pflanzliche Peroxydasen*. (III. vgl. S. 1883.) *Hämoglobin*, das eine schwache Peroxydase ist, vermag nicht nur die Salzhydrolyse der Stärke zu beschleunigen, sondern auch selbst Amylose (auch ohne Ggw. von H₂O₂) zu spalten. — Durch Aufkochen wird die Wrkg. der Hämoglobinlg. nur wenig geschädigt. Auch Häminkristalle haben die gleiche Wrkg. — *Kartoffelperoxydase* verträgt Temp. bis 90° ohne merkliche Schädigung. In der längere Zeit gekochten Lsg. kann man zunächst keine peroxydat. Wrkg. feststellen. Läßt man die Lsg. aber in einer verschlossenen Glasdose vor Verdunstung geschützt in dünner Schicht

stehen, so tritt in mehreren Stdn. eine ziemlich vollständige Wiederherst. der Wrkg. ein. Schließt man mit einer dünnen Ölschicht die Luft von der Fl. ab, so tritt diese Wiederherst. nicht ein. Vf. nehmen an, daß das an sich thermostabile Ferment nur in Verb. mit O₂ wirksam ist u. daß diese Verb. erst bei Temp. über 90° gelöst wird. — *Meerettichperoxydase* zeigt dieselben Erscheinungen wie Kartoffelperoxydase; zur Wiederherst. der Wrkg. wird längere Zeit benötigt. — Aus der Thermostabilität u. der Wiederherst. der Wrkg. gekochter Kartoffelextrakte beim Schütteln mit Luft schließen Vf., daß die amylyt. u. peroxydat. Wrkg. der Kartoffelextrakte von dem gleichen Enzym ausgehen. Das gleiche konnte für die schwache stärkespaltende Kraft u. die stark wirksame Peroxydase des Meerettichs sowohl an roten Extrakten als auch an reinen Präparaten von WILLSTÄTTER nachgewiesen werden. Die Wiederherst. der durch Kochen verschwundenen amylyt. u. peroxydat. Wrkgg. läuft ganz parallel. Auch pflanzliche Peroxydasen können also wie der Blutfarbstoff Stärke ohne Ggw. von O₂ spalten. — Besonders bemerkenswert ist, daß die gleichen Erscheinungen bei Pilzen, bei denen keine Stärke vorkommt, gefunden wurden. (Biochem. Ztschr. 150. 477—91. Jena, Univ.) A. R. F. H.

P. A. Levene, M. Yamagawa und Ione Weber, Über Nucleosidasen. I. Allgemeine Eigenschaften. Die von LEVENE u. MEDIGRECANU (Journ. Biol. Chem. 9. 65 [1911]) entdeckte Nucleosidase spaltet Nucleoside vom Typus des Adenosins (= Adeninribosid). — Das Optimum der Wrkg. ist bei $p_H = 7,5$, zu beiden Seiten dieses Punktes fällt die Kurve steil ab. — Optimale Temp. ist 37°. — *Ribose* u. *Adenin* hemmen die Wrkg. des Enzyms. — Die Geschwindigkeit der Rk. ist im Bereich von 0,05—0,5 g Adenosin in 100 cem Lsg. unabhängig von der Substratkonz.; höhere Substratkonz. hemmen. — Bei Anwendung von 0,5%ig. Substrat u. genügendem Überschuß an Enzym läßt sich die Geschwindigkeit der Rk. nach der Gleichung für monomolekulare Rk. darstellen. — Die Herst. der Enzym-lsg. aus Niere erfolgte durch 1stdg. Extraktion des zerkleinerten Organes mit Phosphatpuffer von $p_H = 7,0$ (1 l Puffer auf 2,5 kg Niere) bei Zimmertemp. u. Abpressen. Zur Herst. eines festen Präparates wird der Preßsaft auf 200 cem im Vakuum eingengt, in 10 l trockenem Aceton gegossen, mit der gleichen Menge Aceton gewaschen u. im Exsiccator getrocknet. — Die Best. der Enzymwrkg. erfolgt so, daß 0,5 g Trockenpräparat u. 0,15 g Adenosin unter Zusatz von Toluol in 25 cem Phosphatpuffer ($p_H = 7,5$) gelöst werden. Nach einer gemessenen Zeit wird die Lsg. in einen 150 cem Meßkolben gespült, Adenin mit Phosphorwolframsäure ausgefällt u. zur Marke aufgefüllt. Nach Stehen im Eisschrank über Nacht wird filtriert u. in 60 cem Filtrat der gebildete Zucker nach GRIESBACH u. STRASSNER (Ztschr. f. physiol. Ch. 88. 199; C. 1914. I. 576) bestimmt. (Journ. Biol. Chem. 60. 693 bis 706.)

A. R. F. HESSE.

P. A. Levene und Ione Weber, Über Nucleosidasen. II. Reinigung des Enzyms. (Vgl. vorst. Ref.) Die zur Reinigung verwendeten Extrakte wurden aus 24 Stdn. bei 40° autolysierter Niere bezw. Pankreas hergestellt. — Cholesterin oder Stearinsäure in konz. Acetonlsg., Tonerde A u. B (WILLSTÄTTER u. KRAUT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 149; C. 1923. I. 637) adsorbieren das Enzym bei $p_H 7,0$ nicht. — Kaolin adsorbiert gut; die Elution gelang nur bei $p_H 4,0$ u. $p_H 8,0$ zu etwa 20%; aus der Elution mit H₂SO₄ ($p_H = 4,0$) konnte das Enzym durch Fällung der Säure als Ba₁SO₄ an diesen Nd. adsorbiert werden. — Mit dialysiertem Eisenhydroxyd können durch Zugabe einer kleinen Menge Adsorbens zunächst hemmende Begleitstoffe entfernt werden; darauf läßt sich in Ggw. von 10% 95%ig. A. das Enzym mit mehr Adsorbens quantitativ adsorbieren. Die Elution erfolgte mit Na₂HPO₄ bei $p_H = 8,76$ (oder NaOH bei dem gleichen p_H); W., 0,1%ig. Glycerinlsg., 0,5%ig. Adenosinlsg. oder KH₂PO₄ ($p_H = 4,4$) eluieren nicht. — Die neutralisierten Elutionen lassen sich ohne Verlust an Wrkg. auf $\frac{1}{5}$ ihres Vol. im Vakuum einengen; aus

der eingeeengten Lsg. läßt sich das Enzym quantitativ mit Aceton fällen. — Das noch 76% Asche enthaltende Prod. verlor bei der Dialyse seine Wirksamkeit völlig. Das Präparat enthielt auf aschefreie Substanz berechnet 40,32% C, 9,49% H, 2,66% S, 11,63% N. Ein durch Füllen der Elution mit HCl (p_H 1,2) erhaltenes Präparat hatte nur 8,93% Asche u. ähnliche Zus. wie das Acetonpräparat. — Das Enzym wird durch Säure (p_H 1,2) oder Lauge (p_H 10,08) in 2 Stdn. nicht geschädigt. — In den Kaolin- u. Fe(OH)₃-Adsorbaten ist das Enzym vollständig wirksam. (Journ. Biol. Chem. 60. 707—15.)

A. R. F. HESSE.

P. A. Levene und **Ione Weber**, *Über Nucleosidasen. III. Der Grad der Spezifität der Nucleosidase und ihre Verteilung in verschiedenen Organen und Tierarten.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die p_H-Kurve für die Spaltung von *Inosin* hat ihr Maximum ebenfalls bei p_H = 7,5; die Kurve fällt steil bis p_H 6,4 um dann im weiter saueren Gebiet wieder anzusteigen. — Ein Adeninketohexosid unbekannter Struktur sowie Thyminsäure (KOSSEL u. NEUMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. 22. 74 [1896]) wurden von dem Enzym nicht gespalten. — Hundepankreas enthält keine, Rinderpankreas dagegen viel Nucleosidase. (Journ. Biol. Chem. 60. 717—20. ROCKEFELLER Inst.)

A. R. F. HERSE.

Fritz Demuth, *Untersuchungen über Milch- und Magenlipase.* Die stalagmometr. Methode von RONA u. MICHAELIS (Biochem. Ztschr. 31. 345; C. 1911. I. 1221) ist bei Ggw. von viel Fett u. Eiweiß nur dann brauchbar, wenn man für die Tributyrinlg., deren Tropfenzahl durch Fett oder Eiweiß herabgesetzt wird, besondere Eichkurven aufstellt; selbst diese Kurven geben wegen ihres flachen Verlaufes sehr große Ungenauigkeiten. Nur aus den Kurven mit Casein lassen sich brauchbare Resultate erzielen. — Casein hemmt die Tributyrinspaltung durch Magenlipase u. wahrscheinlich auch durch Milchlipase. — Lab beseitigt diese Hemmung, indem die Lipase samt Fett in das Käsegerinnsel eingeschlossen wird u. so das Fett längere Zeit der Wrkg. der Lipase im Magen ausgesetzt wird. — Milchlipase spaltet Tributyrin noch bei p_H = 4,74 sehr stark. — Zentrifugiert man Frauenmilch, so findet man in der Molke verhältnismäßig mehr Lipase, was durch einen „Adsorptionsrückgang“ der an die Fettkügelchen adsorbierten Lipase erklärt wird. — Für Magenfunktionsprüfungen auf Lipase ist also die Verfütterung von Vollmilch ungeeignet; Vf. empfiehlt Trockenmolke. (Biochem. Ztschr. 150. 392—406. Berlin, Univ.)

A. R. F. HESSE.

E₂. Pflanzenchemie.

Jan Bielecki und **Józef Sztencel**, *Ein Beitrag zum Studium der Phosphorverbindungen in den Früchten des Nußbaums (Juglans regia).* Vff. fanden in den mit Ä. u. A. extrahierten fein zermahlenden Nüssen Lecithine. Der Rückstand wurde mit 0,2%ig. HCl ausgezogen u. der Auszug mit A. gefällt, der ein Gemisch von neutralem u. saurem Ca- u. Mg-Salz der Inositpentaphosphorsäure enthielt. Durch Erhitzen mit 10%ig. HCl im zugeschmolzenen Rohr auf 140° erfolgte eine Hydrolyse in opt.-akt. Inosit u. Phosphorsäure. — *Inositpentaphosphorsäure*, Cu-Salz: $C_6H_5(OH)(PO_4Cu)_5 + 8H_2O$, aus CaMg-Salz, gel. in 1%ig. Essigsäure, gefällt mit Cu-Acetat. Hellblau, amorph, l. in verd. Mineralsäuren u. NH₃. — Pb-Salz: $C_6H_5(OH)(PO_4Pb)_5 + 3H_2O$, amorph. (Roczniki Chemji 4. 63—71. Warschau, Techn. Hochsch.)

TENNINGBAUM.

R. J. Anderson und **Fred P. Nabenhauer**, *Ein Beitrag zur Chemie der Traubenzpigmente. II. Über die Anthocyane in Clintontrauben.* (I. vgl. ANDERSON, Journ. Biol. Chem. 57. 795; C. 1924. I. 563.) Auch der Farbstoff dieser Trauben besteht hauptsächlich aus einem Monoglucosid. Das Chlorid dieses im übrigen mit denjenigen der Norton- u. Concordtrauben übereinstimmenden *Anthocyanins*, $C_{23}H_{27}O_{12}Cl$, konnte nicht sicher kristallin. erhalten werden, das *Pikrat*, $C_{23}H_{27}O_{12} \cdot C_6H_5(NO_2)_3 \cdot$

OH, bildet glänzendrote Prismen oder Nadeln. Das bei Spaltung mit HCl erhaltene *Anthocyanidinchlorid*, $C_{17}H_{15}O_7Cl$, krystallisiert in Prismen; es besteht in der Hauptsache aus einem Monomethyläther des Delphinidins, doch zeigen die zu hohen Werte für OCH_3 auch die Ggw. von etwas Dimethyläther an. *Delphinidin* wurde nach der Spaltung mit HJ als Chlorid isoliert u. aus dessen alkoh. Lsg. nach Erwärmen mit W. in farblosen Nadeln erhalten. Acetylierung des Anthocyanidinchlorids u. folgende Oxydation führte zu einem Gemisch von ca. 40% *Dimethyläther der Monoacetyl-gallussäure* u. 60% *Monomethyläther der Diacetyl-gallussäure*, Alkalischemelze zu *Phloroglucin*. — Die Absorptionsspektren des Anthocyan- u. Anthocyanidinchlorids zeigen ein breites Band vom Gelb bis ins Blau. (Journ. Biol. Chem. 61. 97—107. Geneva, New York Agric. Exp. Stat.) SPIEGEL.

F. Picard, *Beobachtungen über die Löslichkeit der Tannine und ihre Extraktion aus Pflanzen*. Gleiche Gewichtsmengen von *Weinreben* wurden a) mit sd. Ä. u. danach mit sd. W., b) nur mit sd. W. extrahiert u. in den Extrakten der *Gerbstoffgehalt* festgestellt; es ergab sich, daß nach b) weniger Gerbstoff als nach a) aus Ä. + W. erhalten wurde. Durch Ä. allein wird ebenfalls nur ein Teil der Gerbstoffe extrahiert. Der Befund, daß durch sd. W. nicht aller Gerbstoff entfernt wird, spricht gegen die Annahme von MICHEL-DURAND (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 586; C. 1924. I. 1807), daß die Tannine in den Pflanzen sich in Bindung mit einer kolloidalen Substanz befinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 480—83.) HA.

J. Charpentier, *Über die aus der Sellerierübe, aus den Knöllchen von Stachys tuberosa und aus der Schale von bitteren Orangen ausgezogenen Pectine. Anwendung des biochemischen Verfahrens zur Charakterisierung von Galaktose zum Studium der Zusammensetzung dieser Pectine*. Die Pectine wurden aus den genannten Pflanzenteilen nach dem Verf. von BOURQUELOT u. HÉRISSEY (Journ. Pharm. et Chim. [6] 7. 473; C. 98. II. 20) ausgezogen. Pectin aus *Apium graveolens dulce* (Sellerierübe). Im alkoh. Extrakt der Wurzel wurden sehr wenig reduzierende Zucker u. 2,522% des frischen Materials an *Saccharose* nach der biolog. Methode festgestellt, diese u. *Mannit* wurden krystallisiert gewonnen. Das Pectin wurde in Ausbeute von 10,65 g pro kg frischen Materials gewonnen mit allen Eigenschaften dieser Stoffe; α_D , berechnet auf aschefreie Substanz, = +154,52°. Spaltung mit verd. H_2SO_4 im Autoklaven liefert rechtsdrehende *Arabinose*. — Pectin aus *Stachys tuberosa*. Ausbeute 3,58 g aus 1 kg frischen Materials, α_D (aschefrei) = +119,8°, gilt bei Spaltung mit H_2SO_4 gleichfalls *Arabinose*. — Pectin aus bitteren Orangen (Schale). Ausbeute 10,05%, α_D (aschefrei) = +170,5°. Spaltung mit H_2SO_4 liefert gleichfalls *Arabinose*. — Da alle 3 Pectine bei Oxydation mit HNO_3 *Schleimsäure* liefern, war die Ggw. von *Galaktanen* anzunehmen. Um sie endgültig zu erweisen, wurde bei den Hydrolyseprodd. der Pectine aus *Apium* u. *Orangeschale* nach Behandlung mit Emulsin in 70%ig. A. die Isolierung von β -*Athylgalaktosid* nach dem früher (Journ. Pharm. et Chim. [7] 27. 368; C. 1923. III. 367) beschriebenen Verf. durchgeführt. (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 142—56.) Sr.

Erhard Glaser und Hermann Krauter, *Über die Saponine der Polygala amara*. Mit Hilfe der Bleimethode wurde ein *neutrales Saponin*, $C_{31}H_{52}O_{20}$ (I), u. ein *saures*, $C_{22}H_{36}O_{10}$ (II), gewonnen, von denen nach Rkk., Löslichkeitsverhältnissen u. Bruttoformeln I mit *Senegin*, II mit *Polygalasäure* der *Polygala Senega* ident. scheinen, so daß diese Droge durch die einheim. Art ersetzt werden kann, die ca. 1% Saponine enthält. Aus I werden bei Hydrolyse 3 Mol., aus II 1 Mol. Glucose abgespalten. Das *Sapogenin aus I*, $C_{11}H_{22}O_2$, ist eine Monocarbonsäure, mit deren CO_2H im Saponin eine Triose verbunden sein muß, mit 2 Doppelbindungen u. einem C-Ring, wahrscheinlich hydriertem Benzolring. Das *Sapogenin aus II*, $C_8H_{14}O_3$, von saurer Rk., enthält keine Doppelbindung. I ist leicht aschefrei zu gewinnen, II erst durch wiederholtes Ausziehen mit absol. A.

Neutrales Saponin, Senegin (?), $C_{34}H_{52}O_{20}$, amorph, etwas hygroskop. Mol.-Gew. (kryoskop. in W.) 794, F. 172°, $[\alpha]_D = +30^\circ$ (0,497 g in 100 g W.), hämolyt. Index 50000, Schaumzahl 20000, Gift-Schaumquotient 2,5. — *Sapogenin* daraus, $C_{14}H_{22}O_2$, amorph, F. 201—202°, opt.-inakt., ll. in A., Eg. u. Alkalien, wl. in Ä. u. Chlf., unl. in W., verd. Säuren, Bzl., Pac. *Methylester*, $C_{16}H_{24}O_2$, Nadeln (aus CH_4O), F. 206°, l. in CH_4O , Chlf. u. A., wl. in Ä. u. CS_2 , unl. in W. u. Bzl. — *Tetrabromsapogeninmethylester*, $C_{16}H_{24}O_2Br_4$, nadelförmige Krystalle (aus Chlf.), F. 245°. — Saures Saponin, Polygalasäure (?), $C_{22}H_{36}O_{10}$, amorph, F. 191°, Rk. schwach sauer, Mol.-Gew. (kryoskop. in W.) gef. 471,5. — *Sapogenin* daraus, $(C_8H_{14}O_3)_2$, braun, amorph, F. 198°, l. in verd. Alkalien, auch K_2CO_3 -Lsg., A., Chlf., wl. in Ä., unl. in W. u. verd. Säuren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1604—10. Wien, Univ.)

SPIEGEL.

A. Goris, *Über die chemische Zusammensetzung der grünen Früchte der Vanille und die Art der Bildung des Parfums der Vanille*. Nach einem Verf., das im wesentlichen das von BOURQUELOT für Isolierung von Glucosiden angegebene ist, wurde *Glucovanillin* isoliert, Nadeln (aus 60%_{ig}. A.), F. 192°, $[\alpha]_D = -88,30$, enzymolyt. Index = ca. 241, mit H_2SO_4 gelb, ferner aus den Mutterlaugen davon *Glucovanillinalkohol*, der sich mit H_2SO_4 violettrot färbt, nicht ganz rein gewonnen, aber durch die Abspaltung von Vanillinalkohol neben Vanillin bei Einw. von Emulsin auf das Rohglucosid charakterisiert. Dabei wurde ferner noch eine gelbe Substanz erhalten, die sehr intensiven u. feinen Vanillegeruch hat u. bei Verseifung eine krystallisierte Säure u. einen Alkohol liefert; er muß einem *dritten Glucosid* entstammen. Es ist anzunehmen, daß *Glucovanillinalkohol* dasjenige Glucosid ist, das durch Oxydation zum *Glucovanillin* u. schließlich zum *Vanillin* umgewandelt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 70—72.)

SPIEGEL.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Emile F. Terroine, R. Bonnet, und P. H. Joessel, *Die Wachstumsenergie*. II. *Die Keimung*. (I. vgl. S. 481.) In zahlreichen Verss. wurden einerseits die Energiewerte der ruhenden Samen verschiedener Pflanzenarten bestimmt, andererseits die Summen der Energiewerte errechnet, die in denselben Samen nach der Keimung verbleiben, sich in dem gebildeten Pflänzchen finden u. der während der Keimung gebildeten CO_2 -Menge entsprechen. Es läßt sich so eine Energiebilanz mit einem Fehler von 1,25% in den ungünstigsten Fällen aufstellen. Innerhalb der gleichen Art zeigt diese Bilanz keine merklichen individuellen Schwankungen u. bleibt sie während der ganzen Keimung gleich, so lange der Samen noch reichlich Reservestoffe enthält. Änderungen der Temp. üben, wie bei der Entw. von *Aspergillus niger* (l. c.), auch hier keinen Einfluß. Die Verschiedenheiten hängen lediglich von der chem. Zus. der Samen ab. Der Keimungsprozeß, bei dem es sich wesentlich um B. von Cellulose auf Kosten der in den verschiedenen Samen verschieden zusammengesetzten Reservestoffe handelt, verläuft bei den Amylaceen (Reis, Sorghum) mit sehr hoher Energieausbeute (73%), bei den an Stärke ärmeren, an Eiweißstoffen reicheren Samen (Erbse, Linse) mit geringerer (63%), mit viel schwächerer bei den an N ebenso reichen, an Stelle der Kohlenhydrate aber Fett enthaltenden Samen (Erdnuß, Leinsamen). Es ergibt sich aus dem Vergleich der Werte eine sehr hohe Verwertung der Stärke, etwas geringere, wenn die B. der Cellulose auf Kosten der Fette, u. viel geringere, wenn sie auf Kosten der Eiweißstoffe erfolgt. Die in der Tierphysiologie als spezif. dynam. Wrgk. bekannte Erscheinung ist wahrscheinlich nur ein Ausdruck eines allgemeinen, die B. der Kohlenhydrate bei heterotrophen Lebewesen beherrschenden Gesetzes, das wie folgt ausgedrückt werden kann: Jede Neubildung von Kohlenhydraten bedingt eine äußerst minimale oder gar keine Änderung der Energie, wenn sie auf Kosten

eines anderen Kohlenhydrats erfolgt, merklichen, aber noch ziemlich geringen Verlust bei B. auf Kosten von Fetten, beträchtlichen Verlust bei B. auf Kosten von Eiweiß. (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 357—93. Straßburg, Fac. des Sciences.) SPIEGEL.

E. F. Terroine, S. Trautmann und R. Bonnet, *Der energetische Ertrag bei auf Kosten von Kohlenhydraten erfolgendem Wachstum der höheren Pflanzen.* (Vgl. vorst. Ref.) Um festzustellen, wie fetthaltige Samen sich bezüglich der Wachstumsenergie verhalten, wenn ihnen nur Kohlenhydrate zugeführt werden, wurden Erdnußsamen in Nährlsgg. zur Keimung gebracht, die 1. Arabinose, 2. Xylose, 3. Glucose, 4. Lävulose, 5. Galaktose, 6. Rohrzucker, 7. Maltose u. 8. Lactose enthielten. Keine Entw. trat ein bei 1., 5. u. 8. Die übrigen Verss. zeigten, daß die Pflanze sich auch auf Kosten der Kohlenhydrate n. entwickeln konnte. Die prozentuale Menge des energet. Ertrages entsprach annähernd den mit Kohlenhydraten ernährten früher (l. c.) untersuchten kohlenhydrathaltigen Pflanzen. Bei den Verss. zeigte sich 4. etwas wirksamer, die übrigen waren gleichwertig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 342—44.) HABERLAND.

W. James Wilson, *Reduktion von Sulfiten durch bestimmte Bakterien in Medien, die ein vergärbares Kohlenhydrat und Metallsalze enthalten.* In Ggw. von Glucose u. Fe-Salzen wird Na-Sulfit zu Sulfid reduziert durch *Typhus-*, *Gärtner-* u. *Paratyphus B-Bacillen*, nicht aber durch *Paratyphus A*, die verschiedenen *Dysenteriebacillen*, *Proteus*, *Coli* usw. Ein solcher Nährboden ist daher für Isolierung u. elektive Züchtung der erstgenannten Arten geeignet. Für Pb-Acetat enthaltende Nährböden zur Züchtung von Vertretern der Typhus-Enteritidisgruppe empfiehlt Vf. gleichfalls Zusatz von Na_2SO_3 u. vergärbarem Kohlenhydrat, um gleichmäßige Ergebnisse zu sichern. (Journ. of Hyg. 21. 392—98. 1923. Belfast, Queen's Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 309. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Torbjørn Gaarder und Oscar Hagem, *Nitrifikation in sauren Lösungen.* (Vgl. Bergens Museums Aarbok 1919—1920. Naturvidensk. række Nr. 6; C. 1922. I. 472.) Durch elektive Kultur bei verschiedener $[\text{H}^+]$ konnten Vf. eine Anzahl Bakterienkulturen gewinnen, die die B. von Nitrit aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei verschiedenem p_{H} bewirken: *Bact. α* optimal bei 7,7—7,9, untere Grenze 7,0—7,1, *Bact. β* optimal bei 6,8—7,0, untere Grenze 6,6, *Bact. γ* optimal bei 6,5—6,6, untere Grenze 6,0—6,1, ferner wahrscheinlich ein Bacterium mit Optimum bei 7,0—7,2. Ob die in saurer Lsg. erfolgende Nitrifikation von einem oder von 2 Bakterien bewirkt wird, ist noch unentschieden. Die Nitrifikationsfähigkeit eines Bodens muß nach diesen Erfahrungen in einer Reihe von Lsgg. mit p_{H} -Werten zwischen 4,0 u. 8,0 geprüft werden. (Bergens Museums Aarbok 1922—1923. Naturvidensk. række Nr. 1. 26 Seiten. Sep. v. Vf.; Ber. ges. Physiol. 26. 309. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

P. Sédallian, *Streptokokkenkultur in Arbutinmedien.* Von 78 Stämmen von *Streptoc. hämolyticus* (von Menschen) spalteten 76 Arbutin bei $p_{\text{H}} = 7$ zu Glucose u. Hydrochinon. Bei $p_{\text{H}} = 7,4$ schienen 10 Stämme energischer als die anderen zu wirken, u. bei $p_{\text{H}} = 8,2$ waren die Unterschiede noch erheblicher. Die Spaltung, an der ein l. Ferment nicht beteiligt zu sein scheint, erfolgt bei 37° u. bei 20°. *Enterokokken* spalten bei hohem p_{H} Arbutin schnell, *Pneumokokken* bei $p_{\text{H}} = 7,4$ ebenfalls. (C. r. soc. de biologie 91. 686—87. Lyon, Inst. bacteriol.) SPIEGEL.

C. Ionesco-Mihaiesti, *Studien über das Twort-d'Herellesche Phänomen.* Ein lyt. Prinzip aus Faeces von n. Kaninchen, akt. für einen Shigastamm u. für Typhus, konnte durch Passagen mit dem einen oder dem anderen in seiner Wirksamkeit gegen diesen enorm gesteigert, gegen den anderen unwirksam oder nur noch schwach wirksam werden. Durchgang durch Collodiummembranen war nicht festzustellen, ferner keine merkliche Abnahme der Wrkg. nach Behandlung mit Cholesterin oder Lecithin, während abgetötete Bakteriensuspensionen erhebliche neutralisierende Wrkg. zeigten. Formoltitationen der gel. Kulturen lassen die Bakterio-

lyse nicht als eigentliche Proteolyse erscheinen, sondern als eine einfache Plasmolyse der Bakterienzelle. Mit Leukocyten immunisierter Tiere konnten nach dem Verf. von LISBONNE, BOULET u. CARRÈRE (C. r. soc. de biologie 86. 340; C. 1922. I. 828) niemals akt. Filtrate gewonnen werden. Bei Immunisierung von Kaninchen mit dem lyt. Prinzip schien dieses aus deren Darm zu verschwinden, während ihre Sera, je nachdem das zur Immunisierung benutzte Filtrat antityphoid oder antishigaid war, den entsprechenden Bacillus agglutinierten u. in Ggw. des homologen Antigens stark, weniger stark in Ggw. des heterologen Komplements banden. Diese Sera wirkten sämtlich mehr oder weniger antilyt., aber nicht streng spezif. (Journ. Exp. Med. 40. 317—24. Baltimore, JOHNS HOPKINS Hosp.) SPIEGEL.

H. B. Speakman und **J. F. Phillips**, *Eine Studie über Bakterienassoziation*. I. *Die Biochemie der Milchsäurebildung*. Die industrielle B. von Aceton u. Butylalkohol aus Cerealien durch *Bac. granulobacter pectinovorum* wurde häufig durch Auftreten von *Bac. volutans* gestört. Die n. B. von Gas hörte dann auf, u. reichliche B. von Milchsäure trat ein. Diese B. wird nicht von volutans an sich bewirkt, sondern ist das Prod. eines komplexen Stoffwechselfvorganges, an dem beide Bakterien beteiligt sind. Je nach der Menge u. Eigenart der Stämme kann diese Assoziation in verschiedener Weise sich betätigen, meist so, daß volutans Hemmungsstoffe bildet, wodurch granulobacter in seiner physiol. Tätigkeit teilweise gelähmt wird u. dann Milchsäure bildet. Diese Hemmungsstoffe sind vermutlich Prodd. des N-Stoffwechsels in kohlenhydratarmen Medium. (Journ. of bacteriol. 9. 183—98. Toronto, Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 394. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Michael Heidelberg und **Oswald T. Avery**, *Die lösliche spezifische Substanz des Pneumococcus*. II. Mitteilung. (I. vgl. Journ. Exp. Med. 38. 73; C. 1923. III. 945.) Die Darst. der Substanz aus *Pneumokokken vom Typus II* wurde verbessert. Sie erweist sich im gegenwärtig reinsten Zustande als Polysaccharid, $\alpha_D = \text{ca. } +55^\circ$, mit 0,2% oder weniger N, keinem S u. P, ca. 47% C u. 6% H, das aber noch ca. 4% Asche (CaO) enthält (das CaO stammt vielleicht wenigstens zum Teil aus den bei der Dialyse benutzten Pergamentschläuchen). Es färbt sich nicht mit J u. wird in 0,5%ig. Lsg. durch Metallsalze nicht gefällt außer durch Bleiessig u. Uranylнитrat, gibt keine Biuretrk. u. keine Fällung mit Phosphorwolfransäure. Daß die Hydrolyse unter B. von d-Glucose verläuft (früher nur durch B. des Glucosazons angedeutet), wird weiter durch Verfolgung der Drehung im Verlaufe der Hydrolyse wahrscheinlich gemacht. Ausbeute an reduzierenden Zuckern dabei ca. 75%. Die Eigenschaften u. das spezif. Verh. gegen Immunserum änderten sich nicht bei Fällungen durch solches Serum, durch die oben genannten Fällungsmittel oder durch Safranin, auch nicht bei Behandlung mit starker Säure, so lange keine hydrolyt. Spaltung eintrat, auch nicht, wenn statt des Kulturmediums die Kokken selbst zur Gewinnung der Substanz benutzt wurden u. diese durch Adsorption an Aluminiumhydroxyd gereinigt wurde. — Wesentlich verschieden von der oben beschriebenen spezif. Substanz ist die aus *Pneumokokken des Typus III* gewinnbare. Sie ist zwar auch zu ca. 75% polysaccharid. Natur, aber linksdrehend, $\alpha_D = \text{ca. } -34^\circ$, Salz einer starken (Bläuung von Congorot noch in sehr verd. Lsg. [1]) Säure, die wl. ist, durch viele Schwermetall-Lsgg. gefällt wird, weniger C u. H enthält. Ihr Zuckerkomplex scheint aus *Glucuronsäure* oder einer verwandten Säure aufgebaut. (Journ. Exp. Med. 40. 301—16. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SP.

R. C. Robertson und **D. J. Davis**, *Accessorische Nahrungsfaktoren (Vitamine) beim Bakterienwachstum*. *Beobachtungen über den Ursprung accessorischer Wachstums-substanzen für Hefe*. VII. Mehrmals gewaschene Hefezellen gedeihen gut in eiweiß-freiem synthet. Nährboden (Asparagin, CaCl₂, Glucose, MgSO₄, K₂HPO₄, NaCl) mit Zusatz wss. Auszüge (Autolysate) von Rinderherz, Karotten, Kartoffeln u. Hefen, nicht aber in dem synthet. Medium oder den Extrakten allein. Die Länge der

möglichen Generationsreihe ist bedingt vom Alter der einzelnen Kulturen (länger bei 8- als bei 2-tägigen Überimpfungen) u. von der Größe der Einsaat, indem vermutlich die in den alten Hefen enthaltenen accessor. Nährstoffe von den jungen übernommen werden. Die Hefe vermag die zu ihrem Wachstum erforderlichen accessor. Nährstoffe nicht zu synthetisieren. (Journ. of infect. dis. **32**. 153—58. 1923. Chicago, Univ. of Illinois coll. of med.; Ber. ges. Physiol. **26**. 395. 1924. Ref. PUTTER.)

SPIEGEL.

W. H. Peterson, E. B. Fred und E. G. Schmidt, *Die Vergärung von Pentosen durch Bacillus granulobacter pectinovorum*. SPEAKMAN (Journ. Biol. Chem. **58**. 395; C. 1924. I. 2923) unterscheidet bei der Vergärung mit Bac. granulobacter einen n. (Glukose) u. einen abnormalen (Xylose) Typus des Substrates, je nachdem ob die Aciditätitrationkurve zunächst ansteigt u. dann abfällt oder ob die Kurve im zweiten Teil der Gärung dauernd nahe dem Maximum verläuft. Vff. finden, daß die Gärung von Xylose u. Arabinose, die SPEAKMAN zum abnormalen Typus rechnet, zu den gleichen Prodd. in fast der gleichen Menge führt wie die Vergärung von Glucose: Aceton u. Butylalkohol werden in ganz wenig größerer Menge, nicht flüchtige Säuren (als Milchsäure berechnet, obwohl die B. von Milchsäure nicht sicher erwiesen ist) in etwas geringerer Menge gebildet. — Die Geschwindigkeit der Gärung ist bei den Pentosen etwas geringer als bei Glucose; in 72 Std. ist aber der gesamte Zucker vergoren. (Journ. Biol. Chem. **60**. 627—31. Madison [Wisc.], Univ.)

A. R. F. HESSE.

E₅. Tierphysiologie.

H. Zondek und H. Ucko, *Hormonwirkung und Wasserstoffionenkonzentration*. (Vgl. ZONDEK u. REITER, Klin. Wehscr. **2**. 1344; C. 1923. III. 684.) In Kaulquappenvers. zeigte sich die Wrkg. von Schilddrüse bei $p_H = 7-7,7$ sehr schwach oder sogar aufgehoben, bei 6,4—7 verstärkt. (Klin. Wehscr. **3**. 1752—53. Berlin, Univ.)

SPIEGEL.

G. N. Stewart und J. M. Rogoff, *Wirkung der Reizung afferenter Nerven auf die Art der Absonderung von Epinephrin durch die Nebennieren*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. **66**. 235; C. 1924. I. 571.) Durch Bestst. am ausgeschnittenen Kaninchen-darmstreifen ließ sich keine Epinephrinabsonderung nach Reizung afferenter Nerven weder bei Hunden noch Katzen nachweisen. Dagegen ergibt direkte Reizung des Splanchnicus im Durchschnitt pro kg u. Min. 0,0008 mg, also 4mal soviel wie n. unter den gleichen Umständen. Reizung beider Splanchnici genügt, um die Konz. im Blut von 1:1000 Millionen auf 1:140 Millionen zu erhöhen. — Ist die n. Sekretion vor der Reizung sehr niedrig, so kann die Zunahme auf das 29fache ansteigen. (Amer. Journ. Physiol. **69**. 605—33. Western Reserve Univ.) MÜLLER.

A. C. Ivy und N. F. Fisher, *Das Vorkommen einer insulinartigen Substanz in der Magen- und Duodenalschleimhaut und ihre Beziehung zur Magensekretion*. (Vgl. IVY u. MC ILVAIN, Amer. Journ. Physiol. **67**. 124; C. 1924. I. 1053.) Im Extrakt von Schweinemagen u. Dünndarm mit HCl-A. findet sich eine den Blutzucker n. Kaninchen, Hunde u. eines Pankreas Hundes herabsetzende Substanz, allerdings 50 bis 75mal weniger davon als im Rinderpankreas. — Das Prod. ruft beim Hunde mit Pawlowschen Magenblindsack keine Sekretion von Magensaft hervor, ist also mit „Gastrin“ nicht identisch. Doch ist Gastrin in insulinhaltigen Extrakten enthalten (wss. saures Filtrat nach Fällung durch Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$). — Im Gegensatz zur starken Giftigkeit von Rinderpankreasextrakt für Ratten ist der Extrakt aus Schweinemagen nicht giftig. (Amer. Journ. Physiol. **67**. 445—50. Chicago.)

MÜLLER.

A. C. Ivy und H. A. Oberhelman, *Das Vorkommen von Gastrin in postmortal untersuchter menschlicher Pylorus und Duodenalschleimhaut*. Nach KEETON u. KOCH

(Amer. Journ. Physiol. 37. 486) hergestellte Extrakte enthalten etwa ebenso viel „Gastrin“, das am Pawlowschen Blindsackmagen Sekretion erzeugt, wie die Schleimhaut vom Schwein. Man muß nur n., einwandfreie Objekte zur Extraktion verwenden. (Amer. Journ. Physiol. 67. 451—53. Chicago.) MÜLLER.

M. Vincent, E. Peyre und C. Sannié, *Veränderungen der Reaktion des Blutes infolge intravenöser Injektionen von Elektro-Kolloiden in schwachen Dosen*. Nach Injektion einer sehr kleinen Menge Pepton (0,05 g pro kg) beim Kaninchen wurde eine Erhöhung von p_H des Blutes von 0,13 nach 1 Stde. ohne merkbare klin. Symptome beobachtet. Nach kleinen Mengen *Elektrargol* (I) u. *Elektroselen* (II) bei Menschen u. Kaninchen, wobei zumeist keine Shockerscheinungen auftraten, wurde zu verschiedenen Zeiten die $[H^+]$ elektrometr. bestimmt. Nach I wurde keine Änderung oder Erniedrigung von p_H festgestellt, nach II fast stets Erhöhung. II macht öfter Shockerscheinungen als I. Mit Erhöhung von p_H ging stets Hyperpnoe, also Entweichen von CO_2 aus dem Blute, einher. Die Erniedrigung der Alkalireserve scheint das einzige konstante Ereignis beim Shock zu sein. (C. r. soc. de biologie 91. 662—64. Paris, Lab. CLIN; Hosp. PAUL BROUSSE.) SP.

A. Damboviceanu, *Über einige physikochemische Eigenschaften des Blutes von Anodonte (Anodonta cyanea)*. Die Unterss. erfolgten in der Winterperiode; die Tiere enthielten sämtlich Embryonen in der Glochidienphase. Das Blut war farblos (auch bei Stehen an Luft), opalescent, aber durch Absetzen der Zellelemente sich schnell klärend, weder freiwillig, noch durch Hitze, Säuren oder A. gerinnend. Bei 58° leicht getrübt, stärker bei 80—90°, dann teilweiser Nd. von Albuminen. Mit 3 Vol. absol. A. reichlicher Nd. Optimum der Albuminfällung bei $p_H = 4,3—4,5$. Ursprüngliche Rk. $p_H = 7,85$, Refraktionsindex = 1,333 352, $\Delta = 0,110^\circ$, Trockensubstanz 0,236%, Asche 0,127%. Das Plasma enthält sehr wenig durch $\frac{1}{4}$ -Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ fällbares Eiweiß, etwas mehr durch $\frac{1}{2}$ -Sättigung fällbare Globuline, Spuren von wahren Albumin, außerdem einen mucinartigen Eiweißkörper, kein Cholesterin, Spuren Lecithin. In der Asche wurden bisher Fe, K, Na, Ca, Cl, PO_4 , CO_3 , SO_4 nachgewiesen. Katalase wesentlich nur an den Zellelementen, ebenso oxydierende Fermente, Lipase im Gesamtblut, proteolyt. Fermente nicht nachweisbar. (C. r. soc. de biologie 91. 739—41. Bukarest, Lab. f. exp. Med.) Sr.

J. K. Parnas und J. Heller, *Untersuchungen über das Ammoniak des Blutes*. Die Bestst. wurden mit dem App. von PARNAS u. WAGNER (Biochem. Ztschr. 125. 253; C. 1922. II. 846) unter Dest. mit W.-Dampf, Auffangen des durch einen Ag-Kühler verdichteten W. in 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. HCl u. Neblerisieren ausgeführt. Es wurden gefunden bei erwachsenen männlichen Kaninchen in gutem Ernährungszustande 0,025—0,05 mg NH_3 in 100 g Blut, im Hunger 0,1—0,15 mg, bei 2 Monate alten 0,08—0,15 mg, bei trächtigen Weibchen unter Ernährung $>0,2$ mg u. im Hunger bis 0,4 mg. Es dürfte aber nicht die ganze NH_3 -Menge präformiert sein, denn beim Stehen des Blutes steigt der Gehalt schnell an, bis 1,5 u. 2 mg in einigen Stdn. Diese B. findet hauptsächlich in den roten Blutkörperchen statt, ebenso in O_2 - wie in N_2 -Atmosphäre, abhängig von der Temp. (Temp.-Koeffizient zwischen 0 u. 20° 1,4, zwischen 20 u. 40° 1,8). (C. r. soc. de biologie 91. 706—7. Lwow, Fac. de méd.) SPIEGEL.

Karen Marie Hansen, *Untersuchungen über Blutzucker beim Menschen*. VI. *Über die Zunahme des optimalen Blutzuckergehaltes und das Ansteigen der Eingrammzunahme im Verlaufe des Diabetes*. (Vgl. Acta med. scandinav. Suppl. 4. 1; C. 1924. I. 2164.) Optimaler Blutzuckergehalt (I) ist derjenige, bei dem am raschesten zugeführter Zucker aus dem Blute verschwindet, Eingrammzunahme (II) die maximale Steigerung pro 1 g zugeführten Zuckers. Der Wert von I überschreitet bei Normalen nie 0,18%, nimmt beim Diabetiker mit der Schwere der Erkrankung zu. II kann der nach Zufuhr von Zucker produzierten Insulinmenge

umgekehrt proportional gesetzt werden. (Acta med. scandinav. 58. 585—93. 1923. Kopenhagen, Rigshosp.; Ber. ges. Physiol. 26. 369. 1924. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

A. M. Hemmingsen, *Blutzuckerregulation beim Krebs*. (Vgl. S. 197.) Die Kiemen des Krebses lassen Traubenzucker nicht durch. — In vitro findet im Krebsblut keine Glykolyse statt. — Der injizierte Zucker wird zum größten Teil deponiert. Die Blutzuckerkurve entspricht dabei etwa der bei menschlicher Hyperglykämie. Wenn genügend Zucker verfügbar ist, bleibt das Blutzuckerniveau konstant. (Skand. Arch. f. Physiol. 46. 51—55. Kopenhagen.) MÜLLER.

Banu, Negresco und Heresco, *Das Cholesterin bei normalen Säuglingen*. In den ersten 3 Lebensmonaten schwankt der Cholesteringehalt des Blutes von n. Kindern, colorimetr. nach GRIGAUT bestimmt, um 0,50%₀₀ herum, etwas höher bei Brust-, etwas niedriger bei Flaschenkindern (Mittel 0,54 bezw. 0,467%₀₀). Mit dem Alter nimmt es zu, von 0,47 in den ersten 2 Wochen auf 0,50 zwischen 1 u. 3 Monaten u. 0,55 mit 8—10 Monaten. (C. r. soc. de biologie 91. 730—32. Bukarest, Findlingsasyl.) SPIEGEL.

Danysz-Michel und St. Laskownicki, *Veränderungen des Cholesteringehaltes im Blut unter der Einwirkung bestimmter Antiseptica und bestimmter Vaccinen*. *Lugolsche Lsg.*, die LASKOWNICKI (Polska Gazeta Lekarska 1922. Nr. 41. 1923. Nr. 16) von günstigem Einfluß auf das Allgemeinbefinden von Kranken mit k. Abszessen gefunden hatte, erhöhte, subcutan bei Kaninchen injiziert, den Cholesteringehalt des Blutes stark, *Jodwasser* bedeutend weniger, *Terpentinöl* intramuskulär beträchtlich, hier nimmt der Gehalt mit dem Verschwinden des cutanen Abszesses wieder ab. Nach Impfung mit abgetöteten *Paratyphus-B-Bacillen* zeigte sich das Ansteigen der Agglutination parallel einem solchen des Cholesteringehaltes. (C. r. soc. de biologie 91. 632—34. Paris.) SPIEGEL.

Alfred Leimdörfer, *Über einen neuen basischen krystallisierbaren Blutbestandteil*. I. (Vgl. LEIMDÖRFER u. CHARNAS, Wien. klin. Wchschr. 36. 393; C. 1923. IV. 189.) Im Blute sind die roten Blutkörperchen u. niemals das Plasma Träger der die Diazork. gebenden Substanz. Der durch Kochen mit verd. Eg. entweißte Blutkörperchenbrei vom Menschen u. von Säugetieren wurde stark essigsauer gemacht, eingedampft, der Rückstand mit A. extrahiert. Auch diese gelbbraune, schwach alkal. Lsg. war stark diazopositiv, der Rückstand von der Extraktion nur in Spuren. Ä. führt nicht zu positivem Ergebnis; hier war der Extraktionsrückstand stark diazopositiv. Ätherzusatz zum Alkoholextrakt erzeugt einen weißen, flockigen Nd., der in W. gel. stark diazopositiv reagierte. Die alkoh. Lsg. gibt mit h.-gesätt. Hg-Acetatlg. Trübung bis Nd., ähnlich mit alkoh. oder wss. HgCl₂-Lsg.; Nadeln mit h.-gesätt., alkoh. CdCl₂-Lsg., stark diazopositiv mit typ. rotviolettlem Nd. Die Substanz ist nicht mit Histidin oder den Oxyproteinsäuren des Blutes, mit Tyrosin, Oxyphenolen oder Blutzucker ident. Zers. bei 200°; ll. in W., unl. in A., Bzl., Chlf. Ndd. auch mit Phosphorwolframsäure, AuCl₃, PtCl₃ in alkoh. Lsg. Die Elementaranalysen sind nicht einheitlich; etwa 1 N:3,5 C:7—9 H. Auch Fe ist in den Präparaten vorhanden, S u. P nicht. (Biochem. Ztschr. 149. 513—24. Wien, Univ.) WOLFF.

E. J. Bigwood, *Die Calciumionenkonzentration des Blutplasmas*. Kurzes Ref. nach C. r. soc. de biologie vgl. C. 1924. I. 356. Nachzutragen ist: Die Dialyse des defibrinierten Gesamtblutes liefert keinen Maßstab für den Gehalt des Blutes in vivo an ionisiertem Ca. Vf. berechnet diese Konz. auf Grund von Bestst. der [H] u. des Gehaltes an Dicarbonat (auf Grund der CO₂-Spannung) im Blute im Augenblick der Entnahme u. findet sie in der Norm zwischen 22 u. 28 (Mittel 25) mg für 1 Liter Plasma. (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 118—41. Brüssel, Univ.) Sp.

Rich. Ege, *Untersuchungen über die Durchdringungsfähigkeit der Anionen bei Berührung mit der Membran der roten Körperchen*. Durch das Schwellen bezw.

die Hämolyse der Blutkörperchen wurde unter Verwendung der NH_4 -Salze die Durchgangsgeschwindigkeit von Anionen bestimmt. Sie ist im Verhältnis zu der des *Glutarsäureions* = 1 für die Ionen von *Bernsteinsäure* 7, *Malonsäure* 61, *Oxalsäure* 500, *Äpfelsäure* 11, *Ameisensäure* 330, *Essigsäure* 1750, *Propionsäure* 28000, *Buttersäure* 28000, *Capronsäure* 28000, *Benzoessäure* 56000, *Phthalsäure* 22, *Hippursäure* 16, *Phenyllessigsäure* 28000, *Glykokoll* 26, *Glykolsäure* 110, *Monochloressigsäure* 200, *Milchsäure* 53, α -*Aminopropionsäure* 33, *Glycerinsäure* 110. Die absol. Geschwindigkeit berechnet sich für Propionsäure bei 0° zu ca. 10^{-5} (für Glucose 10^{-8}). (C. r. soc. de biologie 91. 779—81. Kopenhagen, Univ.) SPIEGEL.

J. Forssman, *Einfluß des Formols auf die Bordet-Wassermannsche Substanz und auf die Antikörper*. (C. r. soc. de biologie 91. 471—73. — C. 1924. II. 853.) Sp.

James Mc Intosh und A. Neave Kingsbury, *Über die sogenannte chemische Reizung für die Antikörperbildung*. Durch intravenöse Behandlung mit Salvarsan konnten Vf. bei Immunisierung von Kaninchen mit Hammelblutkörperchen den hämolyt. Titer des Serums nicht beträchtlich steigern, durch unspezif. Stoffe, wie das von MADSEN besonders empfohlene BeCl_2 , gar nicht. (Brit. Journ. of exp. pathol. 5. 18—22. London, Middlesex Hosp.; Ber. ges. Physiol. 26. 310. Ref. SCHNITZER.) SPIEGEL.

Eugene L. Opie, *Entzündungsreaktion des immunen Tieres auf Antigen (Arthus' Phänomen) und ihre Beziehung zu Antikörpern*. — *Unempfindlichkeit gegen die örtliche Wirkung von Antigen (Arthus' Phänomen)*. Die Erscheinungen beim Arthus'schen Phänomen bestehen darin, daß ein durch komplexe Eiweißmischungen (Pferdeserum, Eiereiweiß) immunisiertes Tier bei Anwendung einer massiven Dosis des Antigens die Präcipitine seines Blutserums nicht verliert u. durch das Zusammentreffen von Antigen u. Antikörpern eine Entzündungsrk. (lokale Anaphylaxie) zeigt. Diese Rk. steht in enger Beziehung zu der Fähigkeit der einzelnen Tierart zur B. von Präcipitin, tritt auch beim passiv immunisierten Tiere auf, u. ihre Intensität läuft im allgemeinen dem Präcipitingehalt des Serums parallel. Wird ein relativ reines Protein, *krystallin. Eieralbumin*, als Antigen benutzt, so bewirkt die Beibringung einer massiven Dosis beim immunisierten Tier völliges Verschwinden der Präcipitine u. völlige Unempfindlichkeit der Gewebe. (Journ. of immunol. 9. 231—45. 247—53. St. Louis [Missouri], Univ. of Pennsylvania u. WASHINGTON-UNIV.) SPIEGEL.

H. Gideon Wells, *Die chemische Grundlage der immunologischen Spezifität*. An Hand der Literatur zeigt Vf., daß immunolog. Differenzen bei Bakterien, Pflanzen, Blut u. Gewebe verschiedener Tierarten, sobald isolierte Eiweißkörper untersucht werden konnten, stets mit chem. Verschiedenheiten dieser einhergehen, daß andererseits zwischen immunolog. ident. Eiweißkörpern auch chem. keine Unterschiede festgestellt werden konnten. Biolog. Spezifität hängt offenbar von chem. Individualität ab, u. biolog. Verwandtschaft ist mit Ggw. chem. ähnlicher Proteine verknüpft. Die Antigeneigenschaft eines Proteins hängt zwar von der gesamten Struktur des großen Kolloidmol. ab, ihre Spezifität scheint aber in gewissen Radikalen desselben ihren Sitz zu haben. Dadurch, daß mehrere solcher akt. Radikale zugegen sind, kann ein einzelnes Protein mehr als eine spezif. immunolog. Rk. haben. Gruppenrkk. komplexer Antigene von biolog. verwandten Arten können entweder durch gleichzeitige Ggw. von spezif. u. gemeinsamen Proteinen oder durch Ggw. allgemein u. spezif. wirksamer Radikale in verschiedenen Proteinen bedingt sein. Die künstliche Änderung der Spezifität von Eiweiß durch Einführung verschiedener Radikale wird besprochen. Daß auch rein physikal. Änderungen des Eiweißes Änderung der Spezifität bedingen können, hält Vf. nicht für erwiesen. (Journ. of immunol. 9. 291—307.) SPIEGEL.

James D. Trask jr. und Francis G. Blake, *Beobachtungen über die Anwesenheit einer toxischen Substanz im Blut und Harn von Scharlachfieberkranken*. Sera von an Scharlachfieber schwer Kranken enthielten einen Stoff, der bei scharlachfreien Personen, deren Serum den Scharlachausschlag nicht zu bleichen vermochte, subcutan eine Rk., rotes örtliches Erythem von 20—70 mm Durchmesser u. 1—4 Tagen Dauer, in schwereren Fällen verhärtet u. von Pigmentierung u. Schuppung gefolgt, hervorrief. Bei Personen, deren Serum den Ausschlag bleichte, trat keine Rk. ein, deren Serum vermochte auch im Gegensatze zu n. menschlichem u. Pferdeserum den betreffenden Stoff zu neutralisieren, gleiches war der Fall mit dem Scharlachantistreptokokkenserum von DOCHÉZ. Eine ähnliche tox. Substanz wurde in 2 von 5 Fällen auch im Harn gefunden. — Die Ergebnisse stützen die Ansicht, daß Scharlachfieber eine örtliche Infektion durch einen besonderen Typus des *Streptococcus haemolyticus* ist, der ein absorbierbares Toxin zu bilden vermag. (Journ. Exp. Med. 40. 381—95. 1 Tafel. New Haven, YALE Univ. School of med.; New Haven Hosp.) SPIEGEL.

Alfred Lublin, *Über das gegenseitige Verhältnis der im Harn ausgeschiedenen Aceton- und β -Oxybuttersäuremengen*. (Vgl. S. 517.) Tägliche Unterss. an 24 Personen zeigen, daß von einer Konstanz des Verhältnisses nicht gesprochen werden kann, nicht einmal bei derselben Person. Bestätigt wird, daß die Menge der β -Oxybuttersäure stets die des Acetons übertrifft. Das Verhältnis von diesem zu jener schwankte zwischen 1 : 1,5 u. 1 : 9,6; die niedrigsten Nennerwerte fanden sich an Tagen, an denen nur Spuren von Acetonkörpern ausgeschieden wurden. Es werden die physiol. Gründe angeführt, aus denen eine Konstanz des Verhältnisses gar nicht erwartet werden kann. Eine solche fand sich denn auch nicht im Blute, wo übrigens die β -Oxybuttersäure weniger als im Harn überwiegt. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 145. 15—21. Breslau, Med. Klin.) SPIEGEL.

L. C. Mailhard, *Über die spontane Krystallisation der Harnsäure in gewissen Urinen*. Bei Unters. der Harnе von 10 kräftigen jungen Männern unter gleichen Ernährungs- u. Arbeitsbedingungen fand Vf. bei 2 Personen feinen Bodensatz von Harnsäurekrystallen. Die betreffenden Harnе unterschieden sich von den anderen durch höheren Gehalt an (NH_3 - + Aminosäure-) N (Formoltitration) u. höhere Acidität (Phenolphthalein). Vf. meint daher, daß das organ. Radikal, an das nach DUCUNG (1892) u. RANGIER (Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 1923. 104) die Harnsäure im Harn zu einer l. Verb. gekuppelt sein soll, eine Aminosäure sei. (Bull. Soc. Chim. Biol. 5. 930—34. 1923; Ber. ges. Physiol. 26. 380. 1924. Ref. STRAUSS.) SP.

J. Lisle Williams und J. A. Bargan, *Der Harnsäuregehalt der Amniosflüssigkeit beim Menschen*. Der Gehalt wurde in 11 n. Fällen zu 1,93—6,71, im Mittel 4,51 mg Harnsäure in 100 ccm gefunden, in 9 Fällen mit irgendwelchen Anomalien zu 1,94—8,5 mg, im Mittel 3,81 mg, anscheinend gegen Ende der Schwangerschaft ansteigend, ohne deutliche Beziehung zu patholog. Vorgängen, wenn auch bei Toxämien u. Eklampsie die Werte durchschnittlich etwas niedriger waren. Alter, Rasse, Zahl der Geburten zeigten keinen Einfluß auf die Werte, die höher waren als gleichzeitige Werte im Blute. — Kreatinin wurde im Mittel 2,5 mg in 100 ccm gefunden, einmal 6,6 mg, die übrigen Bestandteile in der Konz., die nach der Theorie zu erwarten ist, daß Amniosfl. in der letzten Zeit der Schwangerschaft teilweise aus fötalem Harn besteht. (Amer. Journ. of obstetr. and gynecol. 7. 406—9. Chicago, St. Lukes Hosp.; Ber. ges. Physiol. 26. 392—93. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

W. Mestrezat, *Einführung in das chemische Studium der Organreaktionen. Semiologie der Rückenmarksflüssigkeit bei den Infektionen des Subarachnoidalraumes*. Vf. stellt das Ergebnis von Unterss. bzgl. Aussehen, Gehalt an Fibrinogen, Chloriden, Zucker, Asche, Harnstoff, Eiweiß des Liquors bei den verschiedenen Infektionen zusammen u. gelangt zu dem Schlusse, daß durch rein chem. Unters. die

Diagnose von tuberkulöser, akuter u. chron. nicht tuberkulöser Meningitis, Myelitis, Encephalitis u. einfacher Kongestion der Meningen oder der Zentren gestellt werden kann. Im Anhang werden die benutzten Methoden zur Best. der einzelnen Bestandteile gegeben. (Ann. Inst. Pasteur 38. 719—58.) SPIEGEL.

V. H. Mottram, *Der Umsatz von Lebertran bei Diabetikern*. Der nach Ansicht einiger Forscher vorhandene Vorzug ungesätt. Fette, keine Ketonurie oder Acetonurie zu geben, wurde nachgeprüft, indem in einer bestimmten Diät bei Diabetikern die Butter durch Lebertran ersetzt wurde. Die Best. der Acetonkörper vor u. nach diesem Ersatz gab keinen Anhalt, daß der Umsatz des Lebertrans anders als derjenige von Butter vor sich gehe. Vorteile gewisser ungesätt. Fette liegen wohl in ihrem hohen Calorien- u. Vitamingehalt, nicht aber in antiketogener Wrkg. (Lancet 206. 593—94. London, Kings Coll. f. women; Ber. ges. Physiol. 26. 359. Ref. STRAUSS.) SPIEGEL.

W. Cramer, *Ein Vortrag über Vitamine und das Grenzgebiet zwischen Gesundheit und Krankheit*. (Lancet 206. 633—40; Ber. ges. Physiol. 26. 268—69. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Samuel Reed Damon, *Säurefeste Bakterien als eine Quelle von Vitamin B*. Das Wachstum von Vitamin B-frei ernährten Ratten wird sowohl durch Kulturen des Thimotebacillus (Journ. Biol. Chem. 56. 895; C. 1923. III. 1237) als auch durch solche des Smegma- u. des Mochlerschen Bacillus gefördert. Diese Bakterien dürften dem Vitamin B analoge Stoffe bilden. (Journ. of pathol. and bacteriol. 27. 163—69. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 395. Ref. ARON.) SPIEGEL.

G. Katsch und Heinz Kalk, *Statik und Kinetik des Magenmechanismus. Methodisches*. Genaue Best. der p_H -Werte ist klin. nicht notwendig, es genügt Gruppierung um das Pepsinoptimum (1,7) unter Bezeichnung als optimale, cis- u. transoptimale $[H^+]$, wofür grobe Schätzung der $[H^+]$ im Mageninhalt ausreicht, die mit Hilfe entsprechender Indicatorpapiere bestimmt wird. Auf Titration der gesamten (potentiellen) Acidität kann nicht verzichtet werden, da diese Zahl bei Verwendung des Alkoholprobetrunks etwas über vom Magen geleistete „molekulare Sekretionsgröße“ aussagt. — Einführung der Verweilsonde, mittels deren von 10 zu 10 Min. ca. 10 ccm Mageninhalt entnommen werden, ermöglicht fortlaufende Best. der im Magen herrschenden Aciditätsverhältnisse u. damit kinet. Betrachtung des Sekretionsvorganges. Über die so gewonnenen Aciditätskurven von > 300 Fällen, ihre Benutzung u. patholog. Bedeutung folgen eingehendere Ausführungen. (Arch. f. Verdauungskrankh. 32. 201—18. Frankfurt a. M., Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 364. Ref. KALK.) SPIEGEL.

H. Beumer und Anna Soechnik, *Über organische Acidose bei anorganischer Acidose und Alkalose*. Die B. von Aceton im Hunger wird durch Zufuhr von $NaHCO_3$ u. Na_2HPO_4 gefördert, durch die von NH_4Cl gehemmt. Vff. führen dies auf die verschiedene Beeinflussung der Lebertätigkeit (Mobilisierung von Glykogen) durch diese Salze zurück. (Ztschr. f. Kinderheilk. 37. 236—41. Königsberg, Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 271. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

Ernst Enzinger, *Über die Wirkungsweise des Neucesols auf den Wasser- und Kochsalzwechsel, zugleich ein Beitrag zur Frage des Diabetes insipidus*. Neucesol (vgl. LOEWY u. WOLFFENSTEIN, Therapie d. Gegenwart 61. 287; C. 1921. I. 261) zeigte im allgemeinen keine wesentliche Beeinflussung des Wasserhaushaltes. Die von anderer Seite bei Diabetes beobachtete Verminderung dürfte sekundäre Wrkg. infolge Herabsetzung des Durstgefühles sein. Der NaCl-Stoffwechsel wird dagegen im Sinne einer Retention beeinflußt, der nach Aussetzen des Mittels eine Ausschwemmung folgt. Als Sitz der Wrkg. sind wahrscheinlich die vegetativen Zentren im Zwischenhirn anzusprechen; die zentrale Wirkungsweise muß auch für

die durststillende Wrkg. des Neucesols angenommen werden, wahrscheinlich auch für die Steigerung der Speichelabsonderung. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **145**. 1—14. Augsburg, Städt. Krankenh.) SPIEGEL.

A. Dietrich und **J. Kleeberg**, *Die Störungen des cellulären Fettstoffwechsels*. Fortschrittsbericht für die Zeit seit 1909. (Ergebn. d. Physiol. **20**. Abt. 2. 913—87; Ber. ges. Physiol. **26**. 360—61. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

J. Berberich und **Rud. Jaffé**, *Der Lipoidstoffwechsel der Ovarien mit besonderer Berücksichtigung des Menstruationscyclus nebst Untersuchungen an Nebennieren und Mamma*. Im corpus luteum menstruationis finden sich stets große Mengen von *Lipoiden* (Cholesterin-Fettsäuregemische u. Cholesterinester), am meisten ca. 3—4 Wochen nach der Ovulation, Fettsäuren u. Seifen nur bei Atresie. Akute Krankheiten haben keinen Einfluß, bei chron. Amenorrhoe können alle Lipoide aus dem Ovarium schwinden. Zwischen Nebennieren u. Ovarium besteht bzgl. Lipoidspeicherung kein Abhängigkeitsverhältnis. (Ztschr. f. Konstitutionslehre **10**. 1—27. Frankfurt a. M., Univ.; Ber. ges. Physiol. **26**. 391. Ref. POOS.) SPIEGEL.

Masao Yamauchi, *Untersuchungen über den Follikelapparat der Ovarien bei Mensch und Rind, mit besonderer Berücksichtigung der in ihm auftretenden Lipoide*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Primordialfollikel ist nur selten Fett, in jungen reifenden Follikeln finden sich regelmäßig Glycerinester, Cholesterinester, Cholesterinfettsäuregemische, in Follikeln erwachsener Frauen die gleichen Lipoide wie im kindlichen Ovarium, aber erst in späteren Stadien der Reife, in Ovarien schwangerer Frauen wenig Lipoide, im späteren Stadium noch verringert. Bei chron. zehrenden Krankheiten Abnahme des Lipoidgehaltes bis zum völligen Verschwinden. — Bei Kälbern u. Kühen grundsätzlich gleiche Befunde wie beim Menschen. (Ztschr. f. Konstitutionslehre **10**. 28—66. Frankfurt u. M., Univ.; Ber. ges. Physiol. **26**. 391—92. Ref. POOS.) SPIEGEL.

Kurt Sorg, *Lipoiduntersuchungen am Rinderhoden*. (Vgl. vorst. Ref.) Lipoidhaltige Zwischenzellen finden sich schon bei sehr jungen Kälbern, Lipoide in den Epithelien der Samenkanälchen erst mit Eintritt der Geschlechtsreife. Die Lipoide von Zwischen- u. Samenzellen sind gleich bei Kalb u. Stier, ausschließlich Phosphatide u. Cerebroside. (Ztschr. f. Konstitutionslehre **10**. 67—78. Frankfurt a. M., Univ.; Ber. ges. Physiol. **26**. 392. Ref. POOS.) SPIEGEL.

Leo Lang, *Der Brunsteyklus des Rindes nach Untersuchungen am Ovarium unter besonderer Berücksichtigung der dabei auftretenden Lipoide*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Corpus luteum des Rindes finden sich regelmäßig Glycerinester, Phosphatide u. Cerebroside. Der Lipoidstoffwechsel überwiegt hier an Bedeutung denjenigen der Follikel wesentlich. (Ztschr. f. Konstitutionslehre **10**. 79—98. Frankfurt a. M., Univ.; Ber. ges. Physiol. **26**. 392. Ref. POOS.) SPIEGEL.

A. Lotz und **Rudolf Jaffé**, *Die Hoden bei Allgemeinerkrankungen (mit besonderer Rücksicht der Lipoidbefunde und der Zusammenhänge mit den Nebennieren)*. (Vgl. vorst. Ref.). In höherem Alter wird sowohl durch akute wie durch chron. Krankheiten die Spermio-genese erheblich mehr geschädigt als bei Jugendlichen, wo Vermehrung der Zwischenzellen die häufigere Folge ist. Intratubulär überwiegen im Hoden in der Regel Phosphatide u. Cerebroside, in den Zwischenzellen Cholesterinester u. Cholesteringemische. Zwischen Nebennieren u. Hoden besteht kein konstantes Gewichtsverhältnis. (Ztschr. f. Konstitutionslehre **10**. 99—110. Frankfurt a. M., Univ.; Ber. ges. Physiol. **26**. 392. Ref. POOS.) SPIEGEL.

Ernst Oppermann und **Rudolf Jaffé**, *Lipoiduntersuchungen im kindlichen Hoden*. (Vgl. vorst. Ref.) Schon in den jüngsten Fällen (Frühgeburten) fanden sich Lipoide in den Zwischenzellen, in den Samenzellen dagegen erst mit beginnender Pubertät, wenn Spermatozoen u. Spermatozyten schon entwickelt waren. (Ztschr.

f. Konstitutionslehre 10. 111—20. Frankfurt a. M., Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 392. Ref. POOS.) SPIEGEL.

Sigwald Bommer, *Neutralsalzreaktionen an der Haut*. Wie in anderen pharmakolog. Rkk., lassen die verschiedenen Kationen auch in ihrer Wrkg. auf die Haut spezif. Wrkgg. erkennen. Die „funktionellen Dermorkk.“ zeigen nach intracutaner Einspritzung von Salzen des Na, K, Ca u. Mg bei Gleichheit des Anions in Art u. Verlauf der Rk. charakterist. Unterschiede. Unter den Kombinationen zeigten namentlich die von Ca u. Mg einen Antagonismus, der bis zu völliger Aufhebung der spezif. Wrkgg. gehen kann. (Klin. Wchschr. 3. 1758—60. Heidelberg, Univ.) SPIEGEL.

J. B. S. Haldane, *Experimentelle und therapeutische Änderungen der Alkalinität in menschlichen Gewebe*. (Vgl. HALDANE, WIGGLESWORTH u. WOODROW, Proc. Royal Soc. London Serie B. 96. 15; C. 1924. I. 2173.) Änderung der Alkalinität läßt sich am besten einerseits durch NaHCO_3 , andererseits durch NH_4Cl u. CaCl_2 erreichen. NaHCO_3 erhöht die Alkalireserve unter nur geringer Verschiebung der wahren Blutacidität, wirkt in großen Dosen hydrops erzeugend u. setzt den Ca-Gehalt des Serums herab, wobei B. u. Ausscheidung von Aceton zunimmt. NH_4Cl u. CaCl_2 erniedrigen die Alkalireserve u. erhöhen die wahre Blutacidität, wirken stark diuret. u. erhöhen vorübergehend den Ca-Gehalt im Serum. (Lancet 206. 537—38; Ber. ges. Physiol. 26. 271. Ref. GRÖRGY.) SPIEGEL.

Armbruster, *Physikalische und chemische Nierenstudien*. Theoret. Spekulationen von teleolog. Standpunkte. (Ztschr. f. Urol. 18. 212—21; Ber. ges. Physiol. 26. 380—81. Ref. HEYMANN.) SPIEGEL.

Joseph M. Looney, *Die Beziehung zwischen vermehrter Muskelspannung und Kreatin*. Bei Katatonikern war die Ausscheidung des Nichteiweiß-N im Stupor in mg 33 im Durchschnitt, vom Kreatin 11 mg = 4,2 mg N gegenüber dem Befund bei Katatonikern im schlaffen Zustand von 31; 6,3 = 2,4 mg. Dabei waren Harnstoff, Harnsäure, Kreatinin fast unverändert. (Amer. Journ. Physiol. 69. 638—44. Maryland.) MÜLLER.

G. Mouriquand, Paul Michel und M. Milhaud, *Über eine langsame Gewöhnung des Organismus des Meerschweinchens an Injektionen mit schwefelhaltigem Wasser*. Die Schädigung durch das W. von CHALLES (vgl. S. 1222) ist nur vorübergehend. Allmählich tritt eine Art Gewöhnung ein, so daß trotz fortgesetzter Einspritzungen die Krankheitserscheinungen ablassen u. schließlich ganz geheilt werden. Sie treten dann in der Folge auch nicht wieder auf, als ob der Organismus gegen die schädliche Wrkg. des S-haltigen W. refraktär geworden wäre. Diese Gewöhnung zeigt sich sehr deutlich bei ausgeglichener Kost, in gewissem Maße aber auch bei solcher, die frei von Vitamin C ist. (C. r. soc. de biologie 91. 675—76. Lyon, Fac. de méd.) SPIEGEL.

M. Piéry, S. Bonnamour, M. Milhaud und Guiguonet, *Giftigkeit des kolloidalen Schwefels und des Wassers von Challes in intravenösen Injektionen beim Kaninchen*. (Vgl. vorst. Ref.) Das benutzte Präparat von kolloidalem S enthielt 0,2 eg in 15 ccm, suspendiert in Glucoselsg. (500 g in 1 l). Bei intravenöser Injektion innerhalb ca. 1 Min. liegt die tödliche Dosis über 0,009 mg S pro kg, sicher bei 0,010 mg (selbst innerhalb 2 Min.), Gaben bis 0,006 mg sind selbst bei Wiederholung nicht tödlich u. kaum schädlich. Vom W. von Challes wurden von Tieren im Gewicht von 2280—2750 g 5 ccm in ca. 40 Sek. vertragen, während dieselbe Menge, in 20—30 Sek. injiziert, den Tod herbeiführte. Cumulative Effekte wurden nicht beobachtet, aber auch keine Gewöhnung. (C. r. soc. de biologie 91. 677 bis 679.) SPIEGEL.

M. Piéry, S. Bonnamour, M. Milhaud und Guiguonet, *Über die Entwicklung von Schwefelwasserstoff durch die Respirationswege nach intravenösen Injektionen von*

kolloidalem Schwefel und Wasser von Challes beim Kaninchen. (Vgl. vorst. Ref.) Die Ggw. von H₂S in den Ausatmungsgasen nach Injektion von kolloidalem S (vgl. SABBATANI, Biochem. Ztschr. 59. 378; C. 1914. I. 2062) wird bei tox. Dosen zumeist schon einmal am Schluß u. selbst im Verlaufe der Injektion beobachtet (hauptsächlich durch den Geruch), ist dann aber nur von kurzer Dauer. Nach einiger Zeit findet eine viel intensivere, mehrere Min. anhaltende Entw. statt in der Zeit, wo auch die tox., zum Tode führenden Symptome auftreten. Bei nichttox. Dosen tritt im allgemeinen nur einmalige Entw. auf, ausnahmsweise am Schluß der Injektion, meist 2—3 Min. u. länger danach. Sie kann hier aber auch ganz fehlen. Nach Challeswasser tritt sie hingegen stets, auch nach kleinsten Gaben ein, nur einmal, fast unmittelbar nach Beginn der Injektion u. sich noch nach deren Beendigung fortsetzend. (C. r. soc. de biologie 91. 679—81.) SPIEGEL.

M. Piéry, S. Bonnamour, M. Milhaud und Guigouet, *Physiologische und pharmakodynamische Wirkung des kolloidalen Schwefels und des Wassers von Challes bei intravenösen Injektionen toxischer Dosen beim Kaninchen.* (Vgl. vorst. Ref.) Messungen des Druckes in der Carotis. Nach kolloidalem S bei Gaben von 0,01 mg pro kg nach wechselnder Zeit leichte u. vorübergehende Erhöhung. Gleichzeitig wird die Atmung stärker u. geräuschvoll. Dann treten allgemeine Krämpfe, anfangs klon., dann ton., auf unter plötzlicher starker Senkung des arteriellen Druckes. Man sieht zuweilen noch 2—3 Atembewegungen, ein kurzdauerndes Ansteigen des Blutdrucks, schließlich hört die Atmung auf, während das Herz noch bis zu 10 Min. weiterschlagen kann. Challeswasser wirkt in tox. Dosen intravenös unter im ganzen gleichen Erscheinungen. Doch macht sich eine Änderung des Atmungsrhythmus schon während der Injektion geltend u. fehlt die beim kolloidalen S fast stets beobachtete Latenzperiode. (C. r. soc. de biologie 91. 681—82. Lyon, Fac. de méd.) SP.

Kurt Engel, *Pharmakologische Grundlagen der Phosphortherapie.* Sammelreferat u. Ausblicke. (Klin. Wchschr. 3. 1771—75. Greifswald, Univ.) SPIEGEL.

David Looser und A. Lincoln Konwiser, *Vorläufige Mitteilung über die Verschiedenheit der pharmakologischen Wirkung von Kalium- und Natriumsalzen bei intravenöser Applikation.* Verss. mit KJ, NaJ, KHCO₃, NaHCO₃ u. KNO₃ zeigten die K-Salze intravenös stets giftiger als die Na-Salze. Blutdrucksenkungen durch KJ sind mehr der K- als der J-Komponente zuzuschreiben. Will man die besondere J-Wrkg. erzielen, die vielleicht auf Ausschaltung des erregenden Effektes von N-Verbb. zurückzuführen ist, so ist für die intravenöse Anwendung NaJ zu bevorzugen. (Journ. of laborat. and clin. med. 9. 385—89. New York, Intraven. lab.; Ber. ges. Physiol. 26. 315. Ref. E. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

Waro Nakahara, *Wirkung von Fettsäuren auf den Widerstand von Mäusen gegen übertragene Krebs.* Wie Olivenöl (vgl. Journ. Exp. Med. 35. 493; C. 1922. III. 750) vermögen auch Na-Oleat, Ölsäure, Leinölsäure u. Linolensäure die Widerstandsfähigkeit der Mäuse gegen nachfolgende Übertragung von Krebspfropflingen zu steigern, weniger gegen bereits vorhandene. Na-Stearat u. -Palmitat waren in den benutzten Mengen ohne Einfluß. (Journ. Exp. Med. 40. 363—73. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

V. de Moraczewski, *Einfluß des Natriumcitrats und des Natriumrhodanats auf die Wasserausscheidung bei Kaninchen.* Citrat verminderte, Rhodanat vermehrte die Ausscheidung. Die Wrkg. des ersten wird mit der von Zucker- u. Fettkost beim Menschen in Parallele gesetzt, die des zweiten mit derjenigen von eiweißreicher Kost. (C. r. soc. de biologie 91. 702—3. Lwow.) SPIEGEL.

Jaroslav Kříženecký, *Ein Beitrag zur Kenntnis der entwicklungsmechanischen Wirkung des Adrenalins und ihm ähnlicher Stoffe.* (Vgl. KRÍŽENECKÝ u. PODHRADSKÝ, S. 1706.) Adrenalinpräparate von CLIN, RICHTER u. HESSLER wirkten auf Froschlaven wachstumssteigernd, in der Stärke dieser Wrkg. aber individuell sehr

schwankend, ein Präparat von BEČKA hemmend bei gleichzeitiger Steigerung der Körperlängenvariabilität. Eine Wrkg., die mit der des letzten Präparats völlig übereinstimmte, fand sich bei Fütterung mit pulverisierten ausgekeimten Weizenkeimlingen oder einem aus solchen u. Kornkeimlingen hergestellten Präparat. Auch mit den erstgenannten Präparaten wurde zuweilen Depression des Schwanzwachstums beobachtet. Spezif., die Metamorphose beschleunigende Wrkg. hat Adrenalin nicht. (Arch. f. mkr. Anat. u. Entwicklungsmechan. 101. 558—620; Ber. ges. Physiol. 26. 383. Ref. ROMEIS.) SPIEGEL.

Léon Zbyszewski, *Der Aktionsstrom der Hirnrinde unter dem Einfluß von nach der Methode von Baglioni angewendetem Strychninsulfat*. Das direkt auf die Hirnrinde verbrachte Strychninsulfat erregt die motor. Elemente der Nervenzentren, wodurch in ihnen ein Aktionsstrom erzeugt wird. (C. r. soc. de biologie 91. 708—9. Lwow, Fac. de méd.) SPIEGEL.

Luigi Tocco-Tocco, *Pharmakologische Untersuchungen über das wirksame Prinzip der Süßholzwurzel (Glycyrrhiza glabra L., Glycyrrhiza a typica, Reg. und Herd)*. II. (I. vgl. S. 709.) Die depressive u. lähmende Wrkg. des wirksamen Prinzips besteht auch gegenüber einzelligen Lebewesen, noch bei Verdünnung 1 : 2000. In gleicher Verdünnung wirkt es in ca. 2 Stdn. noch hämolyt., bei 1 : 4000 in 6 Stdn. unvollkommen. — 1%ig. Lsg. verursacht örtlich Conjunctivitis. Es besteht weder cumulative Wrkg. des Giftes noch Gewöhnung an dasselbe. Von per os eingeführter Substanz wird nur sehr wenig innerhalb 1/2 Stde. durch den Harn, die Hauptmenge in 24 Stdn. durch den Kot ausgeschieden; dabei tritt sicher keine Änderung der pharmakolog., wahrscheinlich auch keine der chem. Eigenschaften ein. Abgesehen vom Magendarmkanal reichert sich dann Glycyrrhizin besonders in Leber u. Gallenblase an, nach subcutaner Injektion hauptsächlich in Nieren u. Harn. — Die Reizbarkeit des isolierten Muskels setzt es sehr stark herab. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 28. 445—54. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 317. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

Luigi Tocco-Tocco, *Ist das wirksame Prinzip der Süßholzwurzel eine Substanz aus der Gruppe der Saponine?* (Vgl. vorst. Ref.) Obwohl alle chem., physikal. u. pharmakolog. Eigenschaften des Glycyrrhizins sich mit dem Verh. der Saponine decken, läßt Vf. die Frage seiner Zugehörigkeit zu dieser Gruppe offen. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 28. 455—66. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 317. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

George W. Crile, Amy F. Rowland und S. W. Wallace, *Ein Vergleich der Wirkungen der Injektion von Akaziengummilösung und der Bluttransfusion auf die Oxydationskraft des Gehirns, gemessen an Temperaturveränderungen nach Adrenalininjektion*. Während nach Transfusion von Citratblut die spezif. Adrenalinwrkg. bestehen bleibt, ist sie nach Akaziengummilsg. (nach BAYLISS) nur angedeutet. Diese verringert demnach die Oxydationskraft des Gehirns. (Journ. of laborat. and clin. med. 9. 309—12; Ber. ges. Physiol. 26. 316—17. Ref. EICHHOLZ.) SPIEGEL.

Luigi Tocco-Tocco, *Pharmakologische Untersuchungen über insecticide Substanzen*. I. *Chrysanthemum*. Die wirksame Substanz von Chrysanthemum cinerariaefolium zeigte sich bei direkter Berührung mit dem Pulver für alle Arthropoden giftig für das Zentralnervensystem, wobei die Flugzentren nur langsam u. gering beeinflußt werden. Die Resorption erfolgt schnell, die Ausscheidung langsam. Cumulative Wrkg., keine Gewöhnung. Der lähmenden Wrkg. geht erregende voraus. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 28. 467—82. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 400. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

J. Abelin und N. Scheinfinkel, *Über das Verhalten der wirksamen Schilddrüsenstoffe und des Dijodtyrosins im tierischen Organismus*. (Vgl. ABELIN, Biochem. Ztschr. 138. 169; C. 1923. III. 873.) Auch wenige Stdn. nach der Verfütterung

von Thyreoideasubstanz ließen sich durch Kaulquappenverss. die wirksamen Substanzen in Blut u. Organen nicht nachweisen, ebenso wenig nach intraperitonealer oder intravenöser Einverleibung. Eine Hemmung der Metamorphosewrkg. durch Blutbestandteile kann nach besonderen Verss. als ausgeschlossen gelten. — Nach Verfütterung von *Dijodtyrosin* an Ratten fanden sich dagegen in deren Harn Stoffe, welche die Metamorphose der Kaulquappen in charakterist. Weise beschleunigen, nicht im Blute oder in den Organen. (Klin. Wechschr. 3. 1764—65. Bern, Univ.) SP.

Vilém Laufberger, *Versuche über die Insulinwirkung*. I. Bei Vögeln erzeugt Pankreasextirpation keinen Diabetes. — *Insulin* beschleunigt die B. von CO₂ durch Hefe nicht. — Bei Zieseln erzeugt *Insulin* einen dem Winterschlaf ähnlichen Zustand. — Bei Hunden entspricht die Tiefe des Blutzuckerstandes nach *Insulin* nicht der Schwere der Gefahr, daß Krämpfe eintreten werden. Lange u. tiefe Narkose unterdrückt den Anfall. — Muskelarbeit beschleunigt die Senkung des Blutzuckers nach *Insulininjektion*. — Die B. von Acetonkörpern in der überlebenden Hundeleber hört nach *Insulingabe* auf. Die Aldehyde nehmen nicht zu. Die Leber mit Phlorhizin vergifteter Hunde bildet nach *Insulin* weiter Acetonkörper. — *Insulinkaninchen*, die sich lebhaft bewegen müssen u. nicht lange gehungert haben, bekommen früher Anfälle u. sterben schneller als n. — Während der Wrkg. des *Insulins* verschwindet das Glykogen fast völlig aus dem Körper. Zugleich wird der Zuckeraufbau gehemmt. Bei sonst n. Stoffwechsel werden die fertigen Kohlenhydrate stärker als n. verbraunt ohne gesteigerten Zerfall der Zuckerreserven. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 42. 570—613. Brünn.) MÜLLER.

F. Rosenthal, H. Licht und H. Freund, *Insulin und Wärmeregulation*. Bei Kaninchen wirkt *Insulin* sowohl im Coli- wie Wärmestichfieber, als auf die erhöhte Körpertemp. durch β -Tetrahydronaphthylamin antipyretisch. Dabei ist die Wärmeabgabe nicht nennenswert erhöht. So sind im letzten Fall die Gefäße ganz eng u. die Temp. sinkt tief ab. Es dürfte eine Störung der chem. Wärmeregulation vorliegen, die von der Zuckererschöpfung in den Geweben maßgebend beeinflußt wird. — Die *Insulinvergiftungssymptome* u. die *Wärmeregulationsstörung* werden anscheinend durch das Absinken des Gewebszuckers u. nicht primär durch *Insulin* selbst hervorgerufen. — Die Höhe der Zuckerspannung in den Geweben ist entscheidend bei der chem. Wärmeregulation. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 103. 17—38. Breslau.) MÜLLER.

A. M. Hemmingsen, *Die Wirkung von Insulin beim Frosch und einigen Avertebraten*. Vorläufige Mitt. Nach *Insulininjektion* nimmt beim Frosch der Blutzucker stark ab. — Bei Schmetterlingslarven steigt die Reduktionskraft des Blutes durch *Insulin*. — Bei ihnen u. beim Krebs beeinflußt es das Verschwinden des Zuckers aus dem Blut nach *Injektion* nicht. Krämpfe wurde bei beiden nicht beobachtet. — 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. nach der *Insulininjektion* scheint bei den Larven der respirator. Quotient zu steigen. (Skand. Arch. f. Physiol. 46. 56—63. Kopenhagen.) MÜLLER.

M. Popper, *Wirkung des Insulins auf die Erregbarkeit des Vagus beim Frosch*. Es konnte bei verschiedenartigen Verss. kein diesbezüglicher Einfluß des *Insulins* festgestellt werden. (C. r. soc. de biologie 91. 510—12. Bukarest, III. med. Klin.) SP.

N. F. Fisher, *Versuche, das Leben völlig ihres Pankreas beraubter Hunde unbegrenzt lange durch Insulin zu erhalten*. Wenn man die *Insulingabe* so einrichtet, daß kaum Zucker im Harn verloren geht, kann man Pankreashunde über 8 Monate am Leben erhalten, obwohl sie stark an Gewicht verlieren u. die charakteristische Polyphagie u. Polyurie behalten. — Einige Tiere waren trotz genauer Kontrolle des Blut- u. Harnzuckers nicht zu halten. — Der im Körper bleibende Pankreasstumpf scheint frisches Drüsengewebe zu regenerieren. Nur solche Tiere bleiben lange unter *Insulin* am Leben. Man findet starke Degeneration der Leberzellen u.

Arteriosklerose bei diesen Tieren, die entweder durch Insulin oder andere Prozesse hervorgerufen wird. — Insulin kann nicht allein das ganze Pankreashormon sein. (Amer. Journ. Physiol. 67. 634—43. Chicago.) MÜLLER.

Yukujiro Abe, *Das Verhalten der Adrenalinssekretion bei der Insulinvergiftung*. Durch Prüfung an der Pupille des Auges, dessen oberes Halsganglion einige Tage zuvor entfernt war, wurde während der Insulinhypoglykämie eine verstärkte Absonderung von Adrenalin beim Kaninchen festgestellt. Sie beginnt erst mit Einsetzen der Hypoglykämie, nicht sofort nach Insulincinspritzung. Die Adrenalinausschüttung ist ein Teil der allgemeinen Sympathicuserregung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 103. 73—83. Freiburg.) MÜLLER.

J. Chevalier und A. Cherbuliez, *Chloralose und Parachloralose*. Ihre Wirkung auf das bulbomedulläre Nervensystem. Reine Chloralose hat F. 187°, ist l. in W. bei 15° zu 0,44%, bei 37° zu 0,864%. Sie wirkt, injiziert, stark anästhesierend (nur dem Chloral oder Chlf. vergleichbar) u. ohne die Erregbarkeit des genannten Nervensystems zu steigern. Diese, den Handelsprodd. mehr oder weniger zukommende Wrkg. ist, wie Verss. mit Gemischen der reinen Substanzen zeigen, der Ggw. von Parachloralose zuzuschreiben, die zugleich die anästhesierende Wrkg. herabsetzt. (C. r. soc. de biologie 91. 642—44. Paris, Sorbonne; Fac. de méd.) SPIEGEL.

St. Laskownicki, *Die Heilwirkung der Antiseptica bei mit Streptokokken geimpften Mäusen*. Geprüft wurden 1%ig. AgNO₃-Lsg., Lugolsche Lsg. (1 g J, 2 g KJ in 200 ccm W.), Rivanol in Lsgg. 1:500, 1:1000, 1:5000, Jodwasser (1 ccm 5%ig. Jodtinktur in 100 ccm W.), Na-Nucleinat u. Nucleinsäure (1%ig.). Nur das J-W. hat die Morbidität u. Mortalität der injizierten Mäuse merklich vermindert. Nucleinsäure u. ihr Na-Salz haben die Verallgemeinerung der Infektion begünstigt. (C. r. soc. de biologie 91. 631—32. Paris, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

F. Jacobsohn und Erich Langer, *Experimentelle Untersuchungen über antigonorrhische Silberpräparate*. Nach Verss. an Harnröhren männlicher Leichen zeigten sich die bei histolog. Unters. aufgefundenen Tiefenwrkgg. der gebräuchlichen Ag-Lsgg. in Übereinstimmung mit der von v. NEERGARD aufgestellten Reihenfolge ihres Ionisationsgrades, ebenso die Stärke der oligodynam. Wrkg. Für die kolloidalen Präparate Targesin u. Reargon ließ sich keine Ionisierung nachweisen. Ihre trotzdem gute baktericide Wrkg. wird durch die potenzierte Wrkg. durch komplexe Verb. mit Tannin bzw. dessen Glykosiden erklärt. Nach Tierverss. würden beide Präparate reizlos sein, was aber LANGER u. PEISER in klin. Verss. nur für Targesin bestätigen konnten. (Klin. Wehschr. 3. 1760—62. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenb.) SPIEGEL.

Attilio Busacca, *Experimentelle Untersuchungen über die von Arsenobenzolen erzeugten „nitritoiden Krisen“*. VII. *Der Mechanismus des Arsenobenzol-Chocks*. (VI. vgl. S. 368.) Auf Grund seiner früheren Verss. nimmt Vf. an, daß die Ursache der „nitritoiden Krisen“ in der dilatierenden Wrkg. des Neosalvarsans auf die vom Sympaticus innervierten peripheren Gefäße zu suchen ist, die von einer Aufhebung der Koagulationsfähigkeit des Blutes begleitet wird. Diese Auffassung wird durch Verss. an Meerschweinchen u. Kaninchen experimentell bestätigt. Injiziert man unmittelbar nach dem Neosalvarsan Ä., eines der stärksten vasodilatierenden Agentien, so tritt sofort Chock ein, der in den meisten Fällen mit schnellem Tode des Tieres endet. Vf. hält daher für die Wrkg. des Neosalvarsans die Bezeichnung „Arsenobenzol-Chock“ für richtiger als die in der Überschrift verwendete. (Arch. Farmacologia sperim. 38. 24—31. Rom, Univ.) OHLE.

Edwin Stanton Faust, *Über Pyridin-β-carbonsäurediäthylamid (Coramin) und dessen Verwendung als Analepticum*. Um verschiedenen homologen Verbb. erwies sich die in der Überschrift genannte bzgl. campherähnlicher Wrkg. am geeignetsten. Dickfl., fast geruchloses Öl, Kp., 150°, ll. in W. u. organ. Lösungsm. Bei Warm-

blütern wirkt es erregend auf die Atmung (bei männlichen Tieren anscheinend auch auf die Sexualsphäre), nach größeren Dosen treten Krämpfe, besonders Trismus u. Opisthotonus auf, schließlich in allgemeine klon.-ton. Krämpfe übergehend. Bei Fröschen Lähmung. Die Erscheinungen sind bei intravenöser u. subcutaner Anwendung die gleichen, treten aber bei der zweiten etwas später auf. Peroral sind größere Mengen erforderlich. Beim curarisierten Kaninchen deutliche Blutdrucksteigerung, am Froschherzen Verlangsamung der Schlagfolge, Zunahme des Pulsvol. Deutliche Vermehrung des Atemvol. Gefäßverengung durch Lsgg. 1:100 bis 1:1000, Erweiterung durch 1:10. An glatter Muskulatur Tonussteigerung u. Vergrößerung der Pendelbewegung. — Der Unterschied zwischen tödlicher u. therapeut. wirksamer Dosis ist sehr groß. (Schweiz. med. Wochenschr. 54. 229 bis 232; Ber. ges. Physiol. 26. 399. Ref. KOCHMANN.) SPIEGEL.

S. J. Thannhauser und W. Fritzel, *Über Pyridin- β -carbonsäure-diäthylamid (Coramin Ciba) und eine neue Gruppe analeptisch wirkender Substanzen.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach klin. Unterss. der Vff. steht das Präparat in seiner Wirkungsart zwischen Campher u. Kaffein, jenem näher. Digitalisähnliche Wrkg. hat es nicht. Es wurde 2—3mal täglich intravenös oder subcutan in Gaben von 1 cem, per os zu 40—50 Tropfen der 25%ig. wss. Lsg. verabreicht. Unangenehme Nebenerscheinungen wurden nicht beobachtet, auch nicht nach 2 cem. (Schweiz. med. Wochenschr. 54. 232. München, II. med. Klin.; Ber. ges. Physiol. 26. 399. Ref. KOCHMANN.) SP.

Dennis E. Jackson, *Eine neue Anwendung des Adrenalins.* Wie nach DOUGLAS die Resorption von 1. tox. Substanzen durch die bei *Verbrennungen* geöffneten Capillaren durch Auftragen von Adrenalin-Novocainlsgg. vermieden werden soll, wird auf gleicher Grundlage die Behandlung von *Erysipel*, *Pleuraempyem* u. *Cystitis* vermehrt. (Journ. of laborat. and clin. med. 9. 352—54; Ber. ges. Physiol. 26. 317. Ref. EICHHOLTZ.) SPIEGEL.

G. Analyse. Laboratorium.

A. G. Nasini, *Neue Spritzflasche mit ununterbrochenem Strahl.* Eine etwas komplizierte, durch mehrere Zeichnungen erläuterte Konstruktion mit 3 Röhren u. 2 Bunsenventilen. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 6. 377. Bologna, R. Scuola Sup. di Chim. Ind.) SPIEGEL.

A. G. Nasini, *Laboratoriumsapparat mit kreisenden Röhren.* Anordnung zur Befestigung von Röhren in einem drehbaren elektr. Ofen u. ihrer Verb. mit dem Pyrometer einerseits, einer Pumpe andererseits, um die gewünschten Rkk. unter Unterdruck auszuführen. Eine besondere Vorr. dient dazu, die Substanz innerhalb des erhitzten Raumes zu halten. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 6. 378—79. Bologna, R. Scuola Sup. di Chim. Ind.) SPIEGEL.

Lawson John Hudleston, *Eine Kritik der Destillationsmethode zur Dampfdruckmessung.* Vf. erhebt prinzipielle Einwände gegen die von DUNN u. RIDEAL (S. 441) angewandte Destillationsmethode zur Best. von Partialdrucken. Es wird für wss. HCl gezeigt, daß genaue Resultate von der Erfüllung der Gleichung:

$$f(p_{\text{HCl}} - p'_{\text{HCl}})/p_{\text{HCl}} = f(p_{\text{H}_2\text{O}} - p'_{\text{H}_2\text{O}})/p_{\text{H}_2\text{O}}$$

abhängen, worin p u. p' die Partialdrucke bei der höheren u. niedrigeren Temp. bedeuten. Im vorliegenden System ist das sicher nicht der Fall, andererseits können sich Fehler gegenseitig kompensieren. Verss. mit veränderter Temp. des Kondensationsgefäßes würden den Genauigkeitsgrad der Messungen darlegen. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1558—59. Aberystwyth, Univ.) HERTER.

Joseph Würschmidt, *Zur Temperaturmessung mittels Thermoelementen.* Bei einer absol. Angabe der Thermokräfte ist es notwendig, die Wärmebehandlung u. Zus. der Metalle, bezw. der verwendeten Legierungen zu berücksichtigen. Die Be-

griffe „Thermokraft für ein gegebenes Temperaturintervall“, „wahre Thermokraft pro Grad“ u. „mittlere Thermokraft pro Grad für ein gegebenes Temperaturintervall“ werden definiert. Verss. des Vfs., welche nachprüfen sollten, wie weit bei der Stellung der einzelnen Elemente in der thermoelekt. Spannungsreihe das Additivitätsgesetz erfüllt ist, ergab bei Thermoketten aus *Fe*, *Sn*, *Cu*, *Pt*, *Ag* Abweichungen von diesem Gesetz von 5–12%. Bessere Übereinstimmungen ergaben *V 2 A Stahl*, *Ni*, *Konstantan*, *Chronin*, eine *Ni-Fe*-Legierung. Hier war die Abweichung in keinem Fall größer als 2%. (Ztschr. f. Metallkunde **16**. 271–74. Essen, Vers.-Anstalt FR. KRUPP A.-G.)
BECKER-ROSE.

G. C. Heringa, *Eine neue Methode des Einbettens mit Gelatine*. Der Inhalt deckt sich mit dem einer früheren Mitteilung (HERINGA u. TEN BERGE, Ztschr. f. wiss. Mikroskopie **40**. 166; C. 1924. I. 1416). (C. r. soc. de biologie **91**. 671–73. Utrecht, Univ.)
SPIEGEL.

Wilh. von Möllendorff und **M. Dörle**, *Über die Färbung der elastischen Fasern des Nackenbandes. Beiträge zur Theorie der histologischen Färbung*. 2. Mitteilung. (Vgl. MÖLLENDORFF, Münch. med. Wchschr. **70**. 933; C. 1923. IV. 380.) Vff. gelangen zu dem Schlusse, daß die Eigenschaft verschiedener, sowohl saurer wie bas. Farbstoffe, elast. Fasern zu färben, lediglich durch ihre Dispersität bedingt ist. (Arch. f. mkr. Anat. **100**. 61–82. 1923. Freiburg i. Br., Anat. Inst.; Ber. ges. Physiol. **26**. 255–56. 1924. Ref. PÉTERFI.)
SPIEGEL.

Wilhelm von Möllendorff, *Zur kritischen Auswertung gefärbter Strukturen in fixierten Präparaten*. (Vgl. vorst. Ref.) Ausführliche Darlegung der früher (Münch. med. Wchschr. **70**. 933; C. 1923. IV. 380) kurz wiedergegebenen Anschauungen. Die Niederschlagsfärbung, hauptsächlich für bas. Farbstoffe charakterist., als reine Oberflächenerscheinung aufzufassen, erscheint bei Anwendung von metachromat. Farbstoffen, wie Thionin u. Toluidinblau, stets im metachromat. Farbton. Die meisten Kernfärbungen („Basichromatin“) sind ausgesprochene Niederschlagsfärbungen, höchstwahrscheinlich bedingt durch Ggw. eines sauren Kolloids. Die Unterscheidung von Oxydations- u. Reduktionsarten kann nicht anerkannt werden. Gegenüber Einwänden von UNNA (vgl. nachst. Ref.) hält Vf. an seinen Auffassungen fest. (Dermatol. Wochenschr. **77**. 1417–24. 1429–31. 1433–34. 1923. Hamburg, Anat. Inst.; Ber. ges. Physiol. **26**. 256–57. 1924. Ref. PÉTERFI.)
SPIE.

P. G. Unna, *Antwort*. Ausführungen gegen die von v. MÖLLENDORFF (vgl. vorst. Ref.) ausgesprochenen Ansichten u. Duplikaten. (Dermatol. Wochenschr. **77**. 1424–28. 1431–33. 1923; Ber. ges. Physiol. **26**. 256–57. Ref. PÉTERFI.)
SPIEGEL.

P. G. Unna und **Luise Fezer**, *Zur Färbung der Nervenfasern am frischen Gewebe*. Bei Anwendung der Mangan-Methylgrünmethode erscheinen in frischen oder toten Geweben (ohne vorherige Fixierung u. Einbettung) die Nervenfasern vom durch Red. des KMnO_4 entstandenen MnO_2 stark braun gefärbt, die Sauerstofforte grün. Neuartig gegenüber dem Anblick nach Behandlung mit Os oder Cr ist die Erscheinung, daß der Achsenzylinder mit dem Mark einen homogenen gelbräunlichen Zylinder bildet; wahrscheinlich ist dies bedingt durch eine den ganzen Nerv durchtränkende, stark reduzierende Fl.; Vff. nehmen hier das Kosselsche Histon als die wirksame Substanz an, dessen Wasserlöslichkeit durch ein anwesendes Lipoid beschränkt sein dürfte. (VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. **246**. 183–93. 1923; Ber. ges. Physiol. **26**. 255. 1924. Ref. PÉTERFI.)
SPIEGEL.

C. Vasilescu, *Das Lichtgrün bei der gewöhnlichen Technik der Färbung von Fetten und der amyloiden Entartungen*. Vorschriften für Anwendung von Lichtgrün zur Gegenfärbung bei mit Sudan, Nilblau oder erst mit Sudan, dann mit Methyl- oder Gentianaviolett gefärbten Schnitten. (C. r. soc. de biologie **91**. 769–71. Jassy, Fac. de méd.)
SPIEGEL.

—, *Porzellanrohre für Kohlenstoffbestimmung*. Es wurde festgestellt, daß für die C-Best. im *Heräusofen* unglasierte wie glasierte Porzellanrohre gleich gut verwendet werden können, ohne daß bei unglasierten Rohren bei Temp. bis 1200° Verluste an CO₂ durch Diffusion zu befürchten sind. Die betreffenden Versuchsproben enthielten bis 3,3% C. (Mitt. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde 41. 89. 1923. Berlin-Dahlem.)

LÜDER.

E. Goutal, *Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in Brennstoffen, organischen Substanzen, Legierungen usw.* Vf. beschreibt eine Apparatur zur Best. von C, die nach dem Prinzip der Sartoriusschen Bombe arbeitet u. gegenüber dieser keine wesentliche Neuerung u. Verbesserung aufzuweisen hat. (Chaleur et Industrie 5. 409—12. Paris.)

LÜDER.

Ernst Cohen, A. L. Th. Moesveld und W. D. Helderman, *Ein Calorimeter zur elektrischen, adiabatischen Bestimmung von Lösungswärmen*. (Ztschr. f. physik. Ch. 112. 141—49. — C. 1924. II. 1245.)

BEHRLE.

W. A. Roth, H. Ginsberg und R. Lassé, *Mikroverbrennungsbombe und Mikrocalorimeter*. Da die Meßgenauigkeit kaum zu steigern ist, muß man, um mit wenig Verbrennungsgut auszukommen, eine Mikrobombe benutzen. Die bisherigen Modelle (PADOA u. FORESTI, Gazz. chim. ital. 53. 493; C. 1923. IV. 629; EUCKEN, D. R. P. 384421; C. 1924. I. 815) verwenden das Eisalorimeter oder Thermoelemente, während die Vf. ein Calorimeter mit Beckmannthermometer angeben. Eventuell kann das Meyerhofersche Gemisch (Na₂SO₄, NaCl, W.) die Benutzung von Thermoelementen erleichtern. — Die Mikrobombe von 21,5 ccm Inhalt ist massiv aus V 2 A-Stahl oder aus vernickelter Bronze mit Ag-AgBr-Einsatz hergestellt; beide Modelle sind dreiteilig u. haben eine Ag-AgBr-Armatur. Schadhafte Stellen im AgBr-Überzug lassen sich leicht mit 0,5-n. HBr + Br₂ reparieren; ein Ag-AgBr-Einsatz ist einer dünnen Verchromung vorzuziehen. Der Wasserwert der gesamten Apparatur beträgt knapp 600 g; das Calorimeter ist therm. isoliert, das Ganze schnell u. sicher zusammensetzen; wegen Rührung vgl. ROTH (S. 865). Als Thermometer dient zunächst ein Mikro-BECKMANN, der die Ursache zu sein scheint, daß die erzielte Genauigkeit kleiner ist als bei einem großen Bombenmodell von 2400—2800 Wasserwert. Unsicherheit des Resultats bei 3—6 Einzelvers., die etwa so viel Substanz benötigen wie ein einziger normaler Vers., 0,5 Promille, mittlere Abweichung vom Mittel 1 Promille. Die Bombe eignet sich auch für schnelle u. bequeme Analysen mit wenig Substanz. Bezugsquelle F. HUGERSHOFF-Leipzig. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 417—20. Braunschweig, Techn. Hochsch.) W. A. ROTH.

Elemente und anorganische Verbindungen.

W. Manchot und F. Steinhäuser, *Bromometrische Bestimmung von phosphoriger und unterphosphoriger Säure*. Phosphorige Säure wird durch den 1½fachen Überschuß einer 0,1-n. Br-Lsg. in n. KBr nach 2-std. Stehen oxydiert. Ein direktes Ausitrieren ist jedoch nicht möglich; man muß einen Überschuß von Br anwenden. Durch Zusatz von NaHCO₃ läßt sich eine Lsg. von phosphoriger Säure direkt ausitrieren, indem das Br sofort von der mit Bicarbonat versetzten phosphorigen Säure entfärbt wird. Na-Acetat hat den gleichen Erfolg. Auch unterphosphorigsaure Salze können auf diese Weise bestimmt werden. Die freie Mineralsäure enthaltende Lsg. von phosphoriger Säure oder Phosphit wird mit NaHCO₃ oder Na-Acetat versetzt (starker Überschuß), hierauf mit Br, bis seine Farbe bestehen bleibt. Dann setzt man As₂O₃-Lsg. im Überschuß zu, das mit der gleichen Br-Lsg. zurücktitriert wird (Indigokarmin als Indicator). Nach dieser Weise kann man PCl₃ u. den Gehalt von P₂O₅ an niederen Oxyden bestimmen. Starke Elektrolyte (HCl oder H₂SO₄) wirken hemmend auf die Bromierung. Bei der Bromierung der unterphosphorigen Säure war der Zusatz von NaHCO₃ ohne Einfluß, während Na-Acetat

beschleunigende Wrkg. zeigte. Die Hypophosphitlg. versetzt man mit Na-Acetat u. Br im Überschuß, erwärmt $\frac{1}{2}$ Stde. in verschlossener Stöpselflasche auf 60° u. bestimmt das überschüssige Br mit arseniger Säure. Da der Br-Verbrauch immerhin noch zu langsam vor sich geht, kommt ein direktes Austitrieren wie bei phosphoriger Säure nicht in Betracht. Doch ist die Best. rascher als die jodometr., welche 10 Stdn. verlangt. Für die Best. der beiden Säuren nebeneinander werden durch das Differenzverf. recht brauchbare Zahlen erhalten, indem man unter Zusatz von NaHCO_3 zuerst die phosphorige Säure allein u. dann unter Zusatz von Na-Acetat den Gesamtbromverbrauch bestimmt. Man kann auch den Gesamtbromverbrauch mit $\frac{1}{10}$ -n. Br in etwa $1\frac{1}{2}$ fachem Überschuß u. Zusatz von Na-Acetat unter Erwärmen auf 60° ermitteln u. nach totaler Oxydation die Phosphorsäure gravimetr. bestimmen. Auch die Best. der phosphorigen Säure mit HgCl_2 läßt sich durch Zusatz von Na-Acetat verbessern. 100 cem $1\frac{0}{10}$ ig. HgCl_2 -Lsg. werden mit 20 cem $10\frac{0}{10}$ ig. Na-Acetatlg. u. 5 cem Eg., hierauf mit 10 cem einer 0,1-molaren Lsg. von phosphoriger Säure versetzt. Nach $1\frac{1}{3}$ -std. Erwärmen auf 40 — 50° wird filtriert, mit $6\frac{0}{10}$ ig. HCl gewaschen u. bei 115° getrocknet u. gewogen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 304—10. München, Techn. Hochschule.) HORST.

Walter Parri, *Ein Farbenreagens für Metallsalze*. Wie das Braunsche Reagens, dessen wesentlicher Bestandteil Kaliumtrithiocarbonat ist, geben auch die Derivv. der Dithiocarbaminsäure vom Typus $\text{S}:\text{C}(\text{NHR})\cdot\text{SH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ mit den verschiedenen Metallsalzen gefärbte Ndd. oder Lsgg. Auch die Vereinigung von KCN oder KJ mit CS_2 entstehenden Verb., wahrscheinlich $\text{S}:\text{C}(\text{CN})\cdot\text{SK}$ u. $\text{S}:\text{CJ}\cdot\text{SK}$, wirken so. Besonders geeignet ist aber das *NH_4 -Salz der Dithiocarbaminsäure*, dessen recht beständige Lsg. durch Schütteln von CS_2 mit konz. NH_3 -Lsg. entsteht. Die folgenden Rkk. damit gehen nur gut in neutraler Lsg. oder schwach alkal. Lsg., für die die Alkalinität des Reagenses günstig ist: *Pb*, roter Nd., Fl. gelb. — *Co*, Nd. u. Fl. grün, diese allmählich bräunlich. — *U*, hellgelber Nd., mit wenig Essigsäure gelbe Lsg. — *Cu*, Nd. braun, Fl. violett, durch Essigsäure entfärbt. — *Bi*, gelborangefarbener Nd., mit Essigsäure rostfarben in hellgelber Fl. — *Al* u. *Zn*, weiße Ndd., l. in Essigsäure. — *Mn*^{II}, hellgelber, bald kaffeebrauner Nd., in Essigsäure zu trüber gelber Fl. l. — *Ag*, schwerer schwarzer Nd., Fl. rot, durch Essigsäure entfärbt. — *As* nichts, bei Ansäuern mit Essigsäure geringer weißer Nd., mit *Sb* unter gleichen Bedingungen goldgelber Nd. — *Ni*, carminroter Nd. in roter Fl., die mit Essigsäure unter Lsg. des Nd. braunrot wird. — *Sr*^{IV}, diffuser orangeroter Nd., gegen Essigsäure beständig. — *Mo* nichts, mit Essigsäure braunrot. — *Fe*^{II}, braunroter Nd., bei vorsichtiger Neutralisation mit HCl rubinrote Lsg. (Giorn. Farm. Chim. 73. 177—82. Udine, Osp. Milit. Second.) SPIEGEL.

C. Diaz Villamil, *Gravimetrische Bestimmung des Calciums im Zustande des wasserfreien Oxalats*. Bei den Unterss. von MOLES u. VILLAMIL (vgl. S. 615) zeigte sich, daß Ca-Oxalat bis 300° keine Zers. erleidet u. daß man es bei dieser Temp. im trockenen Luftstrom leicht wasserfrei, in wenig hygroskop. Zustande gewinnt. Für die analyt. Best. verfährt Vf. so, daß die Fällung des Oxalats in der Wärme in Ggw. eines Überschusses von NH_4 -Salz vorgenommen, nach schnellem Abkühlen durch einen Goochtigel filtriert u. ohne Auswaschen 1 Stde. in völlig trockenem Luftstrom auf 300° erhitzt wird. Der mittlere Fehler bei dieser Art der Best. beträgt $<1\frac{0}{100}$; sie wird in Genauigkeit nur von dem weit umständlicheren Verf. der Umwandlung des Ca in Sulfat erreicht. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 22. 264—74. Madrid, Lab. de Investig. fisicas.) SPIEGEL.

Wiktor F. Jakób, *Analytische Untersuchungen. Über die Fällung des Calciumoxalats in Gegenwart von Ammoniumcitrat als störender Faktor*. Der auf die Fällung von Ca-Oxalat störend wirkende Einfluß von Ammoniumcitrat wird untersucht u. es wird durch Fällungsverss. in verschiedenen Konz. gezeigt, daß man in Ggw.

von Citrat-Ion eine quantitative Fällung nur bei Zusatz eines großen Überschusses von Oxalat erzielen kann, da das dreiwertige Citrat-Ion komplexbildend ist u. die Löslichkeit des Ca-Oxalats erhöht. Die Fällung erfolgt in zwei aufeinander folgenden Phasen, wobei sich das bekannte $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ sowie das neu gefundene $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (β -Form) bilden. Letzteres erscheint u. Mk. in Gestalt von Doppelpyramiden mit quadrat. Grundfläche. Bei 105° verliert es das Kristallwasser noch nicht ganz. Beim Kochen mit W. geht es rasch in $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ über. (Roczniki Chemji 3. 308—25. 1923. Dublany b. Lemberg, Techn. Hochschule.) PINCAS.

M. J. Estève, *Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen von Barium*. Zur Erkennung von Ba in Ggw. von Ca u. Sr fügt man zu 5 cem der zu untersuchenden Lsg. 1 cem H_2SO_4 (1:100) u. 1 cem neutrales Kaliumchromat (1:1000) ohne die beiden Fl. zu vermischen. An der Trennungsoberfläche erscheint ein weißer Kreis, der dann in gelb übergeht. Auch zur quantitativen Best. wird ein Verf. mitgeteilt, das darin besteht, daß man den Nd. von Bariumchromat in HCl auflöst, KJ züfügt u. das ausgeschiedene J mit Thiosulfat titriert. In Ggw. von viel Erdalkalimetallen wird zu wenig Ba gefunden, das in diesem Falle nicht vollständig ausgefällt wird. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 6. 229—31.) HORST.

Hubert Thomas Stanley Britton, *Die elektrometrische Titration von Chromsäure unter Verwendung (a) der Wasserstoffelektrode und (b) der Sauerstoffelektrode*. Die Herst. u. Handhabung von H_2 -Elektroden zur Verwendung in Ggw. oxydierender Verb. wird beschrieben u. wss. H_2CrO_4 damit gegen NaOH titriert. Die O_2 -Elektrode lieferte ident. Resultate. Aus den Verss. geht hervor, daß H_2CrO_4 in verd. Lsg. quantitativ nach $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCrO}_4'$ dissoziiert, während die Dissoziation nach $\text{HCrO}_4' \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4''$ sehr schwach ist; ihre Konstante beträgt $4,4 \times 10^{-7}$ bei 18° . Die Ergebnisse gestatten zwanglose Erklärung der Fällung bas. Salze aus vielen Metallsalzlsgg. durch Chromat, der Löslichkeit von in W. wl. Chromaten, z. B. Ag_2CrO_4 in H_2CrO_4 u. des unscharfen Endpunktes bei der Titration mit Phenolphthalein als Indicator. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1572—82. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) HERTER.

Ant. Jilek, *Studie über gravimetrische und titrimetrische Zinnbestimmungen*. II. (I. vgl. S. 734.) In ca. 10% ig. salzsauren (1:1) Sn-Lsgg. wird Sn genau bestimmt wenn man im CO_2 -Strom arbeitet u. den Jodtiter unter den gleichen Aciditäts- u. Konzentrationsbedingungen bestimmt unter welchen die Sn-Bestimmung ausgeführt wird. Man wendet Jod im Überschuß an u. titriert mit Thiosulfat zurück u. benutz zum Berechnen den theoret. Faktor (1 cem = 0,005935 g Sn); dabei macht man den zulässigen Fehler von $\pm \frac{1}{2}\%$ Sn. Vf. stellte ferner fest, daß sich Sn-Lsgg. oben erwähnter Konz. an der Luft sehr schnell oxydieren in der Weise, daß in ca. 5 Min. bis 2% Sn, im Verlaufe von 17 Stdn. weitere 96% Sn oxydiert werden, während die letzten 2% ca. 30 Stdn. erfordern. Schließlich wurde festgestellt, daß bei der Red. von ca. 10% ig. Stannilsgg. in salzsaurem Medium (1 Teil konz. HCl auf 1 oder 2 Teile der Lsg.) u. CO_2 -Strom durch Eisen 98% Stannisalz reduziert werden. Beim genauen Einhalten dieser Bedingungen (Konz. u. Luftabschluß) ist die Red. bis auf $0,5\%$ konstant, u. man kann sie bei Best. in Sn-reichen Legierungen benutzen (z. B. bei 75% Sn). Ni reduziert unter denselben Bedingungen nur 70% Sn, während sich Co u. Mn wie Fe verhalten. Zn in stark salzsaurem Lsg. (1:1) reduziert unvollständig u. nicht konstant; in schwach sauren, durch Zn neutralisierten Lsgg. werden wie beim Fe 98% Sn reduziert. (Chemické Listy 17. 223—27. 268—73. 295—302. Prag, Tschech. Techn. Hochschule.) STOJANOVÁ.

Kinichi Someya, *Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse*. I. Verwendung von Zink- und Wismut amalgam. In einer CO_2 -Atmosphäre reduziert fl. Bi-Amalgam Ferriessen quantitativ zu Fe^+ u. fünfwertiges V in Luft

oder CO_2 zu vierwertigem V. Die Differentialtitration von V-Fe-Gemischen wird wie folgt durchgeführt: Die Lsg. von Ferriammonalaun u. Vanadinsäure wird in zwei Teile geteilt, wovon der eine mit Bi-Amalgam reduziert u. mit KMnO_4 titriert wird; der andere Teil wird mit Zinkamalgam reduziert u. ebenfalls mit KMnO_4 titriert. Die Red. erfolgt rasch u. vollständig. — *Molybdänsäure* wird durch Bi-Amalgam in Ggw. von 5—10 cem konz. HCl (auf 20—50 cem der Lsg.) in einer Atmosphäre von Luft in die fünfwertige Form übergeführt; in CO_2 geht die Red. zu weit. Die Differentialtitration von Mo u. Fe ist durch zwei Redd. mit Zu- u. Bi-Amalgam bei geeigneter Regulierung nur mit konstantem Fehler durchführbar. Vf. fand, daß Mo katalyt. auf die Red. des Fe^{+++} in Luft durch Bi-Amalgam einwirkt, so daß diese vollständig verläuft, während Mo quantitativ in die fünfwertige Form übergeht. Auf diese Weise werden die Unstimmigkeiten beseitigt, die durch mangelhafte Red. von Fe^{+++} die Best. gefährdeten. Die Best. des Endpunktes erfordert einige Übung. Nicht nur eine $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. kann durch Bi-Amalgam reduziert werden, sondern, wie Vf. zeigte, auch eine FeCl_3 -Lsg. — Die Red. von *Titansulfat* durch Bi-Amalgam ist erst beim Erhitzen auf 60—70° vollständig. Bei den Redd. von Mo u. V würde Erhitzen weiter als zu Mo^{V} u. V^{IV} , nahe bis an die Drei- bzw. Zweiwertigkeit herauführen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 291—303. Sendai [Japan], Univ.)

HORST.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

H. G. Barbour und W. F. Hamilton, *Das spezifische Gewicht des Blutes: Seine Bedeutung und eine neue Bestimmungsmethode*. In einer 100 cem-Bürette von 15 cem Weite befindet sich ein Gemisch von Xylol (D. 0,861—3) u. Brombenzol (D. 1,495) vom D. 1,030 über ein wenig einer gesätt. Lsg. von Na_2SO_4 . Man läßt aus einer Capillarpipette zwischen 2 Marken 45 cmm in das Gemisch tropfen u. beobachtet den Fall des Tropfens durch 60 cm mit der Stoppuhr. Man kalibriert mit NaCl -Lsgg. Für dünnes Blut benutzt man auch ein Gemisch vom D. 1,010. — D. des Blutes steht nicht in direkter Beziehung zum Trockensubstanzgehalt. Man muß die Veränderungen in der Beziehung vom Eiweiß- zum Salzgehalt berücksichtigen. — Bei n. Hunden nimmt dieser Bruch in h. Umgebung zu. Dies fehlt nach Splanchnicusdurchschneidung. Dabei sinkt unter Blutverdünnung der Bruch. (Amer. Journ. Physiol. 69. 654—61. Louisville.)

MÜLLER.

C. Pagel, *Mitteilung über die Bestimmung des Harnstoffs im Blute*. Bei getrennter Unters. von Blut zu Beginn u. am Schlusse einer Blutentnahme zeigten sich erhebliche Unterschiede im Harnstoffgehalt. Vielleicht würden sich so manche Unregelmäßigkeiten bei Best. der Ambardschen Konstante u. a. erklären. (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 190.)

SPIEGEL.

Carlo Semenza, *Die Bestimmung des Ammoniaks in den Faeces zu klinischen Zwecken*. Vf. empfiehlt zunächst das freie NH_3 durch Abblasen mit Luft in titrierte Säure zu bestimmen, dann das gebundene durch Erhitzen mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Säureamidartige Verbb. dürfen nicht zugegen sein. Die Menge NH_3 in den Faeces wurde annähernd proportional dem Harnindican gefunden. (Biochim. e terap. speriment. 11. 33—44. Pavia, Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 276. Ref. SCHMITZ.) SPIE.

H. Sahli, *Über die Bestimmung der freien Säure des Magensaftes durch „Titration der Indicatorlösung“, insbesondere unter Verwendung von Methylviolett und Lackmus*. Das Verf. besteht darin, daß die rein wss. Farbstofflg. mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl bis zur Farbgleichheit mit der Magensaft-Farbstofflg. titriert wird. Als Indicator eignet sich für saure Säfte Methylviolett, für säurearme Lackmus. Der Begriff „freie Säure“ kann als Ausdruck für aktuelle Acidität beibehalten werden. (Schweiz. med. Wochenschr. 54. 1—6. Bern, Med. Klin.; Ber. ges. Physiol. 26. 275. Ref. DAVIDSOHN.)

SPIEGEL.

Labat und Péry, *Nachweis und Bestimmung von Wismut in der Toxikologie*. Nach Zerstörung der organ. Substanz mit HNO_3 - H_2SO_4 wird die saure Lsg. durch H_2S gefällt u. der Bi_2S_3 -Nd. in HNO_3 gel. Auf einem Objektträger mischt man einen Tropfen verd. HCl (1:1) mit einem Tropfen Hexamethylentetramin, wozu man einen Tropfen der Bi-haltigen Lsg. fügt. U. Mk. erkennt man die Ggw. von Bi an wohlausgebildeten farblosen oktaedr. oder rhomboedr. Krystallen. Es können so noch Mengen von $\frac{2}{1000}$ mg erkannt werden. Die Verss. wurden mit Material aus Leber, Niere u. Galle ausgeführt. Die angeführte Methode ist der Rk. mit Stannochlorid vorzuziehen, da letztere nur bei ganz bestimmten Konz. so günstig gefärbte kolloidale Lsgg. liefert, daß sie sich zu Vergleichsmessungen im quantitativen Sinne auswerten lassen. (*Ann. Chim. analyt. appl.* [2] 6. 237—39.) HORST.

Philipp Keller, *Das Erythemosimeter, ein neues Photometer für Ultraviolettlichtquellen*. Vf. bestimmt die biol. wirksame Strahlung einer Quecksilberlampe durch Schwärzung eines AgCl -Auskopierpapiers. (*Klin. Wchschr.* 3. 1668—70. Freiburg i. Br., Universitätshautklinik.) BECKER.

Victor Burke und Mary Dunning, *Eine neue Methode zur Färbung von säurefesten Bakterien und Sporen. Tuberkelbacillen*. Nach Behandlung mit h. Carbofuchsin (oder längerer mit k.) wird mit Aceton oder J-Aceton (Gramsche Lsg. mit Aceton 1:3 verd.) entfärbt, gewaschen, mit Methylenblau oder Pikrinsäure nachgefärbt. Trocknen des Carbofuchsinpräparates in der Hitze macht die Farbe unl., bei Zimmertemp. nicht. Von den amerikan. Fuchsinpräparaten, die schwankende Hitzeempfindlichkeit zeigen, sind die weniger empfindlichen vorzuziehen. — *Sporen* können in der gleichen Weise gefärbt werden, zweckmäßig unter mehrmaligem Wechsel des Acetons; lebende nehmen die Farbe nur an den Rändern auf, tote durchweg. (*Journ. of infect. dis.* 34. 105—9. State Coll. of WASHINGTON PULLMAN; *Ber. ges. Physiol.* 26. 305. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Ugo Giuffrè, *Über den Nachweis des Extraktes von Atractylis gummifera im Extrakt von Liquiritia*. II. Mitteilung. (I. vgl. *Giorn. di Chim. ind. ed appl.* 4. 460; C. 1923. I. 886.) Vf. setzt die Vorzüge seines Verf. gegenüber demjenigen von BERTOLO (*Giorn. di Chim. ind. ed appl.* 5. 391; C. 1923. IV. 972) auseinander. (*Giorn. di Chim. ind. ed appl.* 6. 375—77. Messina, R. Univ.) SPIEGEL.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

M. Pallaske, *Eignung des Aluminiums im Apparatebau*. Ergebnis einer Rundfrage. (*Apparatebau* 36. 204—5. Hannover, Dtsche. Apparatebauschule.) PFLÜCKE.

—, *Technische Apparatur*. — *Mit Blei armierte, säurefeste Zentrifugalpumpen*. Es werden 2 Modifikationen einer Zentrifugalpumpe beschrieben (Abb. im Orig.), davon wird eine durch eine feste oder lose Riemenscheibe, die andere durch einen elektr. Motor in Bewegung gesetzt. Die Pumpen sind dad. gek. daß alle mit Säuren in Berührung tretenden Teile mit einem durchbohrten Stahlblech armiert sind, das von gegossenem reinem Pb oder einer Pb-Legierung umgeben ist. Die Welle besteht aus mit Pb ausgekleidetem Stahl u. rotiert in einem Bronzelager, das von der Schnecke durch eine in Pb ausgeführte Stopfbüchse getrennt ist. (*Rev. des produits chim.* 27. 475.) TENNENBAUM.

J. Dreher, *Versuche an einer elektrischen Gasreinigung beim Hochofenwerk Lübeck*. Vf. führt mehrere Versuchsreihen durch, um Gichtgas mittels Hochspannungsfelder zu reinigen. Die erste Versuchsreihe bezweckte eine Feinreinigung von Gas, das 0,8—1,4 g/cbm enthielt. Der Reinheitsgrad betrug im Durchschnitt 99,4%. In der zweiten Versuchsreihe wurde die Wrkg. des elektr. Gasreinigers an

nur vorherbeleseltem Rohgas geprüft. Reinheitsgrad 99,9%. Die dritte Versuchsreihe sollten zeigen, bis zu welchem Reinheitsgrad überhaupt nicht vorbehandeltes Gas gereinigt werden kann. In sechstägigem Dauerbetrieb betrug die Reinigung bei einem mittleren Staubgehalt von 7 g/cbm u. einer Gasgeschwindigkeit von 2,4 m/Sek. 0,38 g/cbm. Der Reinigungsgrad hing von der Temp. ab. Bei der vierten Versuchsreihe wurde die Wrkg. des Reinigers ohne Temperaturregler untersucht. War die Eintrittstemp. in den Reiniger höher als 240°, dann wurde der Betrieb unruhig. Dies konnte durch Einspritzen von W. oder Wasserdampf behoben werden. Bei 600° Gichttemp. konnte ein Reinheitsgrad von 0,175 g/cbm erzielt werden. Die Beseitigung des abgeschiedenen Staubes machte infolge der Feinheit desselben große Schwierigkeiten. Eine Staubanalyse ergab: 20% SiO₂, 60% Al₂O₃, 8,44% Fe, 19% CaO, 2,58% MgO, 0,02% P, 0,88% Mn, 2,96% Pb, 1,88% Zn, 1,09% gesamter S (davon 0,28% Sulfid), 2,02% SO₃, 0,48% C, in W. unl. Carbonaten enthaltene CO₂ 11%, 21,34% Glühverlust, 21,78% W. l. Anteil, davon 7,46% Cl, 2,17% CO₂, 3,05% Na₂O, 11,32% K₂O. Der abgeschiedene Staub kann vielleicht als Düngemittel oder als Zusatz zu Schlackensteinen verwendet werden. Über die Stärke der verwendeten elektr. Felder ist nichts angegeben. (Stahl u. Eisen 44. 873—79. Herrenwyk b. Lübeck.)

BECKER-ROSE.

Petin, Berechnung, Konstruktion und Betrieb wirtschaftlich arbeitender Trockenkammern. (Gießereiztg. 1924. 125—30. 200—203. Hannover.)

BEHRE.

William F. Brand und **Ernest O. Quarnstrom**, Chicago, *Reinigen der Innenwände von Explosionsmotoren von angesetzter Kohle*. 1—3 Teile Schwefel werden geschmolzen, 1—3 Teile Zn u. eine Spur ZnSO₄ u. schließlich 1—3 Teile metall. Zn in Bandform eingeführt u. das Ganze zu kleinen Körperchen geformt, die sich in das Innere von Explosionsmotoren einführen lassen. Hier sollen sie beim Betrieb der Motoren unter der Einw. des herrschenden Drucks u. der hohen Temp. mit der die Wände bedeckenden Kohle flüchtige Verbb. bilden. (A. P. 1473605 vom 11/7. 1922, ausg. 13/11. 1923.)

KÜLLING.

Rosstacony Crucible Company, übert. von: **Clarence J. Brockbank**, Philadelphia, *Feuerfeste Gegenstände*. Graphit, Siliciumcarbid u. Silicium in gepulvertem Zustande u. ein Klebmittel, wie Zellstoffablage, Melasse, Teer o. dgl., werden gemischt, geformt u. etwa 8 Stdn. auf 700—900° erhitzt. Hierauf wird das Erzeugnis etwa 1 Stde. in eine 10—20% ig. Lsg. von NaOH getaucht, wobei das Silicium mit der Lauge unter B. von Natriumsilicat u. H₂ reagiert, getrocknet u. bei Kirschtrotglut gebrannt. (A. P. 1483507 vom 6/7. 1923, ausg. 12/2. 1924.)

KÜ.

Carborundum Company, Niagara Falls, übertr. von: **Edwin B. Forse**, Perth Amboy, V. St. A., *Feuerfeste Gegenstände*. Fein gepulvertes Siliciumcarbid wird mit plast. Ton gemischt, die Mischung geformt u. getrocknet u. dann mit einem Gemisch von äußerst fein gepulvertem u. durch Müllergaze gesiebttem Siliciumcarbid, W. u. einem Bindemittel, wie Dextrin, Mehl o. dgl., bestrichen, bestäubt o. dgl. Die M. wird dann gebrannt, wobei das aufgetragene Carbid die Poren des Erzeugnisses verschließt, u. das Eindringen oxydierender Gase in das Innere der M. u. die dadurch bedingte Verringerung der Feuer- u. Bruchfestigkeit der Erzeugnisse verhindert; auch sind die Erzeugnisse während ihrer Verwendung bei hohen Temp. gasdicht. (A. P. 1473286 vom 24/8. 1922, ausg. 6/11. 1923.)

KÜ.

Rosstacony Crucible Company, übert. von: **Clarence J. Brockbank**, Philadelphia, *Feuerfeste Gegenstände*. Mischungen von Graphit u. Ton werden geformt u. in dicht verschlossenen Ofenkammern bei Ggw. von Dämpfen von KW-stoffen gebrannt, welche z. B. aus einer in die Kammer eingebrachten Schicht von teerhaltigem Sand entwickelt werden. Die Einw. der KW-stoffdämpfe soll die Härte

u. Bruchfestigkeit der Gegenstände beträchtlich erhöhen. (A. P. 1503150 vom 24/7. 1923, ausg. 29/7. 1924.) KÜHLING.

Klaus Appuhn, Altona-Othmarschen, **Curt Brüggmann**, Hamburg, und **Andreas Nielsen**, Wandsbeck, *Mit Rührvorrichtung versehener Behälter* zur Extraktion von Lsgg. u. Aufschlammungen nach D. R. P. 397599, dad. gek., daß zwecks Durchführung von Extraktionen mittels spezif. schwerer Lösungsm. das Rohr derart ausgebildet ist, daß seine Öffnung sich in kurzem Abstände von der Oberfläche der zu extrahierenden Fl. befindet. (D. R. P. 399293 Kl. 12e vom 13/8. 1922, ausg. 2/8. 1924. Zus. zu D. R. P. 397599; C. 1924. II. 1379.) KAUSCH.

Wilhelm G. Schröder Nachf. Otto Runge Akt.-Ges., Lübeck, *Homogenisieren von Flüssigkeiten*, dad. gek., daß man ohne vorhergehendes Zerreiben der Flüssigkeitsteilchen in Reibspalten o. dgl. mehrere Strahlen der Fl. mit hoher Geschwindigkeit ein oder mehrere Male aufeinander prallen läßt. (D. R. P. 401477 Kl. 12e vom 14/2. 1922, ausg. 4/9. 1924.) KAUSCH.

Paul Alfred Mallet, Frankreich, *Trennung von Körpern von verschiedenen Siedepunkten*. Man verbindet den die Gasgemenge erzeugenden Zersetzungsapp. mit einer Batterie von Kondensatoren, deren jeder auf bestimmten Temp. gehalten werden kann. (F. P. 548945 vom 15/3. 1922, ausg. 29/1. 1923.) KAUSCH.

Erwin Möller, Schweiz, *Abscheidung von in isolierenden Fluiden, insbesondere Gas suspendierten Stoffen*. Bei der elektr. Behandlung von Fl. (Suspensionen) wird in den Hochspannungsstromkreis eine besondere Löschvorr. für die zwischen den Elektroden oder den Polen der Hilfsfunkenstrecke entstehenden Entladungen angeordnet. (F. P. 25254 vom 31/3. 1921, ausg. 23/1. 1923. D. Prior. 21/10. 1919. Zus. zu F. P. 520518; C. 1921. IV. 781.) KAUSCH.

L'Air Liquide, Soc. anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, *Zerlegung von Luft oder anderen Gasgemischen durch Verflüssigung und Rektifikation*. (D. R. P. 401903 Kl. 17g vom 1/9. 1922, ausg. 10/9. 1924. — C. 1923. IV. 392.) KAUSCH.

Cheshire Kitchens Inc. und Walter Scott Morton, New York, *Entwässerungsverfahren*. Verwendet wird eine Vorr., die eine Anzahl miteinander in Verb. stehender Übergänge, von denen jeder in dichter Verb. mit einer Kammer steht, aus der das zu entwässernde Medium zugeführt wird. (E. P. 195335 vom 20/4. 1922, Ausz. veröff. 16/5. 1922. A. Prior. 21/3. 1922.) KAUSCH.

L. D. Hooper, Malvern, Worcestershire, *Aluminothermischer Prozeß*. Tonerdehaltige Substanzen, wie Bauxit, oder Lehm werden mittels metall. Al, gegebenenfalls bei Ggw. anderer Reduktionsmittel, wie Fe, Si, Ferrosilicium, Siliciumcarbid oder C reduziert. Die Reduktionsprodd., wie Si, Fe, Ti, Ferrosilicium, werden von der Tonerde getrennt, indem man z. B. die erkaltete M. zerkleinert u. sie einem magnet. Scheidungsprozeß unterwirft. — Die Rk. kann in einer geeigneten Atm. unter Druck oder Vakuum stattfinden, wobei zweckmäßig ein Flußmittel, wie Flußspat oder Kryolith zugesetzt wird. (E. P. 217376 vom 14/4. 1923, ausg. 10/7. 1924.) OELKER.

III. Elektrotechnik.

Harold J. Payne, *Die moderne Praxis in der elektrolytischen Chlor-Kaustika-Produktion*. Besprechung der Herst. von kaust. Alkalien auf elektrolyt. Wege, wie sie gegenwärtig in Amerika gehandhabt wird. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 334—38.) PINCAS.

Norsk Handels og Industrilaboratorium A/S, Norwegen, *Heizwiderstände*, bestehend aus Schlackenbädern, welche 15—25% Fe u. 45—60% SiO₂ enthalten. Die Bäder sollen das unregelmäßige Verh. anderer als Heizwiderstände gebrauchter

Schlackenbäder nicht zeigen. (F. P. 570957 vom 21/9. 1923, ausg. 9/5. 1924. N. Prior. 23/9. 1922.) KÜHLING.

T. Ewan, Glasgow, *Elektrolyse*. Man scheidet Na aus Natriumamalgam durch Elektrolyse einer Lsg. von NaCN in fl. wasserfreiem NH₃ mit Amalgam als Anode ab, wobei der Elektrolyt während der Elektrolyse zwei Schichten zeigt, deren obere gel. Na u. deren untere gel. Cyanid enthält. (E. P. 218373 vom 3/4. 1923, ausg. 31/7. 1924.) KAUSCH.

T. Ewan, Glasgow, *Elektrolyse*. Man scheidet Alkalimetall aus Amalgam aus bei einer Temp. unter 100°, indem man eine Amalgamanode in einer elektrolyt. Zelle, in der sich als Elektrolyt die Lsg. eines inerten Alkalisalzes in einem inerten Lösungsm. befindet, verwendet. (E. P. 218563 vom 3/4. 1923, ausg. 31/7. 1924.) KA.

T. Ewan, Glasgow, *Elektrolyse*. Eine Lsg. des Jodids des gewünschten Metalles in fl., wasserfreiem NH₃ wird elektrolysiert. Der Elektrolyt scheidet sich dabei in zwei Schichten, deren obere eine Lsg. des in Freiheit gesetzten Metalles u. die untere eine Lsg. des Salzes ist. (E. P. 218606 vom 3/4. 1923, ausg. 31/7. 1924.) KA.

Percy Broadbent Crossley, Kingston Hill, England, *Elektrisch isolierende Überzüge auf Metallgegenständen*. Faserige oder blättchenförmige Silicate, wie Asbest, Glimmer o. dgl. werden gepulvert, möglichst sorgfältig gereinigt u. mit einem ebenfalls gepulverten Stoff gemischt, dessen F. niedriger liegt als der Punkt, bei dem das Silicat sein Hydratwasser verliert. Geeignet sind z. B. eine 68—75% PbO, weniger als 5% SiO₂ u. im übrigen B₂O₃ enthaltende oder eine aus 75% Pb u. 25% SiO₂ bestehende M. Diese Mischung wird mit W. u. etwas Ton, Stärke oder Gummi zum Brei angerührt, der zu überziehende Metallgegenstand durch den Brei gezogen oder in anderer Weise damit bedeckt u. die M. dann über den F. des Zusatzstoffes erhitzt. Die Mischung von Asbest, Glimmer o. dgl. u. Zusatzstoff kann auch mittels des Schoopschen Spritzverf. aufgebracht werden. (E. P. 217319 vom 14/3. 1923, ausg. 10/7. 1924.) KÜHLING.

Paul Hanfland, Berlin-Niederschöneweide, *Herstellung plastischer Massen* aus zerkleinerter Vulkanfaser u. einem Bindemittel, dad. gek., daß Vulkanfaser oder deren Abfälle oder nach dem Vulkanfaserverf. behandelte Cellulose in pulverförmigem Zustand mit allseitig aufgerauhter Oberfläche seiner Teilchen gebracht u. in diesem Zustand mit einem Bindemittel zu festen MM. gepreßt werden. — Die so hergestellten Preßkörper eignen sich zur Herst. elektr. Isolatoren. (D. R. P. 401377 Kl. 39b vom 30/3. 1923, ausg. 30/8. 1924.) FRANZ.

New Jersey Patent Company, West Orange, übert. von: **Le Roy S. Dunham**, Bloomfield, V. St. A., *Herstellung poriger Kupferoxydelektroden*. Fein gepulvertes CuO wird unter Zusatz von etwas W. innig mit flüchtigen oder zersetzlichen, gegebenenfalls krystallwasserhaltigen Salzen, wie Na₂SO₄, FeSO₄, Fe(NO₃)₃, (NH₄)₂SO₄, NH₄Cl, besonders aber CuSO₄ oder Cu(NO₃)₂ gemischt, die Mischung unter hydraul. Druck geformt u. gebacken, wobei das zugesetzte Salz sich verflüchtigt oder unter B. flüchtiger Erzeugnisse sich zers. u. einen porigen, haltbaren Rückstand hinterläßt. (A. P. 1486955 vom 21/2. 1922, ausg. 18/3. 1924.) KÜ.

Kwanzi Katsumori, Kobe, Japan, *Porige Elektroden*. Eutekt. Mischungen von ungefahr 80 Teilen Cu, 19 Teilen Bi u. 1 Teil Cd einerseits u. 90 Teilen Al, 9,8 Teilen Mg u. 0,2 Teilen Ca andererseits werden in Elektrodenform gebracht, über den F. der niedriger schm. Bestandteile erhitzt u. zentrifugiert. Es entstehen porige, aus fast reinem Cu bzw. Al bestehende MM. (E. P. 217465 vom 13/8. 1923, ausg. 10/7. 1924.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Company, übert. von: **John Wesley Marden**, East Orange, und **John Edward Conley** und **Thomas Philip Thomas**, Bloomfield, *Überziehen von Metalldrähten, Elektroden u. dgl. mit Thorium*. Der zu überziehende Metalldraht wird als Kathode eines Gleichstroms verwendet unter Benutzung einer

Anode aus Kohle o. dgl. u. einer zweckmäßig unter Zusatz von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ oder PbCO_3 bzw. FeCl_2 hergestellten wss. Lsg. von $\text{Th}(\text{OH})_4$ in Fluorborsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure oder milchsäurem Kalium. Enthielten die Elektroden Pb oder Fe, so ist auch der Überzug blei- bzw. eisenhaltig. Der Überzug erhöht die Fähigkeit der Elektrode, Elektronen auszusenden. (A. P. 1487174 vom 31/7. 1922, ausg. 18/3. 1924.) KÜHLING.

Accumulatoren-Fabrik Akt.-Ges., Berlin, *Scheider für elektrische Primär- und Sekundärelemente*, dad. gek., daß sie aus Holz bestehen, welches durch starken Druck u. hohe Temp. getrocknet u. verdichtet ist. — Die Scheider werfen sich nicht u. reißen nicht. (D. R. P. 400013 Kl. 21b vom 27/6. 1920, ausg. 31/7. 1924.) KÜHLING.

Union Carbide & Carbon Research Laboratories, New York, übert. von: **George W. Heise**, Elmhurst, und **Clarence W. Brokate**, Danbury, V. St. A., *Primärelemente*. Zwecks Erhöhung der Depolarisationswrkg. wird einen alkal. Elektrolyten u. eine depolarisierende Kupferoxydelektrode enthaltenden Elementen NH_3 , NH_4 -Salze, Gelatine oder andere stickstoffhaltige Stoffe, sowie ein das CuO sulfierender Stoff wie Alkalisulfide, -polysulfide o. dgl. zugefügt. (A. P. 1484781 vom 14/12. 1921, ausg. 26/2. 1924.) KÜHLING.

Magno Storage Battery Corporation, New York, übert. an: **Svend M. Meyer** und **William James**, Brooklyn, *Sammlerbatterie*. Die als dünne Bleche ausgebildeten negativen Elektroden der Batterie, welche zwischen einer Anzahl positiver Elektroden angeordnet u. von diesen in üblicher Weise durch Scheider getrennt werden, bestehen aus einer Legierung von Sn, Pb, Zn u. Sb. In der Diagonale sind sie mit dünnen Bleistreifen belegt. Unter der Einw. starker Ströme bedecken sie sich mit einem Überzug von Metalloxyden, welcher dem Stromdurchgang starken Widerstand entgegengesetzt u. den Sammler bei Kurzschluß schützt. (A. P. 1475503 vom 27/10. 1921, ausg. 27/11. 1923.) KÜHLING.

Union Carbide & Carbon Research Laboratories, Inc., New York, übert. von: **George W. Heise**, Elmhurst, und **Clarence W. Brokate**, Danbury, V. St. A., *Elektroden von Primärelementen*. Um Zerstörung der Anoden, besonders Zinkanoden von Primärelementen, bei offenem Stromkreis zu vermeiden, werden die Anoden mit unl. Seifen, z. B. Zink- oder Aluminiumoleat überzogen, oder es wird, wenn der Elektrolyt Schwermetallionen enthält, diesem eine l. Seife zugesetzt. Die Leistung des Elements soll durch diese Maßnahme nur unwesentlich verringert werden. (A. P. 1484783 vom 2/2. 1922, ausg. 26/2. 1924.) KÜHLING.

Union Carbide & Carbon Research Laboratories, Inc., New York, übert. von: **George W. Heise**, Bayside, V. St. A., *Elektrolyte für Trockenelemente*. Feste Ätzalkalien werden mit Stärke, Weizenmehl o. dgl. innig verrieben. Die Mischung dient als Elektrolyt von Trockenelementen, welche, um Zerfließen des Ätzalkalis zu verhüten, dicht verschlossen u. gegebenenfalls durch eine passend angeordnete Petroleumschicht geschützt werden. Um die Elemente in Tätigkeit zu versetzen, wird W. zugegeben, welches den Elektrolyten in eine gallertartige M. verwandelt. (A. P. 1484784 vom 6/9. 1922, ausg. 26/2. 1924.) KÜHLING.

Albert E. Hanson und **Howard Moe**, St. Paul, V. St. A., *Elektrolyt für Batterien*, bestehend aus einer Mischung von „Epson“-Salzen, gepulvertem Alaun, KOH, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Glycerin u. verd. H_2SO_4 . (A. P. 1487235 vom 9/9. 1922, ausg. 18/3. 1924.) KÜHLING.

Edison Storage Battery Company, übert. von: **Thomas A. Edison**, West Orange, V. St. A., *Erneuerung von Sammlerelektroden*. Die akt. M. verbrauchter positiver Platten alkal. Sammler wird mittels W. oder besser einer 20%ig. Lsg. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aufgeweicht, auf ein Sieb geschüttet, dessen Maschen enger sind, als die Teilchen des metall. Ni u. durch Nachwaschen letzteres vom Hydroxyd ge-

trennt. Dieses wird gegebenenfalls von anhaftender $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. befreit u. dann so lange mit einer sd. alkal. Lsg. von Glycerin behandelt, bis die M. vollständig in $\text{Ni}(\text{OH})_2$ übergegangen ist. Letzteres wird noch kurze Zeit mit starker HCl o. dgl. verrührt, um Fe u. Eisenoxyde zu lösen, ausgewaschen u. bei 100° getrocknet. Der abgeseibte Rückstand von metall. Ni wird etwa 5 Min. mit starker HCl behandelt, um Fe u. dgl. zu entfernen, ausgewaschen u. getrocknet. Die so gereinigten Stoffe werden zur Herst. neuer Elektroden benutzt. (A. P. 1488481 vom 26/4. 1922, ausg. 1/4. 1924.)

KÜHLING.

Union Carbide & Carbon Research Laboratories, New York, übert. von: **George W. Heise**, Elmhurst, *Depolarisationsmischung*. Aus zerreiblichen Pyrolusiten u. künstlich hergestelltem MnO_2 , welche zur Herst. von Braunstein-Kohlelektroden weniger geeignet sind als harte Pyrolusite, werden Depolarisationselektroden gewonnen, welche den mittels harter Pyrolusite hergestellten gleichwertig sind, wenn sie mit gesätt. Lsgg. von $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ oder ähnlichen Salzen getränkt, mit Kohle, besonders Petroleumkoks gemischt, dann fein gemahlen u. gepreßt werden. (A. P. 1484782 vom 30/1. 1922, ausg. 26/2. 1924.)

KÜHLING.

David Reichinstein, Charlottenburg, *Elektrolytischer Stromverstärkungs- und Verdrängungseffekt*. Durch Zusatz eines Oxydationsmittels wie Chromsäure zum Elektrolyten wird eine stärkere u. gleichmäßigere Stromzunahme erzielt (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 99. 275; C. 1922. I. 606). (E. P. 183455 vom 17/7. 1922, ausg. 13/9. 1922. D. Prior. 19/7. 1921.)

MAI.

V. Anorganische Industrie.

Otto Legièur, *Methanol*. Vf. empfiehlt, international den Namen Methanol auch für den Handelsgebrauch zu verwenden, um die an Äthylalkohol anklingende Bezeichnung Methylalkohol zu vermeiden. (Chemistry and Ind. 43. 851. Sveriges Kemiska Industrikontor.)

BEHRLE.

R. H. Mc Kee und **C. M. Salls**, *Sulfurylchlorid*. III. *Hydrolyse zu Schwefelsäure und Salzsäure*. (II. vgl. S. 1842.) Die rationellste Verwertung findet SO_2Cl_2 durch Hydrolyse nach der Gleichung: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$. Die vorteilhaftesten Bedingungen zur Gewinnung von H_2SO_4 u. HCl hiernach wurden von den Vf. ermittelt u. gefunden, daß die Rk. am besten gelingt, wenn SO_2Cl_2 -Dämpfe bei 100° mit Wasserdampf reagieren. App. vgl. Original. (Ind. and Engin. Chem. 16. 833—36. New York, Columbia Univ.)

HABERLAND.

Heinrich Molitor, *Schwefelsäure und schwefelsaure Salze aus natürlichem Gips*. Das V. von Gips in Deutschland u. die Darst. von H_2SO_4 nach dem BAMBACH-Verf. werden beschrieben. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 62. 517—19. 529—34. Gohlis b. Dresden.)

DIETZE.

Louis Bucherer, *Die Entwicklung der Chlorkaliumfabriken des oberen Rheins seit 1919 und die aktuellen Probleme*. Zusammenfassende Darst. der KCl-Fabrikation im Elsaß. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 90. 426—41.)

PINCAS.

Jacques Walter, *Die Anwendung des van t'Hoffschen Diagramms auf die Erforschung der Probleme der Chlorkalifabrikation*. Auf Grund von VAN T'HOFFS Theorien über die B. ozean. Salzablagerungen wird die Bedeutung der von ihm aufgestellten Diagramme für die KCl-Herst. gekennzeichnet. Aus den Tabellen von PRECHT u. WITTJEN betreffend Löslichkeit von NaCl u. KCl werden die an die KCl-Fabrikation zu stellenden rationalen Forderungen abgeleitet. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 90. 442—53.)

PINCAS.

Gustav Blunck, *Wasserglas*. Vf. bespricht die Herst. von Wasserglas, seine Eigenschaften u. techn. Verwendungszwecke insbesondere in der Wäscherei u. Anstrichtechnik. (Seife 9. 200—205. Eberswalde.)

K. LINDNER.

International Nitrogen Co., Cleveland, übert. von: **James H. Reid**, Pittsburgh, *Stickstoffbindung*. Innerhalb eines Ofens befinden sich übereinander angeordnete Röhren, in denen sich Förderschnecken bewegen, u. die an den Enden durch abwechselnd links u. rechts angeordnete senkrechte Schächte miteinander verbunden sind. In den untersten Verbindungsschacht mündet ein Rohr, durch welches Stickstoff u. ein feinpulveriger Aktivator, z. B. ein Nitrat, in das oberste Rohr ein Fülltrichter, durch welchen ein Carbid, vorzugsweise CaC_2 , zugeführt wird. Vom untersten Rohr führt ein senkrechtes, mit Verschlussklappe versehenes Rohr in einen dicht schließenden Vorratsbehälter. Das Carbid durchläuft das Rohrsystem im Zickzackwege u. wird im stetigen Betriebe in stickstoffhaltige Verb. verwandelt. (A. P. 1483197 vom 14/11. 1919, ausg. 12/2. 1924.) KÜHLING.

Maschinenbau-Akt.-Ges. Balcke, Bochum, *Vorrichtung zum Lösen von Salzen insbesondere Kalisalzen* nach D. R. P. 398710, dad. gek., daß die zu den einzelnen Zellen gehörigen Heizkörper als flache gußeiserne Hohlkörper ausgebildet sind, die zwischen die Elemente eingesetzt werden u. je eine außerachsig liegende Durchlaßöffnung für die hindurchgehende Welle besitzen. (D. R. P. 399821 Kl. 121 vom 22/3. 1922, ausg. 12/8. 1924. Zus. zu D. R. P. 398720; C. 1924. II. 1387.) KAUSCH.

Darco Corporation, übert. von: **Maynard J. Creighton**, Wilmington, V. St. A., *Soda und aktive Kohle aus Natronzellstoffablauge*. Die Ablauge wird abgedampft, der Rückstand bei nicht zu hoher Temp. verascht u. dann bei 600° mit strömendem Dampf behandelt. Das Erzeugnis liefert beim Auslaugen eine farblose Sodalsg. u. eine Kohle, welche Knochenkohle um das 20-fache an Entfärbungskraft übertrifft. (A. P. 1483160 vom 28/3. 1922, ausg. 12/2. 1924.) KÜHLING.

Heenan & Froude Limited, England, *Konzentration von Natriumchlorid, Calciumchlorid und im besonderen von Salzwasser*. Das Salzwasser wird mit atmosphär. Luft in Berührung gebracht, nachdem es durch die Gase des Kompressors, der einen Teil der Kälteanlage bildet, erhitzt ist. Hierauf wird es durch eine Pumpe gegen einen Wasserkühleylinder geleitet. (F. P. 547924 vom 25/2. 1922, ausg. 28/12. 1922.) KAUSCH.

The Grasselli Chemical Company, Cleveland, Ohio, übert. von: **Henry Howard** und **Edward A. Taylor**, Cleveland, *Calciumarsenat*. Man mischt weißes As_2O_3 mit einem auf dieses wirkenden Metalloxyd in Ggw. von W., die erhaltene M. wird mit W. gelöscht u. in stark oxydierender Atm. geglüht. (Can. P. 234984 vom 29/1. 1923, ausg. 16/10. 1923.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfabrik, Norwegen, *Tonerde und Aluminiumnitrate*. Man behandelt z. B. Leucit mit HNO_3 , setzt zu dem dadurch erhaltenen Gemisch von Nitraten Al_2O_3 u. erhitzt die M. in einer NH_3 -Atm. auf $100\text{--}130^\circ$. (F. P. 548034 vom 28/2. 1922, ausg. 30/12. 1922. N. Prior. 25/10. 1921.) KAUSCH.

Kemet Laboratories Company, Inc., New York, übert. von: **Hugh Spencer Cooper**, Cleveland, V. St. A., *Zirkonsilicat*. Um natürlich vorkommendes Zirkonsilicat führendes Erz für Emailierzwecke nutzbar zu machen, wird es in üblicher Weise von fremden Erzen befreit, durch Naßvermahlen äußerst fein, zweckmäßig bis zur annähernden Kolloidität zerkleinert, unter Druck bei etwa 200° mit mäßig verd. H_2SO_4 oder HCl erhitzt, von der entstandenen Lsg. durch Filtern getrennt u. bei etwa 1000° geglüht. Das fast eisenfreie Erzeugnis wird entweder für sich, oder um glänzendere Flächen zu erhalten, in Gemeinschaft mit SnO_2 , ZrO_2 , metaantimonsaurem Na oder anderen Antimonverb., seltenen Erden oder ihren Phosphaten als Trübungsmittel gebraucht. (A. P. 1502421 vom 29/3. 1921, ausg. 22/7. 1924.) KÜHLING.

Antoine Henri Imbert, Schweiz, *Extraktion von Flüssigkeiten, die Stoffe gelöst oder suspendiert enthalten*. Um z. B. Hg zu gewinnen trinkt man eine poröse

M. (Holzfaserstücke, Gewebe usw.) mit einem Hg-Salz u. erhitzt diese alsdann auf 100—300°. Man erhält sodann metall. Hg in der M. eingeschlossen. (F. P. 25144 vom 5/7. 1921, ausg. 16/12. 1922. Zus. zu F. P. 526996; C. 1922. II. 141.) KAUSCH.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

K. Sellien, *Chlorierende Röstung von Zinksulfid*. Die chlorierende Röstung von ZnS unter bloßem Zusatz von NaCl ist nicht durchführbar, da das gebildete $ZnCl_2$ (F. 365°) das ungeröstete ZnS umhüllt. — Nimmt man an Stelle von NaCl die entsprechende Menge $CuCl_2$, so geht bei einer Rösttemp. von 300° das ZnS in eine in 1% HCl l. Form über, wobei auch das Cu mit gel. wird. Bei anderen Temp., 150, 200, 250 u. 350° wird ein Teil des Cu unter B. von Cu_2S unl. — Vorteilhaft erzeugt man das erforderliche $CuCl_2$ während des Röstprozesses, indem man eine Mischung von ZnS, NaCl u. Cu_2S bei 450° röstet. Das Zn löst sich in 1% HCl, während Cu unl. bleibt. — An Stelle von Cu_2S kann man auch Pyrit benutzen u. muß dann bei 500° rösten, wobei sich überwiegend $ZnCl_2$ bildet, während der Rest Zn in 1% HCl l. ist. — Bei der Röstung ist die an Zn gebundene Menge S unwesentlich für die Ausbeute, lediglich der an Cu u. Fe gebundene S ist maßgebend. (Mitt. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde 41. 88. 1923. Berlin-Dahlem.) LÜDER.

H. Dresler, *Aufgebevorrichtungen für Hochofen*. Vf. erörtert die Wichtigkeit gleichmäßiger Verteilung der Gase im Hochofen, führt Beispiele an Hand der Holzhochofen Schwedens u. der Steiermark an u. beschreibt neue Vorrichtungen zur gleichmäßigen, bezw. regulierbaren Verteilung der Beschickung, um den Gasen im Hochofen ihren Weg vorschreiben zu können. (Stahl u. Eisen 44. 973—79. Kreuztal, Kr. Siegen.) LÜDER.

O. Wehrheim, *Betriebsanlage und technische Gliederung nordamerikanischer Hochofenwerke*. Vf. gibt eine zusammenfassende Übersicht über die Anforderungen, die in Nordamerika von den Hochofenwerken an die Rohprodd., wie Koks u. Zuschlagstein u. den an Gebläsewind zu stellen sind. Weiter wird die techn. Gliederung der Betriebe sowie die maschinellen Anlagen u. ihre konstruktive Durchbildung u. die Vorbehandlung der Rohstoffe erörtert. (Stahl u. Eisen 44. 1005 bis 1012. Ymuiden.) BECKER-ROSE.

Hubert Hermanns, *Die technischen und wirtschaftlichen Grundlagen der italienischen Eisen- und Stahlindustrie, namentlich der Erzeugung von Elektrostahl-Formguß*. (Gießereiztg. 21. 357—78. Berlin.) LÜDER.

R. Kühnel und **E. Neseemann**, *Das Gefüge hochwertigen grauen Gußeisens*. Das Gefüge von hochwertigem grauem Gußeisen, d. h. einem Material mit einer Zugfestigkeit von mehr als 18 kg/qmm, besteht aus Perlit, Graphit u. Phosphideutektikum. Die Bezeichnung dieses Phosphideutektikums ist noch nicht einwandfrei festgelegt; der Name Ledeburit sollte nur auf reines Fe-C-Eutektikum beschränkt werden. — Genannte Legierung läßt sich mikr. nur schwer vom sogenannten Perlitguß unterscheiden, da auch dieser stets Phosphideutektikum enthält. — Vf. weist an Hand eines Beispiels darauf hin, daß man auch vor dem Bekanntwerden des Perlitgußverf. immer bestrebt gewesen ist, bei Herst. von Qualitätsware einen Guß der bezeichneten Gefügebestandteile zu erzeugen. (Stahl u. Eisen 44. 1042—44. Berlin.) LÜDER.

Karl Sipp, *Perlitgußeisen und seine Anwendungsmöglichkeiten*. Perlitgußeisen ist eine graue Gußlegierung, deren Gefüge überwiegend aus dem Eutektoid Perlit besteht. Gegenüber dem üblichen Grauguß zeichnet es sich durch eine hohe Zugfestigkeit (25—30 kg/qmm) aus. Weitere Vorteile sind große Zähigkeit u. Verschleißfestigkeit, dichtes, gleichmäßiges lamellarisches Gefüge, niedrige Brinellhärte (180 Einheiten) u. daher gute Bearbeitbarkeit, spannungsfreier Guß, hohe Gefüge-

u. Formbeständigkeit u. geringe Neigung zur Lunkerbildung. Wegen dieser Eigenschaften stellt der Perlitguß ein vorzügliches Material für hochbeanspruchte Maschinenteile dar. (Gießereiztg. 21. 379—85. Mannheim.) LÜDER.

Werner Riede, *Rekristallisationserscheinungen an dauerbeanspruchten Stählen*. Vf. untersucht bei gebrochenen Probestählen, welche zur Feststellungen von Ermüdungserscheinungen Dauerschwingungen unterworfen worden waren, den Einfluß der Kräftwrgk. auf das Gefüge. Durch Wärmebehandlung wurde gezeigt, daß die Rekristallisation in den hochbeanspruchten Querschnitten anders verläuft als in den weniger beanspruchten Stellen. Mithin muß eine Gefügeänderung stattgefunden haben. (Stahl u. Eisen 44. 880—83. Halle.) BECKER-ROSE.

Kühnel und Marzahn, *Versuche zur Herstellung diebessicherer Bleiplomben*. Gewöhnliche Pb-Plomben können durch eine Pb-Sb-Legierung ersetzt werden. Bei $\frac{1}{2}\%$ Sb nimmt die Sprödigkeit schon merklich zu, so daß die Öffnungsmöglichkeit solcher Plomben erschwert wird. Die Prägarbarkeit wurde begünstigt. Die Grenze konnte bis 8% Sb gesteigert werden, ohne daß die Prägarbarkeit u. Zusammendrückbarkeit der Plomben gelitten hätte. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 278—79.) BECKER-ROSE.

Kühnel, *Einiges über das Walzkupfer*. Der Vf. erörtert teils an Hand der Literatur, teils an Hand eigener Verss. die Erscheinungen des Lagerbruches, des Holzfaserbruches, des Schieferbruches u. die Zeilenbildung im *Walzkupfer* als Folge von Schmelz- u. Gießereifehlern. Diese sind bedingt 1. durch Einschlüsse, die als Fremdkörper mechan. im Metallbad festgehalten werden, 2. durch Hohlräume, 3. durch Entmischungen u. 4. durch Einschlüsse von Stoffen, die bei der Erstarrung aus dem Cu wieder auskristallisieren u. dann nachteilig die Eigenschaften des Walzkupfers beeinflussen. Ferner wird der Einfluß der Wärmebehandlung auf die mechan. Eigenschaften, die Ursachen der Sprödigkeit, die Überhitzung u. Rekristallisation u. die Wärmereckung besprochen. Tabellen über Festigkeits- u. Härteeigenschaften verschiedener Cu-Arten sind angeführt. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 99—103. 138—41.) BECKER-ROSE.

Léon Guillet, *Das Aluminium und seine Anwendungen*. Vortrag über die Fabrikation des Al u. seiner Legierungen. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 90. 454 bis 470.) PINCAS.

G. Masing, *Das Aufreißen von Messing durch innere Spannungen*. Anschließend an Arbeiten von MOORE u. BECKINSALE (Metal Ind. [London] 16. 267. Engineering 109. 393; C. 1920. IV. 13. 87) u. MOORE, BECKINSALE u. MALLINSON (Journ. Inst. Metals 25. 35; C. 1921. IV. 1096) bestimmt Vf. mit C. Haase die Abhängigkeit des Aufreißens von *Messing* von den inneren Spannungen, indem er die Zeit mißt, welche vergeht, bis die in eine Hg(NO₃)₂-Lsg. getauchten Messingstücke aufreißen. Verwendet wurden Messingproben mit etwa 65% Cu u. geringen Beimengungen von Fe, Pb u. Sn. welche zu Blechen von 0,5 mm Dicke ausgewalzt wurden. Um eine stets vergleichbare Formgebung zu haben, wurden die Bleche in einem Erichsengerät schalenförmig ausgebogen. Außerdem wurde der Walz- u. Härtegrad eines jeden einzelnen Bleches gemessen. Bei der Formgebung wurde für jedes Blech die größte, ohne Aufreißen noch mögliche Eindruckstiefe gewählt. Die geformten Stücke wurden dann eine bestimmte Zeit erhitzt u. dann mit der Hg(NO₃)₂-Lsg. auf ihre Spannung geprüft. Es ergab sich, daß eine halbstündige Erhitzung auf 225 bis 250° ausreicht, um die durch die Formgebung bewirkte Gefahr des Aufreißens zum Verschwinden zu bringen. Bei weichen Blechen fand in ungeglühtem Zustand kein Aufreißen statt. Bei dem härtesten Blech war die Aufreißgefahr geringer als bei Blechen von mittlerer Härte. Sie ließ sich daher schon bei niedriger Temp. beseitigen. Waren die Gegenstände nach der Formgebung nicht erhitzt worden, dann war die Abhängigkeit der Zeit des Aufreißens von der Eindruckstiefe nur gering. Dagegen nimmt nach einer Wärmebehandlung auf 180—200° der Einfluß

der Tiefe auf die Zeit des beginnenden Aufreißens stark zu. Außer der Formgebung zeigt sich aber auch noch der Walzgrad von Einfluß. Mit zunehmendem Walzgrad nimmt die Aufreißgefahr zunächst bis zu einem Walzgrad von 30—50% zu, erreicht dann ein Maximum u. nimmt weiterhin wieder ab. Bei einer Erhitzung auf mittlere Temp. werden diese Unterschiede größer. Biegespannungsverss. zeigten, daß in diesen Fällen eine ähnliche Abhängigkeit der Aufreißgefahr vom Kaltreckungsgrad u. vom Betrag der aufgeprägten Spannung besteht wie bei den Erichsenproben. Doch ergibt sich hier außerdem die Beziehung zwischen Aufreißgefahr u. der unmittelbar zu berechnenden Spannung. — Aus diesen Verss. schließt der Vf., daß die Aufreißgefahr kein unmittelbares Maß für die bestehenden inneren Spannungen des Messings sind. Weiter werden einige Beziehungen zwischen inneren Spannungen u. der Verfestigung erörtert. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 257 bis 264. 301—7. Naturwissenschaften 12. 837—43.)

BECKER-ROSE.

F. Sauerwald, *Die Abhängigkeit der Härte von der Temperatur*. Verss. des Vfs. mit **Knehans**, die Fallhärte, welche als spezif. Verdrängungsarbeit bezeichnet wird, an Metallen zwischen Zimmertemp. u. F. zu messen, ergaben bei *Sn, Al, Cu, Sb*, daß die Härte mit steigender Temp. linear abnimmt u. daß kurz unterhalb des F. noch eine definierte Härte besteht. Der Härteabfall ist bei *Sb* am größten. Bei 13° beträgt sie 125,6, bei 51,4° 28,9. Bei *Cu* fällt die Härte zwischen 11 u. 1070° von 86,2 auf 16,03 ab, bei *Al* zwischen 11 u. 640° von 43,11 auf 12,1 u. bei *Sn* zwischen 17 u. 231° von 40,2 auf 14,3. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 315—16.) **BE.**

H. Röhrig, *Das Weichglühen von Aluminium*. Vf. unterwirft hartgewalztes *Al*-Blech (99,05% *Al*, 0,55% *Fe*, 0,40% *Si*) einer Wärmebehandlung bei verschiedenen Temp. u. bei wechselnder Glühdauer. Nach dem Abkühlen wurden die Proben Zerreißverss. ausgesetzt. Dabei zeigte sich, daß der Werkstoff mit einer sehr großen Geschwindigkeit aus den harten in den weichen Zustand übergeht. Bei 500° (Luftbad) genügt z. B. schon eine Glühdauer von 1 Min., um die Zugfestigkeit von 19,3 kg/qmm auf 13,6 kg/qmm herabzusetzen. Mit der Herabsetzung der Reißfestigkeit nimmt die Reißdehnung zu. Der Maximalwert der Dehnung u. der Minimalwert der Festigkeit wird bei Glühtemp. von 300—400° erreicht. Bei höheren Glühtemp. steigt die Festigkeit wieder etwas an. Diese Erscheinung ist aus der Löslichkeit des *Si* im *Al* zu erklären, welche mit steigender Temp. ansteigt. Andererseits wird alles als Verunreinigung vorhandene *Fe* innerhalb des *Al*₂*Fe*-*Al*-Eutektikums abgeschieden, da *Fe* im *Al* selbst bei höherer Temp. nicht l. ist. Bei mittlerer Glühtemp. bildet sich erst bei längerer Glühdauer das Minimum der Festigkeit aus. Bei sehr kurzen Glühzeiten nimmt die Festigkeit auch oberhalb von 400° noch weiter ab. Die ersten Anzeichen einer Rekrystallisation sind bei rund 250° zu bemerken. Sehr reines Metall rekrystallisiert schneller als grobkristallines. Rasche Abkühlung bedingt ein feines Korn, während langsame Abkühlung grobe Kernbildung begünstigt. Temperaturmessungen im Glühofen des Walzwerkes ergaben bei einer Ofentemp. von 320—350° einen Temperaturanstieg im Inneren des Blechpaketes von 35°/Stde. Die Innentemp. der Beschickung nähert sich asymptot. der Muffeltemp., ohne sie jedoch in 8 Stdn. erreicht zu haben. Durch Schwankungen in der Ofentemp. erklärt sich das teilweise (unerwünschte) Auftreten großer Kristalle im Werkstoff. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 265—70. Grevembroich, Erstwerk A.-G.)

BECKER.

Georg Titschack, *Beiträge zur elektrolytischen Abscheidung von Blei*. Es wurden verschiedene Elektrolyte zur Abscheidung von *Pb* verwendet. Eine Lsg. von 30 g *MgCl*₂, 3—5 g *HCl* in 100 cem W. löst bei 70—80° bis 4,1 g *PbCl*₂ u. liefert als Elektrolyt bei 2 Amp./qdm Stromdichte unter starkem Rühren brauchbare *Pb*-Niederschläge. — α -Naphthalinmonosulfosäure mit 1,88—2,56% gel. *Pb* u. einem Zusatz von Gelatine läßt sich in der Kälte, besser in der Wärme bei einer Stromdichte

von 1 Amp./qdm mit Erfolg als Elektrolyt verwenden, dagegen ist α -Naphthalindisulfonsäure nicht brauchbar. — Gute Pb-Ndd. wurden ferner aus einer Lsg. von PbTiF_6 mit 8,42% Pb, überschüssiger H_2TiF_6 u. Gelatinezusatz mit Stromdichten bis 2 Amp./qdm erhalten. Durch anod. Lsg. gelang es, eine 27,88%ig. PbTiF_6 -Lsg. herzustellen. — Pb-Ag- u. Pb-Bi-Legierungen wurden im PbTiF_6 -Elektrolyten raffiniert, wo Ag u. Bi als an der Anode festhaftender Schlamm zurückblieben u. sich an der Kathode Ag-, bezw. Bi-freies Pb ausschied. (Mitt. Materialprüfungs-Amt Berlin-Dahlem 41. 89—90. 1923. Berlin-Dahlem.) LÜDER.

Georg Eger, *Das Gefüge elektrolytisch hergestellter Metallbleche*. Der Vf. beschreibt die elektrolyt. Herst. von Cu-Kathoden u. von dünnen Blechen aus Fe-Ni-Legierungen. Bei der Herstellung techn. Metallkathoden empfiehlt es sich, das Mutterblech selbst erst auf einem mit Graphit oder Schellack überzogenen Metallblech elektrolyt. niederzuschlagen u. dann von diesem abzuziehen. Die Verwendung gewalzter Mutterbleche ist nicht ratsam, da in diesen stets Spannungen vorhanden sind, welche auch durch eine Wärmebehandlung nicht vollständig ausgeglichen werden. Im Gefüge der elektrolyt. niedergeschlagenen Metallkathode ist das Gefüge des Mutterblechs wieder zu erkennen. Das Loslösen des Elektrolyt-niederschlags von seiner Unterlage wird durch eine Walzstruktur derselben begünstigt, da in einem elektrolyt. hergestellten Blech die Krystalle in der Stromrichtung weiter wachsen. Dünne Bleche aus Fe-Ni-Legierungen von bestimmter Zus. wurden hergestellt, indem durch rasch aufeinander folgendes Wechseln der Bäder auf einer hoch polierten Messingunterlage dünne Schichten von Fe u. Ni niedergeschlagen wurden. Durch folgende Wärmebehandlung bei Temp. kurz unterhalb des F. wurden die einzelnen Schichten miteinander legiert. Nach 36st. Glühen im H_2 -Strom bei 1100° war die Diffusion der einzelnen Schichten ineinander beendet. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 134—35.) BECKER-ROSE.

W. H. J. Vernon, *Erster (Experimental-)Bericht an die Untersuchungskommission für Einflüsse der Atmosphärrillen*. Es wurde das Mattwerden (Anlaufen) von Cu, Zn u. Zn-Cu-Legierungen, Ni u. Ni-Legierungen, Ag u. Ag-Legierungen, Fe untersucht. Die eine Versuchsreihe bezieht sich auf Einflüsse der Atmosphärrillen (feuchte Luft, durch Hochofengase verunreinigte Luft), die andere auf Laboratoriumsver. (trockne u. feuchte Luft, Gemische von Luft u. H_2S bezw. SO_2). Es wurde systemat. nach 2 Methoden, der gravimetr. — (Gewichtszunahme), der opt. — (Best. des Reflektionsverlustes an der metall. Oberfläche) gearbeitet. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Trans. Faraday Soc. 19. 839—900.) K. WOLF.

Continuous Reaction Company Ltd., London, *Herstellung von Eisenchromlegierungen*. (D. R. P. 401172 Kl. 18b vom 30/5. 1922, ausg. 29/8. 1924. — C. 1923. II, 137 [E. P. 184844].) KÜHLING.

United States Ferro Alloys Corporation, übert. von: **Napoleon Petinot**, New York, *Kohlenstoffarme Stahllegierungen*. In einem Lichtbogenofen mit bas. Futter wird kohlenstoffarmes Fe geschmolzen. Auf das Eisenbad wird CaO u. kohlenstoffhaltiger Stoff gebracht, aus denen sich bei der Temp. des Lichtbogens CaC_2 bildet u. dann eine reduzierbare Verb. des Metalls, z. B. Cr, Mn, W, V o. dgl. zugeben, welches man mit dem Fe legieren will, z. B. Cr_2O_3 , CrO_4Ca oder Chrom-eisenstein. Diese Verb. setzen sich mit dem Carbid unter B. von CaO , CO u. Metall um, w. letzteres sich mit dem Fe des Bades vereinigt. Der Vorgang wird so oft wiederholt als erforderlich ist, um die gewünschte Metallmenge in das Eisenbad einzuführen. (A. P. 1484670 vom 3/6. 1922, ausg. 26/2. 1924.) KÜ.

Taylor-Wharton Iron and Steel Company, übert. von: **Richard D. Jordan** u. **John H. Hall**, High Bridge, V. St. A., *Manganstahl*. Kohlenstoff- u. phosphorarme Stahlabfälle werden bei Ggw. von CaO u. Sand, welche eine Oxydationswrkgg.

verhütende Schlackendecke bilden, mit Ferromangan zusammengeschmolzen. Unter rascher Steigerung der Temp. wird dann ein desoxydierendes Mittel u. wenn der Gehalt der Legierung an Si niedriger als 0,35% ist, eine solche Menge dieses Elements, daß das Erzeugnis 0,35—0,5% davon enthält, sowie, wenn erforderlich Mn, gegebenenfalls in Form von Mangansilicid, u. Kohle kurz vor Beendigung des Erhitzens zugefügt. (A. P. 1502642 vom 5/6. 1922, ausg. 22/7. 1924.) KÜHLING.

Eugène Espinasse, Albi, Frankreich, *Gleichzeitige Herstellung von Stahl und Zement*. (D. R. P. 399724 Kl. 80b vom 27/11. 1920, ausg. 21/8. 1924. — C. 1922. II. 139.) KÜHLING.

General Electric Company, übert. von: **Susan B. Leiter**, *Behandeln von Kupfer*. CuO enthaltendes Cu wird in nicht oxydierender Atmosphäre, z. B. in dicht schließenden kupfernen Behältern bei 875—925°, vorzugsweise bei 900° erhitzt u. dann unter Bedingungen abgekühlt, bei denen die Temp. der M., wenigstens zunächst, in der Stunde um 25° fällt. Das CuO befindet sich dann innerhalb des Metalles in kleinen Kugeln verteilt. In diesem Zustand bleibt die Festigkeit u. Duktilität des Cu beim Erhitzen in H₂ oder unter anderen reduzierenden Bedingungen unverändert, während das Metall sonst hierbei brüchig wird. (A. P. 1502857 vom 2/2. 1923, ausg. 29/7. 1924.) KÜHLING.

U. S. Reduction Co., übert. von: **George H. Starmann** und **Henry Lindenberg**, Chicago, *Verarbeitung von Aluminiumabfällen*. Über einem Bad von geschmolzenem Al wird eine Decke von geschmolzenem NaCl erzeugt u. die zu verarbeitenden Abfälle eingeworfen. Metall. Al sinkt durch die NaCl-Decke u. vereinigt sich mit dem Metallbad, die Beimengungen, Al₂O₃, AlN u. dgl., bleiben in der Salzschiicht. Nach einiger Zeit wird diese Schicht abgezogen u. mit W. behandelt, wobei sich aus dem Nitrid NH₃ bildet, das gewonnen wird, u. eine Lsg. von NaCl entsteht, die von ungel. Anteilen durch Filtern getrennt, abgedampft, geschmolzen u. wieder verwendet wird. (A. P. 1502129 vom 18/12. 1919, ausg. 22/7. 1924.) KÜHLING.

National Trust Company, Limited, Toronto, Kanada, übert. von: **Noak Victor Hybinette**, New York, *Nickellegierung*. Si- u. Cr-freies, z. B. elektrolyt. hergestelltes Ni wird in Behältern mit Si- u. Cr-freiem, z. B. aus gebranntem Magnesit bestehendem Futter mit Si-freier Kohle, z. B. Holzkohle, in solcher Menge erschmolzen, daß das Erzeugnis 1/2 bis etwa 2% C enthält. Si oder Cr enthaltendes Ni ist vor dem Verschmelzen mit Kohle durch Verblasen, welches diese Elemente unter Oxydation verschlackt, zu reinigen. Die Erzeugnisse besitzen nicht die für manche Zwecke unerwünschte große Härte der Si oder Cr enthaltenden Legierungen. (A. P. 1501906 vom 1/8. 1921, ausg. 22/7. 1924.) KÜHLING.

British Ulco Company Ltd., London, *Harte Bleilegierungen*. Die Legierungen bestehen aus 97—99,25% Pb u. 3—0,75% Ba u. Ca, wobei die Menge des Ba etwa doppelt so groß ist als die des Ca. Zur Herst. der Legierungen schm. man in einem gußeisernen Gefäß, welches später als Kathode dient, die erforderlichen Mengen von Pb u. BaCl₂, gibt dann eine Menge CaCl₂ hinzu, welche der verwendeten Menge von BaCl₂ annähernd gleich ist, bildet zwischen dem Gefäßinhalt u. einer Graphitanode einen Lichtbogen, senkt die Anode in die M. ein, sobald diese völlig geschmolzen ist u. leitet Strom hindurch, bis die Entw. von Cl₂ beendet ist. (Holl. P. 10965 vom 14/2. 1920, ausg. 15/4. 1924. A. Prior. 2/10. 1918.) KÜH.

Karl Müller und **Wilhelm Sander**, Essen, Ruhr, *Lagermetalle*, bestehend aus etwa 80% Pb, 10—15% Sb, 5—10% Sn, 0,5% P u. gegebenenfalls etwa 1% Fe. Die Einführung des P kann unmittelbar, zweckmäßiger nach Legierung des P mit Mn, Cu, Zn oder Messing erfolgen. Die Erzeugnisse bilden keine Schuppen u. reiben sich wenig ab. (A. P. 1502321 vom 29/8. 1921, ausg. 22/7. 1924.) KÜHLING.

Robert Hughes Evans, Detroit, V. St. A., *Härtungsmittel für Blei zwecks Herstellung von Lagermetallen*, bestehend aus 70 Tln. Sb, 25 Tln. Sn, 3 Tln. Cu u. 2 Tln. Bi. Zwecks Herst. dieser Legierung schmilzt man die angegebene Menge Cu mit 1—2 Tln. Sn zusammen, setzt das Bi der Schmelze zu u. mischt das Erzeugnis der geschmolzenen Mischung des Sb mit dem Rest des Sn bei. Zwecks Herst. des Lagermetalls werden 20 Tle. dieser Legierung mit 80 Tln. Pb verschmolzen. (A. P. 1502425 vom 13/11. 1922, ausg. 22/7. 1924.) KÜHLING.

Electro Metallurgical Company, übert. von: **William H. Smith**, East Cleveland, V. St. A., *Legierungen von hoher Hitzebeständigkeit, besonders geeignet zur Herst. von Geräten zur Metallbearbeitung*, werden erhalten durch Zusammenschmelzen von prakt. phosphor- u. schwefelfreiem kohlenstoffarmem Fe, Legierungen, welche Zr, Si, Fe u. gegebenenfalls geringe Mengen Ti enthalten u. Ferrochrom. Z. B. werden Fe mit einem Gehalt von 0,2—0,24% C, eine Legierung von 30 Tln. Zr, 47 Tln. Si, 18 Tln. Fe u. 3 Tln. Ti, sowie Ferrochrom, welches 60% Cr, 36% Fe, 2% Si u. 2% C enthält, legiert. (A. P. 1503772 vom 8/11. 1919, ausg. 5/8. 1924.) KÜHLING.

Fototone Co., Inc., Rochester, übert. von: **Lyndon D. Wood**, Bala, V. St. A., *Überzügen von Metalldrähten*. 40% Sr, 40% Ba, 10% Schwefel u. 10% Na₂WO₄ werden zusammenschmolzen. Mit dieser, gegebenenfalls wieder zum Schmelzen erhitzten Mischung werden Drähte o. dgl. überzogen, welche den elektr. Strom nicht leiten, durch den Überzug aber die Fähigkeit erlangen, ihn bei Belichtung durchzulassen. (A. P. 1504175 vom 22/9. 1922, ausg. 5/8. 1924.) KÜHLING.

J. B. Soellner Nachf. Reisszeugfabrik Akt.-Ges., Nürnberg, *Behandeln von Metallgegenständen*. Aus Elektronmetall bestehende Gegenstände werden in eine auf 110—120° erhitzte alkal., Lsgg., wie wss. Lsgg. von NaOH, denen oxydierende Stoffe, wie KNO₃, Fe(OH)₃, geeignete Metalloxyde o. dgl., u. gegebenenfalls alkali-beständige Farbstoffe beigemischt sind, getaucht, getrocknet, geglättet u. gegebenenfalls mit KW-stoffen, Ölen u. dgl. nachbehandelt. (E. P. 218619 vom 29/4. 1924. Auszug veröff. 27/8. 1924. Prior. 4/7. 1923.) KÜHLING.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Th. Wolff, *Farbenchemie und Farbenfabrikation im Altertum*. (Seifensieder-Ztg. 51. 278—80. 296—97. 316—17. 336—38. 359—60. 377. Berlin-Friedenau.) PFLÜCKE.

G. Holland Ellis, *Färben durch „kolloidales Löslichmachen“ oder „Dispersion“ unlöslicher Farbstoffe*. Die S. R. A. Farben. Aus den über das Färben von Acetatseide bekannt gewordenen Tatsachen wird der Schluß gezogen, daß die substantive Affinität eines Farbstoffs für Acetylcellulose annähernd proportional seiner Basizität u. umgekehrt proportional seiner Acidität oder seiner Fähigkeit ist, mit Basen Salze zu bilden. Ferner daß sie substantive Affinität eines Farbstoffs proportional seiner molekularen Einfachheit ist. Die von der British Celanese Co. in den Handel gebrachten S. R. A.-Farben sind in W., Öl u. A. unl. Farbstoffe, die durch Behandeln mit Ölsäure u. Neutralisieren mit NaOH l. gemacht sind. Das Färben mit diesen Präparaten erfolgt in der für direkte Farbstoffe üblichen Weise, seife-haltige Bäder befördern das Durchfärben u. Egalisieren der Acetatseide. Die Anwendung der Farbstoffe auch für andere Fasern wird näher beschrieben. (Journ. Soc. Dyers Colourists 40. 285—90.) SÜVERN.

J. Milbauer und Kamil Kohn, *Über Chromgelb*. Es wird die Herst. von Chromgelb vom Standpunkt der physikal. Chemie untersucht u. die Theorien über Chromgelbbildung krit. beleuchtet. (Chemické Listy 17. 213—17. 265—68.) STOJ.

A. H. Hubbell, *Ein verbessertes Verfahren der Ocker-Wäsche*. Vf. beschreibt die Gewinnung von Ocker in Cartesville in Georgia unter Verwendung eines neuen

Schlemmapp., der im Original abgebildet ist. (Engin. Mining Journ. Press 118. 336—38.) JUNG.

Heinrich Mayer, *Malerleim und andere Farbbindemittel*. Die mit W. als Verdünnungsmittel zu verarbeitenden Bindemittel mineral., pflanzlicher u. tier. Herkunft werden besprochen. (Farbe u. Lack 1924. 340. 350.) SÜVERN.

J. H. Calbeck, *Die Ölabsorption durch Farben*. Außer der primären Absorption von Ölen, die bei der B. der Pasten stattfindet, gibt es noch eine sekundäre Absorption, welche auf den Eigenschaften sowohl des Öls als auch des Farbstoffs beruht. Die wichtigsten, diese Art von Absorption beeinflussenden Faktoren sind: die Größe der auszufüllenden Zwischenräume zwischen den Farbstoffteilchen, die netzenden Eigenschaften des Öls, die Natur der Oberfläche der Farbstoffteilchen, die Größe der Farbstoffpartikel u. ihre geometr. Lage, ferner die Einwirkungszeit, Temp. u. a. Figuren u. Diagramme erläutern die theoret. Vorstellungen. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 377—82.) PINCAS.

Ed. Justin-Mueller, *Die Besonderheit einiger Reaktionen der Carrageenflechte Chondrus crispus, besonders auf gewisse therapeutisch verwendete Farbstoffe*. Der Inhalt deckt sich im wesentlichen mit dem einer schon referierten Abhandlung (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 390; C. 1924. I. 2741). (Journ. Pharm. et Chim. [7] 30. 154—61.) SPIEGEL.

H. Kohnstamm & Co., Inc., New York, übert. von: **Robert A. Phair**, *Waschen von Faserstoffen*. Nach dem Bleichen mit Hypochloriten oder nach dem Abkochen mit Langen wird die Faser mit einem Gemisch einer sauren F-Verb. z. B. saurem Natriumfluorid, Natriumsilicofluorid, u. einem reduzierend wirkenden Stoff, NaHSO₃, behandelt. (A. P. 1483519 vom 18/7. 1921, ausg. 12/2. 1924.) FRANZ.

William Charles Augustus Mate, London, und **Cornelius Pickstone**, Radcliffe, Lancashire, *Bleichen von Textilfasern*. Man tränkt das Garn, Gewebe usw. mit der Lsg. eines Pulvers, das man durch Vermischen von Soda u. NaHCO₃ u. darauffolgende Einw. von Cl₂ erhalten kann, 2—6 Stdn. nach dem Waschen mit k. W. wird mit einer Lsg. von NaOCl, die mit dem Pulver aus Soda u. NaHCO₃ versetzt ist, gebleicht, nach dem Waschen mit h. u. k. W. wird entchlort. (E. P. 214079 vom 9/4. 1923, ausg. 8/5. 1924.) FRANZ.

Société Mannoury & Cie., Frankreich, (Seine), *Verfahren, um die bei der Wäsche vegetabilischer Gewebe anfallenden Laugen als Heizmittel zu verwenden*. Nach dem F. Hauptpat. 549483 wurden die Laugen unter Druck in eine Verbrennungskammer zerstäubt. Nach der vorliegenden Erfindung wird den Laugen bei der Zerstäubung noch Luft oder Dampf unter Druck zugefügt. In der Asche befinden sich die anorg. Salze. (F. P. 26619 vom 27/6. 1922, ausg. 6/2. 1924. Zus. zu F. P. 549483.) OELKER.

Hermann Epstein, New York, *Färbeverfahren*. Stränge der zu färbenden Faser, Kunstseide usw. werden angefeuchtet, dann werden die Stellen, die nicht gefärbt werden sollen, durch Klammern abgedeckt; nach dem Färben werden die Klammern entfernt u. mit Ricinusölsulfosäure u. W. behandelt. (A. P. 1498079 vom 26/10. 1922, ausg. 17/6. 1924.) FRANZ.

Carl Gentner, Göppingen, *Färben von Geweben, Wildleder*. Man färbt das Gewebe, Wildleder usw. durch Einreiben mit einem Beutel, der die Farbstoffe als feines kolloidales Pulver enthält, das Gewebe des Beutels ist so dicht, daß es nur die feinsten Farbstoffteilchen durchläßt. (E. P. 212804 vom 21/6. 1923, ausg. 10/4. 1924.) FRANZ.

Lucis Trust, Ridgely, übert. von: **Elmer Ellsworth Dougherty**, Glen Ridge, V. St. A., *Lithopon*. Wss. Lsgg. von BaS u. ZnSO₄ werden in üblicher Weise vereinigt, das Gemisch von Nd. u. Lsg. von der Decke eines Turmes aus

zerstäubt u. zugleich von der Glühvorr. kommender h. Luft ausgesetzt. Durch einen Ventilator wird das entstehende Gemisch von fein verteiltem Lithopon u. h. feuchter Luft nach dem Boden des Turmes u. von da in die Glühkammer gesaugt, u. gelangt von da in Behälter, in denen das Lithopon abgeschreckt u. gewaschen wird. Von hier aus wird letzteres in feuchtem Zustande in einem zweiten Turm zerstäubt u. mit h. Luft behandelt, worauf es in einem Staubsammler von dem Luftstrom geschieden wird. (A. P. 1474766 vom 29/11. 1922, ausg. 20/11. 1923.) KÜ.

John Walsh, Prides Crossing, V. St. A., *Farbe* bestehend aus gepulverter Gelatine, gepulverter Stärke u. Kreide. Zum Gebrauch wird die M. mit h. W. verrührt u. auf die zu färbenden Gegenstände, vorzugsweise Glaswände von Gewächshäusern aufgesprüht. (A. P. 1483136 vom 14/12. 1922, ausg. 12/2. 1924.) KÜ.

XV. Gärungsgewerbe.

Dietrich Wiegmann, *Die Bitterstoffe beim Sudprozeß*. (Vgl. S. 1288.) Die Annahme, daß der Hopfen dann gut ausgenutzt ist, wenn die Hopfentreber keinen oder wenig Bitterstoff mehr enthalten, ist deswegen nicht richtig, weil bei zu langen Kochen ein Teil der Bitterstoffe verharzt. Andererseits muß man auch lange genug, etwa 1 Stde. kochen, da der bittere Geschmack erst nach einigem Kochen auftritt. — Ersparnisse an Hopfen können durch kräftiges Rühren sowie durch Benutzung des Hopfentlaugers (l. c.) erreicht werden. Vf. warnt vor Anwendung von Präparaten. Je Zentner Malz braucht man für dunkle nach Hopfen schmeckende Biere 48—50 g, für lichte starke gehopfte Biere 60—70 g. (Allg. Brauer- u. Hopfentz. 64. 819—20. Weihenstephan.) A. R. F. HESSE.

L. Griffin, *Alkohol aus Sulfitablauge*. Das Einengen der Lauge mittels des Wärmecompressors u. das Befreien der Lauge von SO₂ durch Dampf wird krit. besprochen. (Paper 33. 8. 1923; Papierfabr. 22. 363—64.) SÜVERN.

Bruno Simmersbach, *Alkoholgewinnung aus Sulfitzellstofflauge*. Vf. erörtert die wirtschaftlichen Verhältnissen in Schweden, die die Verarbeitung von Sulfitablauge auf A. ermöglichen u. im Vergleiche dazu die wirtschaftlichen Verhältnisse in Deutschland, die die Entw. dieser wertvollen Industrie stark hemmen. (DINGLERS Polytechn. Journ. 339. 109—13. Wiesbaden.) RÜHLE.

Krug, *Das Schönen von Wein mit Ferrocyankalium*. Vf. berichtet über das Ergebnis der zur Prüfung des Möslingerschen Verf. zur Schöning des Weines mit Fe(CN)₆K₄ vorgenommenen Verss., wonach die bis auf einen Resteisengehalt von 3—4 mg pro l geschönten Weine weder HCN noch eine merkliche Änderung ihrer chem. Zus. aufweisen. In geschmacklicher Hinsicht ist die mit einer Gelatine-Tanninbehandlung verbundene Schöning im allgemeinen ohne Einfluß, während bei Qualitätsweinen die Blutlaugensalzschöning eine merkliche Minderung insbesondere hinsichtlich der Bukettstoffe gegenüber der Gelatinebehandlung allein zu bewirken scheint. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 48. 96—101. Speyer.) MANZ.

G. Graff, *Fälschungen von Auslandsweinen*. Vf. berichtet über das Ergebnis der Unters. verfälschter Auslandsweine, insbesondere von unzulässig neutralisierten dunklen Malagaweinen, von als Süßwein u. als Arzneiwein bezeichneten Kunstweinen u. von mit Industriesprit versetzten Brennweinen. Das von KOMAROWSKY-V. FELLEBERG angegebene Verf. zur Best. der Aldehyde in Weindestillaten ergibt zuverlässige Ergebnisse; es ist lediglich zweckmäßig bei der Verseifung am Rückflußkühler 2 cem 1/2-n. AgNO₃-Lsg. zu verwenden, um eine zu starke Verd. zu umgehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 48. 122—28. Weinheim.) MANZ.

H. Wüstenfeld, *Welchen Einfluß hat das Verschließen der Lufteinzugsöffnungen auf die Oxydationstätigkeit eines Essigbildners?* Entgegen den bisherigen An-

schauungen sind die Essigbakterien in den Schnell essigbildnern nicht besonders stark luftbedürftig; sie lassen sich vielmehr weitgehend an Beschränkungen der Luftzufuhr anpassen. Bei vollkommenem Abschließen der unteren Luftzuzugswege zeigten die Essigbildner keinen Rückgang der Oxydationsleistung u. der Temp. Der Luftbedarf wird hierbei durch einen Kreislauf der Luft von unten nach oben u. umgekehrt gedeckt. Die Essigbakterien begnügen sich noch mit 3—7% O₂ in der Luft u. stellen ihre Tätigkeit erst dann völlig ein, wenn die Außenluft ganz abgeschnitten u. der O₂-Gehalt der Bildnerluft nahezu vollkommen verbraucht ist. (Dtsch. Essigind. 28. 225—27.) RÜHLE.

L. Dangi, *Neueinsäuerung einer durch Überoxydation erkrankten Essigfabrik*. Angabe der betriebstechn. Maßnahmen zur Erneuerung der Bildner. (Dtsch. Essigind. 28. 241—42.) RÜHLE.

H. Wüstenfeld, *Ventur als Wandbekleidung in Essigfabriken*. Vf. empfiehlt die Anwendung dieses säurebeständigen, glatten, geruchlosen u. abwaschbaren Wandanstriches, der von den Chem. Werken Marienfelde A. G. hergestellt wird. (Dtsch. Essigind. 28. 234—35.) A. R. F. HESSE.

Fleischmann Company, Ohio, übert. von: Henry A. Kohman, Roy Irvin, und Robert J. Cross, *Hefe*. Man bereitet eine Hefenährlösung, welche hauptsächlich Zucker, Getreidebestandteile u. eine anorg. N-Verb. enthält, welche letztere geeignet ist, der in der Nährlösung gezüchteten Hefe assimilierbaren N zuzuführen u. während dieser Assimilation Stoffe in Freiheit zu setzen, welche das Bestreben haben, die Acidität progressiv zu steigern, u. neutralisiert dann den schädlichen Überschuß an Säure durch einen sich entsprechend steigernden Zusatz eines Neutralisierungsmittels. (A. P. 1475494 vom 20/1. 1919, ausg. 27/11. 1923.) OELKER.

G. Gaux und A. Salmon, Avesnes-sur-Helpe, Nord, Frankr., *Hefe*. Aus Melasse, Grünmalz u. dgl. hergestellten, zur Hefebereitung geeigneten Würzen wird Molke zugesetzt, welche vorher zwecks Entfernung des Kaseins gekocht wird. Die Acidität kann teilweise durch Neutralisationsmittel herabgesetzt werden. (E. P. 217909 vom 18/6. 1924, Ausz. veröff. 13/8. 1924. Prior. 19/6. 1923.) OELKER.

Ward Baking Company, New York, *Hefe*. An Stärke, Proteinen u. Vitaminen reiche Abfälle, wie Getreidekeime, Reisschalen u. dgl. werden entfettet, dann bis zur Verkleisterung der Stärke mit W. gekocht u. verzuckert, worauf die so erhaltene Würze mit etwas Hefe versetzt u. vergoren wird. (Schwz. P. 105698 vom 6/10. 1922, ausg. 1/7. 1924. A. Prior. 22/3. 1922.) OELKER.

Elmer Donald Rogers, Detroit, Mich., *Entwässertes Malzextrakt*. Man kondensiert den Extrakt bei einer Temp. unter 130° Fahrenheit, kühlt die Fl. auf 60° Fahrenheit ab u. sprüht sie alsdann in einen Luftstrom von 175° Fahrenheit. (A. P. 1474381 vom 16/4. 1919, ausg. 20/11. 1923.) KAUSCH.

Soc. Ricard, Allenet et Cie., Melle, Deux-Sèvres, Frankr., *Entwässern von Alkohol*. Das Verf. des Hauptpat. wird in der Weise ausgeführt, daß als Fl., welche mit dem W. u. A. eine azeotrop. Mischung bildet, ein Gasolin verwendet, das keine unter 80° sd. Bestandteile enthält. (E. P. 217172 vom 23/1. 1924. Prior. 7/6. 1923, Auszug veröff. 30/7. 1924. Zus. zu E. P. 211454: C. 1924. I. 405.) OELKER.

André de Lalande, Algier, *Bereitung von Wein*. Von der Gesamternte der Weintrauben wird ein Teil, dem auch zerquetschte Trauben zugesetzt werden, nach dem Gähren mit 40 g Schwefelsäureanhydrid auf 10 hl versetzt. Dieser so behandelte Teil wird dann dem Rest des n. behandelten Weines zugesetzt. (F. P. 559543 vom 2/12. 1922, ausg. 17/9. 1923.) OELKER.

Société E. Barbet et Fils & Cie., Frankreich, *Aseptische Bereitung von Wein*. Zur Herst. von z. B. roten Weinen erhitzt man nach dem Auspressen den Saft u. die Schalen, insbesondere um aus den letzteren die l. Bestandteile wie Farbstoffe

herauszulösen. Der entstandene Most wird abgekühlt, die Rückstände werden abgepreßt u. die Gesamtl. vergoren. (F. P. 563184 vom 25/4. 1922, ausg. 28/11. 1923.) OELKER.

Société E. Barbet et Fils & Cie., Frankreich (Seine), *Aseptische Bereitung von Weinen*. In Abänderung des Verf. des Hauptpat. wird der aus den Trauben gewonnene Most durch Einleiten von Dampf oder Dampf u. Luft sterilisiert bezw. desodoriert. (F. P. 26591 vom 6/5. 1922, ausg. 1/2. 1924. Zus. zu F. P. 563184; vorst. Ref.) OELKER.

Société E. Barbet et Fils & Cie., Frankreich (Seine), *Aseptische Bereitung von Wein*. Es sind Vorr. zum Abkühlen des Mostes beschrieben, der nach den Verf. des F. P. 563184 u. des Zusatzes 26591 gewonnen wird. Mit Hilfe dieser Vorr. wird lediglich die Abkühlung des Mostes, aber nicht die der Kerne u. Schalen ermöglicht. (F. P. 26596 vom 16/5. 1922, ausg. 1/2. 1924. Zus. zu F. P. 563184; vorvorst. Ref.) OELKER.

Philippe Malvezin und Lucien Grandchamp, Frankreich, *Diffusion von Gasen in Flüssigkeiten oder Gasen zur Erzeugung chemischer oder physiko-chemischer Wirkungen mit Hilfe poröser Wände*. Man läßt O₂, N₂ oder andere Gase in Traubensaft diffundieren, um Weißweibildung herbeizuführen. (F. P. 25202 vom 27/7. 1921, ausg. 8/1. 1923. Zus. zu F. P. 512025.) KAUSCH.

Louis Boland, Frankreich (Marne), *Klären von Schaumweinen*. Man verwendet Mischungen physiolog. u. patholog. Gerbstoffe, denen man Leimlsgg. zusetzt, die Citronensäure enthalten. (F. P. 562481 vom 20/2. 1923, ausg. 12/11. 1923.) OELKER.

Société E. Barbet et Fils & Cie., Frankreich (Seine), *Herstellung alkoholfreier Beeren- und Fruchtweine*. Die bei niedriger Temp. gegorenen Fruchtsäfte werden zur Entfernung des A. unter Vakuum erhitzt. In die Fl. werden die bei der Erhitzung entweichenden CO₂ u. die aromat. Stoffe zurückgeführt. (F. P. 563923 vom 1/7. 1922, ausg. 17/12. 1923.) OELKER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

N. H. Fooks, Preston, Maryland, *Sterilisieren von Konservbüchsen*. Man führt die Gefäße durch einen Kessel, welcher ein mit Wasserdampf gesätt. permanentes Gas, z. B. Luft enthält, u. zwar bei einem über dem atmosphär. liegenden Druck u. einer über dem Kp. des W. liegenden Temp. (E. P. 177974 vom 10/3. 1921, ausg. 4/5. 1922.) OELKER.

Enpei Nishina, Tokio-Au, Japan, *Trocknen und Festmachen von Nahrungsmitteln*. Die fl. Nahrungsmittel werden durch Luft unter hohem Druck auf die Oberfläche eines in Bewegung befindlichen endlosen Filzbandes geschleudert. (E. P. 185725 vom 4/8. 1922, Ausz. veröff. 1/11. 1922. Prior. 3/9. 1921.) KAUSCH.

Richard Threlfall und George King, Birmingham, *Als Nähr- und Heilmittel geeignete Produkte*. Man mischt Lactalbuminverbb. u. H₃PO₄ oder Glycerinphosphorsäure oder beide oder einem Salze dieser u. verdampft gegebenenfalls die Lsg. (E. P. 188437 vom 3/9. 1921, ausg. 7/12. 1922.) KAUSCH.

Marie Louise Marsan, Schiltigheim-Strasbourg, *Malz- und Fleischpulverersatz*. Gewaschene frische Hefe wird mit alkal. W. bei erhöhter Temp. (45—60°) digeriert das Filtrat zur gewünschten Konsistenz verdampft. (E. P. 190147 vom 6/12. 1922, Ausz. veröff. 31/1. 1923. F. Prior. 6/12. 1921.) KAUSCH.

John Monteath Guthrie und William McEwan and Company, Limited, Edinburgh, *Nahrungsmittel aus Hefe*. Man peptonisiert Hefe ohne vorherige chem. Entbitterung durch Zusatz kolloidaler Absorptionsmittel (Kohle). (E. P. 197868 vom 12/7. 1922, ausg. 14/6. 1923.) KAUSCH.

Charles Woodland Chitty und Woodlands Limited, Dover, Behandlung von Weizen und Herstellung von Mehl und Brot. Bevor der Weizen gemahlen wird, führt man ihn in ein Gefäß (rotierende Trommel), in dem sich ein Halogengas (Cl_2) oder eine solches enthaltende Verb. (HCl , COCl_2) in unverd. Zustande befindet. (E. P. 191473 vom 12/10. 1921. ausg. 8/2. 1923.) KAUSCH.

Ward Baking Company, New York, übert. von: Henry Adolph Kohman, Roy Irvin und Ernest Salathial Stateler, Pittsburgh, Brotbereitung. Man verarbeitet Weizenglutin u. Erdnußbutter, Hefe u. die anderen Ingredienzien zu an Kohlehydraten armen Teig an u. bäckt ihn. (E. P. 186922 vom 3/10. 1922, Ausz. veröff. 29/11. 1922. A. Prior. 3/10. 1921.) KAUSCH.

George S. Titus und Frank M. Grout, Minneapolis, Minnesota, Herstellung von gesäuertem Brot. Man vermischt 50—90% des zur Verwendung kommenden Mehles mit 50—90% des erforderlichen W., setzt Salze (NH_4Cl , CaSO_4 u. a.) zu, welche als Hefeizmittel dienen u. läßt die Mischung eine Zeitlang stehen, um den Kleber zur Reife zu bringen. Danach setzt man der M. Hefe u. den Rest des Mehles nebst den sonst noch nötigen Teigbestandteilen zu, läßt den Teig zur Gärung noch $\frac{1}{2}$ —4 Stdn. stehen u. unterwirft dann die daraus geformten Brote dem Backprozeß. (A. P. 1502888 vom 24/1. 1923, ausg. 29/7. 1924.) OELKER.

Ward Baking Company, New York, übert. von: Charles Hoffman, Tuckahoe, Westchester, Harry Davett Grigsby, Brooklyn und Nathan Minton Gregor, Manhatten, N. Y., Angesäuertes Brot. Man entzieht Weizenkeimen, Maiskeimen usw. das Öl, kocht sie alsdann mit W. bis zur Gelatinierung, löst die Stärke u. führt sie in Zucker über. Dann wird die B-Vitamine enthaltende Lsg. konz. u. zum Brotteig gegeben, der dann verbacken wird. (E. P. 186633 vom 2/10. 1922, Ausz. veröff. 29/11. 1922. A. Prior. 1/10. 1921.) KAUSCH.

Ward Baking Company, New York, übert. von: Henry Adolph Kohman, Roy Irvin und Ernest Salathial Stateler, Pittsburg, Gesäuertes Brot. Man bringt in das Gemisch von Mehl, Hefe u. den anderen Bestandteilen diastat. u. proteolyt. Enzyme, die man durch Wachsenlassen von *Mucor rouxii* auf Kohlehydrat- u. Eiweißstoffen erzeugt hat. (E. P. 186923 vom 3/10. 1922, Ausz. veröff. 29/11. 1922. A. Prior. 3/10. 1921.) KAUSCH.

Charles Samuel Townsend und Munton & Baker (Bedford) Limited, London, Getreidenahrungsmittel. Man zerkleinert u. zerkrümelt Brot, mischt Malzextrakt hinzu, rollt den Teig in dünne Scheiben u. bäckt sie, bis sie durch u. durch gebräunt sind. (E. P. 192656 vom 12/5. 1922, ausg. 1/3. 1923.) KAUSCH.

Marcel Schoen, Paris, Getreidenahrungsmittel. Man vermischt Weizen-, Reis-, Mais-, Hafer- o. dgl. -mehl mit 1—13% Malzextrakt von hoher diastat. Wrkg. u. erhitzt dann bis zum Sieden. (E. P. 186043 vom 10/8. 1922, Ausz. veröff. 8/11. 1922. F. Prior. 15/9. 1921.) KAUSCH.

Kinjiro Sawada, Tokio, Japan, Reinigen von Reiskörnern. Man verwendet ein Gemisch von Reiskleie mit Sesam o. dgl. u. W. (E. P. 186603 vom 14/9. 1922, Ausz. veröff. 22/11. 1922. Japan. Prior. 27/9. 1921.) KAUSCH.

Brogdex Company, übert. von: E. M. Brogdex, Florida, V. St. A., Behandlung von Früchten u. dgl. Um Früchte u. dgl. in frischem Zustande zu konservieren werden sie mit einem Gemisch eines Wachsstoffes mit einem fl. Mineralöl oder einem KW-stoff auf der Oberfläche behandelt u. sodann gebürstet oder gerieben. (E. P. 189138 vom 16/11. 1922, Ausz. veröff. 17/1. 1923. A. Prior. 16/11. 1921.) KAUSCH.

Brogdex Company, übert. von: Ernest Marvin Brogdex, Florida, Apparat zum Behandeln von Früchten. Der App. besteht aus einer Vielzahl von parallel geschlossen aneinander liegenden Polierwalzen oder Bürsten, die in Richtung ihrer Längsachsen rotieren, wobei die Achsen in der gleichen annähernd horizontalen

Ebene liegen; die Walzen haben über sich elast. Vorr., u. Vorr. dienen dazu, die Früchte zwischen die Rollen u. die elast. Vorr. zu leiten. (E. P. 189463 vom 23/11. 1922, Ausz. veröff. 24/1. 1923. A. Prior. 26/11. 1921.) KAUSCH.

Ward Baking Company, New York, übert. von: **Charles Hoffman**, Tuckahoe, Westchester, **Harry Davett Grigsby**, Brooklyn und **Nathan Minton Gregor**, Manhattan, N. Y., *Nahrungsmittel*. Man zieht aus Reisschalen, Weizenkleie, Getreidekeimen u. dgl. das Öl aus, kocht sie bis die Stärke gelatinisiert ist u. verzuckert letztere. (E. P. 186634 vom 2/10. 1922, Ausz. veröff. 29/11. 1922. A. Prior. 1/10. 1921.) KAUSCH.

Plauson's (Parent Company), London, und **Hermann Plauson**, Hamburg, *Fruchtsäfte, -konserven u. dgl.* Die Säfte werden in Ggw. von natürlichem oder zugesetztem W. kolloidalisiert u. ein Teil des kolloidalen Stoffes entfernt. (E. P. 186756 vom 30/7. 1921, ausg. 2/11. 1922.) KAUSCH.

John Cutbertson, London, *Gefrieren und Konservieren von Fleisch*. Man läßt in das in einem evakuierten Raum befindliche Fleisch vor der Totenstarre Luft eindringen, die durch eine 10—25%ig. KMnO₄-Lsg. o. dgl. geleitet wurde. (E. P. 191249 vom 2/12. 1921, ausg. 1/2. 1923.) KAUSCH.

Charles Samuel Townsend, London, *Fischnahrungsmittel*. Man kocht Fisch, zerkleinert die M., entwässert sie in Form dünner Filme auf einer erhitzten Fläche, mahlt oder siebt sie. (E. P. 197729 vom 15/2. 1922, ausg. 14/6. 1923.) KAUSCH.

Johannes Kahn, Hamburg, *Konservierung des Gehalts von rohen Eiern*. Man mischt das Eidotter oder -weiß mit H₃BO₃- oder dgl. antisept. Lsg., bringt das Gemisch in gegen Oxydation geschützte Behälter, evakuiert diese u. füllt sie mit CO₂ unter Druck, worauf man sie luftdicht verschließt. (E. P. 191325 vom 8/4. 1922, ausg. 1/2. 1923.) KAUSCH.

André Müllertz, Kopenhagen, Dänemark, *Versandfähig machen von Milch u. dgl.* Durch den Raum, in dem die Milch in Gefäße verpackt wird, wird frisch filtrierte, erhitzte u. dann abgekühlte Luft geleitet. (E. P. 191905 vom 25/11. 1921, ausg. 15/2. 1923.) KAUSCH.

Bergedorfer Eisenwerk Aktiengesellschaft, Bergedorf b. Hamburg, *Milchsterilisierapparat*. Die Vorr. besteht aus einem sich drehenden Verteiler, der sich in einem aus 4 Abteilen bestehenden Gefäß befindet u. über 4 Heizstellen angeordnet ist. Die Auslaßventile werden durch die Heizkammer durchdringende Stangen beeinflusst. (E. P. 193828 vom 29/1. 1923, Auszug veröff. 25/4. 1923. D. Prior. 23/2. 1922.) KAUSCH.

Niels Jonus Nielsen, Aarhus, Dänemark, *Sterilisation von Fettkügelchen enthaltenden Flüssigkeiten*. Die Fll. werden durch ein rohrförmiges Sterilisierersystem u. dann durch ein eben solches Kühlsystem geschickt. (E. P. 190810 vom 30/9. 1921, ausg. 25/1. 1923. Zus. zu E. P. 20274/1913.) KAUSCH.

Cheshire Kitchens Inc. und **Walter Scott Morton**, New York, *Nahrungsmittel*. Man vermindert den Wassergehalt von vollgereiftem Käse (auf 18—22% bei Temp. bis 90° F.). (E. P. 191359 vom 19/4. 1922, Auszug veröff. 28/2. 1923. A. Prior. 4/1. 1922.) KAUSCH.

William Thomas Powling, London, *Geflügelkörnerfutter*. Man läßt durch eine Körnungsmaschine Fisch- oder Fleischmehl, das vorher gekocht, getrocknet u. mit Niederdruckdampf behandelt wurde, hindurchgehen. (E. P. 191261 vom 13/12. 1921, ausg. 1/2. 1923.) KAUSCH.

John Lewis, London, *Hühner- und Tierfutter*. Nahrungsmittelabfälle werden einer Zentrifugalextraktion für die fettige Feuchtigkeit in Ggw. von feuchtem Dampf ausgesetzt. (E. P. 198304 vom 8/12. 1922, ausg. 21/6. 1923.) KAUSCH.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

H. Pomeranz, *Theorie and Praxis des Sulferens von Ölen und Fetten*. Vf. bespricht die Einw. von H_2SO_4 auf organ. Körper arom. u. aliph. Natur, insbesondere auf Ricinusöl. Er vergleicht von kolloidchem. Gesichtspunkten Türkischrotöl mit Seifen u. weist auf die erfolgreiche Ersetzung des Türkischrotöls durch Seifen zum Avivieren von Alizarinrot u. zur Herst. von Appreturmassen hin. Als Netzmittel sowie als Seife, die gegen Ca- u. Mg-Salze beständig ist, ist Türkischrotöl durch gewöhnliche Seife nicht zu ersetzen. Die Art der Sulfurierung hängt beim Ricinusöl wie auch bei Robbentran, Klauenöl etc. vom Verwendungszweck der sulfurierten Prodd. ab. (Seifensieder-Ztg. 51. 480—81.) K. LINDNER.

H. de la Condamine, *Das Leinöl und seine Anwendungen*. (Ind. chimique 10. 488—90. 1923. 11. 10—12. 156—59. 351—54.) PFLÜCKE.

—, *Über das Sieden der Grundseife für pilierete Toiletteseifen und Beseitigung verschiedener Fehler beim maschinellen Werdegang*. Zur Gewinnung einer guten pilierten Toiletteseife ist die Herst. einer einwandfreien Grundseife Bedingung. Es wird je ein Ansatz aus Neutralfetten u. Fettsäuren mitgeteilt u. der Fabrikationsgang beschrieben. (Seifensieder-Ztg. 51. 533—34.) K. LINDNER.

E. L. Lederer, *Über Selbsterhitzung von Seifen*. Vf. berichtet von Erhitzungen von Seife in Spanform, die zur Verkohlung führten. Durchsichtige Seifenblätter mit 85% Fettsäure (8% W) — trocknende oder halbtrocknende Öle waren im Ansatz nicht enthalten — wurden w. zur Erzielung einer pilierfähigen Masse mit Seife von 70% Fettgehalt (14% W.) gemischt u. in Betonbottichen aufbewahrt. Nach wenigen Stdn. trat die Erhitzung ein, die zur Verkohlung der Seife im Innern führte. Vf. sieht als Ursache die Entziehung des W. aus der wasserreicheren Seife durch die wasserärmere an. Im Kleinen war der Vers. offenbar infolge zu starker Auskühlung u. der veränderten Druckverhältnisse nicht reproduzierbar. (Seifensieder-Ztg. 51. 479. Hamburg.) K. LINDNER.

Ziegler, *Über Selbsterhitzung von Seifen* (vgl. LEDERER, vorst. Ref.). Vf. teilt einen weiteren Fall aus der Praxis mit, bei dem Seifenspäne mit 84% Fettsäuregehalt durch Bedecken mit feuchten Jutesäcken verbrannten. Die Ursache ist die hohe Reaktionstemp., die sich bei der Wasseraufnahme aus den feuchten Säcken entwickelt. (Seifensieder-Ztg. 51. 533.) K. LINDNER.

C. Stiepel, *Seifenstearin*. Seifenstearin ist eine vollverseifbare harte Fettsäure, die aus animal. Fetten bei der Oleingewinnung entsteht. Titer 45—47°; Verseifbarkeit 98—99%; J-Zahl 31. Zus.: 65% Stearin, 35% Olein. Es eignet sich zur Herst. von Kernseifen, Halbkernseifen, Textilseifen u. Seifenpulvern. Für Oranienburger Kernseife können bis 40% Harz mitverarbeitet werden. (Seifensieder-Ztg. 51. 523.) K. LINDNER.

Hans Schwarz, *Haaröl*. Vaselineöle u. Paraffinum liquidum lehnt Vf. zur Herst. von Haarölen ab, da sie nicht resorbiert werden. Von den vegetabil. Ölen sind nur die nichttrocknenden geeignet. Vf. empfiehlt Mandelöl, kaltgepresstes Pfirsichkernöl, Olivenöl, fettes Senföl, kaltgepresstes Rüböl u. besonders Behenöl. Die Öle werden zur Konservierung mit einem Gemisch von Benzoe + Na_2SO_4 (wasserfrei) unter Umrühren erwärmt u. nach dem Dekantieren oder Filtrieren parfümiert. Zur Herst. von Klettenwurzöl werden 100 g Klettenwurzel mit 75 g 95%ig. A. 12 Stdn. behandelt, 1 kg fettes Öl zugefügt u. auf dem Wasserbade des A. verdampft. (Seifensieder-Ztg. 51. 535—36. Ebenhausen-München.) K. LINDNER.

—, *Analytische Einheitsmethoden für die Öl- und Fettindustrie*. Das italienische Komitee für Einheitsmethoden bringt eine Reihe analyt. Einheitsmethoden für die Öl- u. Fettindustrie in Vorschlag, damit die Einzelausschüsse anderer Länder daran anknüpfen bzw. die Anregungen verwerten können. Es

werden Methoden angegeben zur *Probeentnahme, Vorprobe, Best. des Wassergehaltes von Glyceriden u. Fettsäuren*. Die Analyse der Öle u. Fette zerfällt in die physikal. u. chem. Bestst. Erstere betreffen *D., Brechungsindex, opt. Brechungsvermögen, F., Tropfpunkt, E., Konsistenz, Viscosität, Farbe, mkr. Bild, DE., krit. Lösungstemp. u. Leuchtwert*. Die chem. Bestst. betreffen *Asche, Verunreinigungen, Ca-Seifen, Unverseifbares u. Gesamtfett*. Es werden Methoden für die Best. der Konstanten: *VZ., J-Zahl, Reichert-Meißl-Zahl, Hydrierzahl, therm. Grad u. Hydroxylzahl* sowie der Variablen: *SZ., EZ., u. Glyceringehalt* angegeben. Zum Schluß wird die Berechnung der freien Fettsäuren des Neutralfetts u. des Gesamtfetts aus der SZ. der reinen Fettsäuren besprochen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 403—7. 418 bis 423.)

K. LINDNER.

J. C. Malpas, *Bemerkungen über die Acetylzahl von Fetten*. An Stelle der von ELSBACH (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 30. 235; C. 1924. I. 523) zur Best. der Hydroxyl- u. Acetylzahl aufgestellten Formeln schlägt Vf. folgende vor: $\text{Hydroxylzahl} = [(p_2 - p_1) / p] \times 56,110 / 42,016$ u. $\text{Acetylzahl} = [(p_2 - p_1) / p] \times 56,110 / 42,016$. Hierin bedeutet p_1 das Gewicht der ursprünglichen Substanz, p_2 das der trockenen Substanz. (Chem. News 129. 141—42.) HAB.

A. E. Becker, *Entspricht die Zn/p-Funktion den Tatsachen?* Exakte Bestst. von *D., Viscosität u. Oberflächenspannung von Fetten* ergaben die Richtigkeit genannter Funktion. (Ind. and Engin. Chem. 16. 856—57. Elizabeth [N. J.]) GRIMME.

S. H. Bertram, H. G. Bos und F. Verhagen, *Quantitative Bestimmung von Cocosfett- und Buttersäurezusatz in Margarine*. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 445 bis 447. 459—61. Rotterdam. — C. 1924. II. 562.)

PFLÜCKE.

v. Mayer-Bugström, *Siedepunktsbestimmungen von Glycerin*. Vf. bestimmte die Kpp. von 10, 20, 30 bis 90%ig. *Glycerin-W.-Gemischen* bei 40 u. 760 mm Druck. Mit Hilfe der Formel von RAMSAY u. YOUNG werden die Kpp. der gleichen Lsgg. für die Drucke 100, 150 bis 700 mm berechnet. Die berechneten Temp. stimmen mit den beobachteten bis auf $\frac{1}{2}^\circ$ genau überein. Als Grenzwerte ergeben sich die Kpp.₄₀: W. 34,0°, 10%ig. Glycerinlsg. 34,4°; 90%ig. Glycerinlsg. 59,5°; u. Kp.₆₀ reines Glycerin 210,0°. Kpp.₇₆₀: W. 100°; 10%ig. Glycerin 100,9°; 90%ig. Glycerin 138°; reines Glycerin 290,0°. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 417 bis 418.)

K. LINDNER.

P. Heermann, *Neuere Methoden der Wasch- und Bleichmitteluntersuchungen*. Vf. bespricht die neueren Arbeiten von KRAIS, RISTENPART u. HEERMANN über die Wrkkg. von Bleichmitteln. Vf. ist im Gegensatz zu KIND (Melliands Textilber. 5. 117; C. 1924. I. 1713) nicht der Meinung, daß die Versuchsbedingungen der Praxis entsprechen müssen, da systemat. wissenschaftliche Verss. nicht mit Betriebsverss. zu identifizieren sind. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 378—80. Berlin-Lichterfelde.)

K. LINDNER.

Carl Dreyman, Baltimore, Maryland, *Extrahieren von Ölen und Fetten*. Man behandelt die öl- bzw. fetthaltigen Ausgangsmaterialien mit einem Fettlösungsm., scheidet aus der erhaltenen Lsg. das W. ab u. benutzt sie dann zur Extraktion frischer Ausgangsstoffe. Der Prozeß wird so lange wiederholt, bis die Lsg. genügend mit Fett angereichert ist, worauf dann das Lösungsm. in üblicher Weise entfernt wird. (A. P. 1503751 vom 9/7. 1920, ausg. 5/8. 1924.)

OELKER.

Philipp Lorenz Fauth, Dolzheim b. Wiesbaden, *Gewinnung von Ölen aus Ölsamen im kontinuierlichen Betriebe*. Die ölhaltigen Samen werden zerkleinert, ausgepreßt u. dann einer abwechselnden wiederholten Extraktion mit einem Lösungsm. u. Auspressung unterworfen. Das durch Auspressen erhaltene Öl wird mit dem durch Extraktion gewonnenen vereinigt, durch Verseifung der Fettsäuren von diesen getrennt, dann vom Lösungsm. befreit u. schließlich gebleicht, desodoriert u. filtriert.

Das aus den extrahierten Samen u. dem Extrakt wiedergewonnene Lösungsm. wird in den Prozeß zurückgeführt. (E. P. 214478 vom 28/5. 1923, ausg. 15/5. 1924.) OE.

The Solvent Extraction Refrigeration Company, Ltd., England, *Extraktion von Ölen unter Erzeugung von Kälte*. Man verwendet als Extraktionsmittel Gase, die sich leicht verflüchtigen lassen, oder niedrig sd. Fl., wie *Chloräthyl*, die beim Verdampfen hohe Abkühlungen liefern. (F. P. 563443 vom 9/3. 1923, ausg. 5/12. 1923.) OELKER.

Hans Harter, Würzburg, und **J. M. Meyer**, Kitzingen a. M., *Fetthärtung mit Hilfe von Katalysatoren*, dad. gek., daß die Katalysatoren durch Zusammenschmelzen von Metallen, wie Cu, Ni, Fe, Co, Pt o. dgl. einzeln oder zu mehreren zusammen unter Beimengung von Schamottemasse oder anderen kieselsäurehaltigen Substanzen, vorzugsweise im Knallgasgebläse, geschmolzen werden. — Der Katalysator ist für H, nicht aber für die in den zu härtenden Fetten u. Ölen enthaltenen Fremdkörper durchlässig. Eine Vergiftung der Kontaksubstanz durch diese Körper findet daher nicht statt, so daß die Lebensdauer dieser Katalysatoren erheblich größer ist als die der bisher verwendeten. Außerdem zeichnen sie sich durch große Stabilität aus. (D. R. P. 401010 Kl. 23 d vom 28/12. 1919, ausg. 25/8. 1924.) OELKER.

W. Douglas & Sons, Ltd., und **J. S. Nicol**, London, *Homogenisieren von Fetten*. Man preßt die Fette durch enge Kanäle, welche sich in u. zwischen den Wandungen konzentrisch ineinander angeordneter hohler Zylinder befinden, wobei einer derselben oder alle in Drehung versetzt werden können. (E. P. 181077 vom 1/3. 1921, ausg. 5/7. 1922.) OELKER.

Léon Grognot und **Charles Beck**, Frankreich, *Behandlung von Erdnußkuchen nach der Entölung*. Die Ölkuchen werden mit alkal. Lösungsm. zur Gewinnung der Eiweißstoffe behandelt. Der Rückstand ist reich an Stärke. Aus der Lsg. werden die Eiweißstoffe, insbesondere das Casein, durch Ansäuern gefällt. (F. P. 560335 vom 23/12. 1922, ausg. 2/10. 1923.) OELKER.

E. T. Pearson & Co., Ltd., und **T. W. F. Clark**, London, *Reinigen von Ölen*. Fischöle, Trane u. dgl. oder ihre unverseifbaren Bestandteile werden zwecks Geschmacks- u. Geruchsverbesserung in einer indifferenten Atm. mit N oder einem anderen indifferenten Gas behandelt, welches man vorher durch eine kochende indifferente Fl., wie W., CHCl₃, CCl₄, CS₂ o. dgl. geleitet u. dann auf eine 185° nicht überschreitende Temp. erhitzt hat. (E. P. 216363 vom 5/4. 1923, ausg. 10/7. 1924.) OELKER.

Pierre-Marie Lemoine, Frankreich (Gironde), *Gewinnung von Tran aus Fischlebern*. Zur Gewinnung von hellem Lebertran werden die Fischlebern bereits an Bord der Fischdampfer dadurch aufgearbeitet, daß man sie mit Dampf von niedriger Spannung (500—600°) behandelt. (F. P. 563050 vom 3/3. 1923, ausg. 24/11. 1923.) OELKER.

Dowdalls' Buttapat Dairies Limited und **Alfred Elias Levey**, Wilmington, *Verpacken oder Konservieren von Margarine*. Die Margarine wird in Block-, Rollen- u. dgl. Form in eine einzige Metallfolie hermetisch eingeschlossen. (E. P. 178278 vom 5/3. 1921, ausg. 11/5. 1922.) KAUSCH.

Adolf Welter, Crefeld, *Herstellung hochprozentiger, wasserfreier und haltbarer, nicht auswitternder, gepulverter oder geformter Seifen* mit oder ohne Zusatz von Fettlösungsm., dad. gek., daß man möglichst hochgespaltene oder dest. Fettsäure mit oder ohne Zusatz von Fettlösungsm. mit einem die doppelte Menge des zur vollständigen Verseifung notwendigen Betrages wenig übersteigenden Gewicht an wasserfreier calcinierter Na₂CO₃ bei einer die innige Mischung noch zulassenden niedrigen Temp. vermischt, worauf man die infolge Selbsterwärmung vollständig verseifte M. nach dem Erkalten in bekannter Weise zu einem feinen Pulver mahlt u. dieses in Stücke formt, oder die noch nicht vollständig erstarrte M. in einem

Arbeitsgang, bevor sie spröde geworden ist, durch mechan. oder hydraul. Pressen in Stränge formt u. dann erkalten läßt. (D. R. P. 396155 Kl. 23e vom 18/12. 1919, ausg. 23/8. 1924.)

OELKER.

Adolf Welter, Krefeld-Rheinhafen, *Herstellung hochprozentiger, wasserfreier und haltbarer, nicht auswitternder, gepulverter oder geformter Seifen* nach dem durch Pat. 396155 geschützten Verf., dad. gek., daß man an Stelle völlig wasserfreier calc. Na_2CO_3 eine äquivalente Menge feucht gewordener kalzinierter Na_2CO_3 mit höchstens 30% W. verwendet. — Der Prozeß verläuft noch vollständig in der im Hauptpat. dargelegten Art u. Weise u. ergibt Prodd., die neutral u. in W. völlig klar l. sind u. selbst nach jahrelangem Lagern keine Sodaauswitterungen zeigen. (D. R. P. 397222 Kl. 23e vom 18/2. 1923, ausg. 23/8. 1924. Zus. zu D. R. P. 396155; vorst. Ref.)

OELKER.

Severin Morgenstern, Leipzig, *Herstellung von Kernseifen*, dad. gek., daß man die in Triglyceriden emulgierten Alkalicarbonate unter gleichzeitiger Hinzufügung des zur Aussalzung des Kerns erforderlichen Quantum NaCl kaustifiziert. (D. R. P. 401252 Kl. 23e vom 28/6. 1922, ausg. 1/9. 1924.)

OELKER.

Henri Léon Carroll, Frankreich (Seine), *Herstellung einer weichen Seife für industrielle Zwecke*. Zur Herst. der Seife verwendet man als Zusatz billige sulfonierte Öle, wie sulfoniertes Fischöl oder sulfoniertes Wollfett. (F. P. 563934 vom 3/7. 1922, ausg. 17/12. 1923.)

OELKER.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Herstellung desinfizierender Seifen*, dad. gek., daß man den Seifenkörpern jeder Art u. Form Salze der Chloramide organ. Sulfosäuren setzt. — Die Seifen zeichnen sich durch eine vorzügliche antisept. Wrkg. aus, ohne die unangenehme Eigenschaft der Hautreizung zu zeigen. (D. R. P. 401011 Kl. 23e vom 11/4. 1922, ausg. 25/8. 1924.)

OELKER.

Severin Morgenstern, Leipzig, *Gewinnung unveränderlicher Harzseife aus Rohkolophonium*, dad. gek., daß letzteres in einem völlig verschlossenen Autoklaven bei einer Temp. von etwa 125° mit der äquivalenten Menge Alkallauge u. unter Zugabe von Kochsalz verseift wird u. dann nach Entfernung der Oberlage die überschüssigen Dämpfe bei etwa 105° aus dem Autoklaven abgeblasen werden. — Die Abscheidung der Kolophensäuren wird erleichtert. (D. R. P. 401327 Kl. 23e vom 2/8. 1922, ausg. 1/9. 1924.)

OELKER.

I. M. Aische, Buglawton, Cheshire, *Reinigungsmittel*. Man hydrolysiert sulfonierte Fette, Öle, Wachse durch Kochen mit W. oder verd. Säuren u. neutralisiert mit l. Alkalien oder Alkalicarbonaten. Das Mittel dient zum Entfernen von Wachsen, Ölen, Fetten u. dgl. aus Seide, Wolle, Baumwolle usw. (E. P. 214735 vom 29/1. 1923, ausg. 22/5. 1924.)

FRANZ.

Friedrich Freund, Meggen a. d. Lenne, Westf., *Kerzengießvorrichtung*. (D. R. P. 400779 Kl. 23f vom 12/4. 1923, aus. 23/8. 1924.)

OELKER.

E. K. Thomas, Cardiff, *Reinigungsmittel*. Man vermischt ein Öl, Olivenöl, Fischöl, mit stärkehaltigem Mehl. (E. P. 214893 vom 30/7. 1923, ausg. 22/5. 1924.)

FRANZ.

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

R. G. Fargher, *Die Eigenschaften des Baumwollwachses und ihre Beziehungen zum Abkochen und Bäuhen*. Der Ausdruck „Baumwollwachs“ umfaßt im gewöhnlichen Sinne ein heterogenes Gemisch aus Fetten u. den entsprechenden Säuren, Wachsen u. den sie bildenden Alkoholen u. Säuren u. Stoffen harzartigen Charakters. Soll ihre Entfernung beim Abkochen u. Bäuhen wirksam erfolgen, so muß ausgiebige Emulsion eintreten, ein verhältnismäßig hoher Betrag an freien Säuren ist

daher wesentlich. Vergleicht man die Eigenschaften des vor der Bleiche in der Baumwolle vorhandenen Waxes mit denen des nach der Bleiche verbleibenden u. untersucht man das Wachs in der gebrauchten Abkoch- u. Bäuchlauge, so zeigt sich, daß die Emulsion Aufschluß gibt über das Verh. des Waxes während der verschiedenen Bleichoperationen. Das emulgierte Material erleidet eine teilweise Verseifung, deren Stärke von den Behandlungsbedingungen abhängt. (Journ. Soc. Dyers Colourists 40. 283—85.) SÜVERN.

B. H. Moerbeek, *Kocherkontrolle zur Erhaltung eines regelmäßigen Stoffes*. Um überhaupt gleichmäßigen Stoff zu erhalten, muß möglichst gleichmäßiges Holz verwendet, eine etwa notwendige Mischung gründlich vorgenommen u. regelmäßig die Feuchtigkeit u. Länge der Schnitzel geprüft werden. Ferner ist die Lauge immer in derselben Stärke zu verwenden u. es ist auf gleichmäßigen Dampf (Temp.) zu achten. Es wird empfohlen, von jeder Kochung die Cl_2 -Verbrauchszahl nach SIEBER zu bestimmen u. den Kochmeistern Prämien zu geben für jede Kochung, die die vorgeschriebene Sieberzahl hat. (Papierfabr. 22. 409—10.) SÜVERN.

Teicher, *Bleichen von Holzschliff*. Das Bleichen mit Cl_2 , SO_2 u. NaHSO_3 ist beschrieben. (Zellstoff u. Papier 4. 187—89.) SÜVERN.

H. Postl, *Pergamentpapier, Pergamentpappe, Vulkanfiber, Celluloid*. Angaben über die verwendeten Ausgangsstoffe, das Pergamentieren u. Nachbehandeln, das Vulkanisieren mit ZnCl_2 , Weiterbearbeiten der Fiberplatten, Herst. von Celluloidplatten aus Baumwollpapierbahnen. (Papierfabr. 22. 410—15. Biedermannsdorf b. Wien.) SÜVERN.

Harold S. Bolton und Charles Dorée, *Cellulose und kolloidales Eisen*. Verss. mit dialysierter u. nicht dialysierter Lsg. von kolloidalem Fe bei Kattun ergaben, daß kolloidales Fe Cellulose auch bei höheren Temp. nicht schädigt. Das von HAERTING (Kolloid-Ztschr. 25. 74; C. 1919. III. 861) bei Papier mit reiner, säurefreier $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ -Lsg. erhaltene braune Pulver war wahrscheinlich eine Hydrocellulose, die durch Einw. von HCl in der kolloidalen Fe-Lsg. sich gebildet hatte. (Journ. Soc. Dyers Colourists 40. 292—93.) SÜVERN.

Felix Fritz, *Über Verwendung von Kunstharzen zur Linoleumfabrikation*. An Hand einer histor. Besprechung über die Entw. der Linoleumfabrikation kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die Qualität des verwendeten Kaurikopals im Laufe der Jahre immer schlechter geworden ist. Trotzdem ist das Linoleum nicht minderwertiger geworden. Vf. folgert daraus, daß es nicht notwendig ist, Kaurikopal zu verwenden. Verss. mit deutschen öllöslichen Kunstharzen, wie sie durch Vereinigen von Colophonium oder anderen Naturharzen mit Phenolaldehydharzen entstehen, sind befriedigend ausgefallen. (Herstellerin derartiger Harze: Chemische Fabriken Dr. KURT ALBERT G. m. b. H., Amöneburg). Die benutzten Harze sind kopalähnlich, stets gleich zusammengesetzt, aschefrei leicht l. in Öl u. schmelzen geruchlos. Kennzahlen der Albertole 111 L u. 114 C : SZ. 15,7 bzw. 16,2; F. 101—111° bzw. 96—106°; D. 1,08 bzw. 1,09. (Seifensieder-Ztg. 51. 481—82. Berlin.) K. LINDNER.

A. Noll, *Farbstoffprüfung in der Papierindustrie*. Angaben über Einteilung der verwendbaren Farbstoffe, Säureermittlung u. Nachweis von Streckungsmitteln. (Zellstoff u. Papier 4. 184—85. Tilsit.) SÜVERN.

Guido Buffert, *Köslin*, *Entfernung von Druckfarben aus Papier*, dad. gek., daß das Papier mit Pyridin oder Piperidin ohne Beimischung von W. behandelt wird. — Es wird eine restlose Entfernung der Druckerschwärze in kurzer Zeit erzielt. (D. B. P. 401145 Kl. 55b vom 18/8. 1922, ausg. 28/8. 1924.) OELKER.

Paul Rohland und Fritz Stolze, *Dreiwerden, Beschwerden von Papier in der Masse durch Füllstoffe*, dad. gek., daß die Füllstoffe (z. B. Kaolin) bis oder nahe

bis zum kolloiden Zustand allein oder mit anderen Stoffen zusammen zerkleinert u. der Fasermasse gegebenenfalls im Verein mit anderen ähnlich behandelten Stoffen, z. B. mit Harzemulsionen, zugesetzt werden, worauf gegebenenfalls noch ein weiterer Zusatz von Füllungsmitteln erfolgt. (D. R. P. 401422 Kl. 55c vom 23/5. 1923, ausg. 3/9. 1924.) OELKER.

Wilbur L. Wright, Fulton, V. St. A., Fett- und Wasserdichtmachen von Papier. Das Papier wird mit einer Mischung von Glycerin u. einer wss. bzw. wss.-ammoniakal. Lsg. von Gelatine oder Casein getränkt u. dann mit Gerbsäure bezw. Tannin oder Dämpfen von Essigsäure behandelt. (A. P. 1474503 vom 21/5. 1920, ausg. 20/11. 1923.) KÜHLING.

Waldemar Merckens, München, Leimen von Hydratcellulose oder daraus hergestellten Gegenständen, dad. gek., daß die Hydratcellulose oder die daraus hergestellten Gegenstände mit hydrolyt. spaltbaren, bas. Al-, Cr- oder ähnlichen Salzen in solcher Verd. behandelt werden, daß gallertartige Ausscheidungen an der Oberfläche der Hydratcellulose nicht entstehen können. — Es wird sowohl die Saugfähigkeit als auch die Hygroskopizität der Hydratcellulose aufgehoben u. das Prod. wird leimfest, ohne daß die sonstigen Eigenschaften (Weichheit, Glanz) darunter leiden. (D. R. P. 401420 Kl. 55c vom 3/1. 1924, ausg. 3/9. 1924.) OELKER.

Carl G. Schwalbe, Eberswalde, Herstellung von Zellstoffschleim, dad. gek., daß man die bei der Aufschließung der Bastfaserpflanzen (beispielsweise Flachs, Hanf, Brennnessel usw.) abfallenden, holzigen Bestandteile („Scheben“ oder „Schäwen“) entweder für sich oder nach vorheriger teilweiser oder völliger Entfernung der verholzenden Substanzen, also in der Form von Halbzellstoff, durch mechan. Bearbeitung, beispielsweise durch Mahlen in Holländern oder Kollergängen oder ähnlichen Maschinen in Schleim überführt. — 2. dad. gek., daß man das Rohmaterial vor der Mahlung mit Säuren behandelt oder während der Mahlung saure Stoffe hinzufügt. Es wird eine sehr rasche Schleimbildung erzielt. (D. R. P. 401421 Kl. 55c vom 24/1. 1924, ausg. 3/9. 1924.) OELKER.

Charles Frederick Cross, London, und Alf Engelstad, Vardal, Norw., Gewinnung von Zellstoff und Lignonkörpern aus Holz und holzhaltigen Rohstoffen, 1. dad. gek., daß das Holz usw. mit einer starken wss. Lsg. von SO₂, welche vorher im wesentlichen frei von H₂SO₄ gemacht ist, gekocht wird. — 2. dad. gek., daß aus der erhaltenen Lauge die zurückbleibende SO₂ abgeblasen, die freie H₂SO₄ entfernt u. die Lauge konz. oder zur Trockne verdampft wird. — Die während der Behandlung gebildete H₂SO₄ ist ohne schwärzende Wrkg. auf die Faser. (D. R. P. 401418 Kl. 55b vom 4/8. 1923, ausg. 3/9. 1924.) OELKER.

„Koholyt“ Akt.-Ges., Berlin, Kühlung der Röstgase bei der Herstellung von Sulfitlauge, dad. gek., daß sie in unmittelbare Berührung mit k. SO₂ gebracht werden. — Die wss. SO₂ wird zu diesem Zweck in einem mit Füllkörpern ausgesetzten Waschturm den h. Gasen entgegengeführt. — Große Bleiapparaturen, wie sie bisher verwendet wurden, sind nicht notwendig. (D. R. P. 401419 Kl. 55b vom 15/3. 1923, ausg. 30/8. 1924.) OELKER.

Urbach & Co. vorm. Büsscher & Hoffmann, Teplitz-Schönau, Verfahren zur Herstellung eines linoleumartigen Boden- oder Wandbelages, bei dem eine Deckmasse auf imprägnierte Pappe aufgetragen wird, dad. gek., daß die mit Bitumen o. dgl. imprägnierte Pappe vor dem Auftragen der bei der Linoleumherst. üblichen Deckmasse mit einer Schutzschicht aus Spirituslack o. dgl. überzogen wird. — Durch die Schutzschicht wird verhütet, daß das Bitumen mit dem Firnis in Berührung kommt. (D. R. P. 396165 Kl. 81 vom 28/12. 1921, ausg. 26/5. 1924.) FR.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

H. Kaffer, Die Anwendung der Dehydrogenisationskatalyse nach Zelinsky zum

Nachweis von Dekalinen im Urteer. Zur Unters. gelangte ein neutrales Urteeröl, Kp. ca. 200°, das durch zweimaliges Waschen mit 10% H₂SO₄ (66° Bé.) u. Dest. gereinigt u. darauf fraktioniert wurde. Durch diese Behandlung war D. von 0,86 auf 0,80 gesunken. Die geeigneten Fraktionen: I. 191—196°, II. 203—208° u. III. 219,8—224,5° wurden mittels Platinkohle (vgl. unten) nach dem Verf. von ZELINSKY u. PAWLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 669; C. 1924. I. 2407) dehydriert. Die Temp. betrug 320—330°, der Katalysator hatte eine Schichtlänge von 30—40 cm; von der zu dehydrierenden Fraktion wurden 10—15 Tropfen pro Min. so lange über den Katalysator geleitet, bis die D. nicht mehr zunahm. In Fraktion I wurde Naphthalin durch Dehydrierung festgestellt (Katalysator: 0,4 g Pt + 8 g Kohle), die untersuchte Fraktion (210 g) lieferte 2½% davon; die ursprüngliche Fraktion I enthält demnach Dekalin. — Fraktion II (500 g, Katalysator: 0,7 g Pt + 10 g Kohle) gab nach der Dehydrierung α-Methylnaphthalin, identifiziert als Pikrat, aus A. gelbe Nadelchen, F. 140°. — Fraktion III lieferte 1,6-Dimethylnaphthalin, Pikrat aus A. orangefarbene Nadelchen, F. 114°. In den beiden letzten Fraktionen des Urteeröls sind demnach Methyl- u. Dimethyldekaline vorhanden. — Als Katalysator kann der von LÖW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 289 [1890]) dargestellte Pt-Asbest benutzt werden. Seine Aktivität wird gesteigert, wenn man ihn vorher unter Überleiten von Luft oder O₂ auf 150° erhitzt u. danach einige Stdn. in dieser Atmosphäre stehen läßt. Als vorteilhafter hat sich jedoch auf folgende Art dargestellte Platinkohle erwiesen: 10—12 g akt. Kohle (BAEYER), in W. aufgeschlämmt, werden mit der erforderlichen Menge PtCl₄ in W. versetzt u. einige Stdn. auf einem 50° w. Wasserbad belassen, nach dem Erkalten wird mit Na₂CO₃ alkal. gemacht u. die Lsg. unter tropfenweiser Zugabe von N₂H₄, H₂O, red. Danach läßt man 1—2 Stdn. auf w. Wasserbad stehen, wäscht mit h. W. gut aus, trocknet ½ Tag im evakuierten Exsiccator über CaCl₂ u. läßt schließlich 1—2 Tage in O₂-gefülltem Exsiccator stehen. Der Katalysator ist auch ohne die O₂-Behandlung nach gutem Trocknen schon wirksam, wenn zur Dehydrierung mit H₂ verd. O₂ (10 : 1 oder 2 : 1) angewandt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1261—65. Duisburg-Meiderich, Ges. f. Teerverwertung.)

HABERLAND.

C. H. S. Topholme, Die Carbonisierung der Kohle mittels regenerierter Wärme. An Hand einer Figur wird eine in England eingeführte Apparatur für die Gas-erzeugung beschrieben. Das Verf. beruht im wesentlichen darauf, daß ohne äußere Erhitzung u. ohne Retorten gearbeitet wird. Als Wärmequelle dienen die erzeugten Gase selbst. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 388—89.)

PINCAS.

Kausch, Die Gewinnung von Ammoniak aus Kohlendestillationsgasen. Bericht über die deutsche Patentliteratur. (Wasser u. Gas 14. 753—60.)

PFLÜCKE.

Fritz Hoyer, Über Schmiermaterialien. Zusammenfassende Übersicht. (Apparatebau 36. 163—65.)

PFLÜCKE.

Vinzenz Jelinek, Konsistente Maschinenfette. Geschichtliches. Untersuchung u. Erzeugung. (Seifensieder-Ztg. 51. 6. 22. 58. 73. Lauterburg.)

PFLÜCKE.

Hans Pringsheim und Adolf Gorgas, Über Bestandteile des Holzgeistöles. II. (I. vgl. PRINGSHEIM u. LEIBOWITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2034; C. 1923. IV. 897.) Zur Unters. gelangte jetzt der durch NaHSO₃ nicht angegriffene Teil des Öls, Kp. 90—130°, der etwa 40% des Gesamtöls ausmacht. Aus den verschiedenen Fraktionen wurden isoliert: γ-Oxy-α'-buten, C₄H₈O (I), ölig, Kp. 97°; geht durch Hydrierung über in sek. Butylalkohol, der durch Oxydation mit K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ in Methyläthylketon übergeführt wurde; Semicarbazon des letzteren, C₆H₁₁ON₃, F. 153°. Die Lage der Doppelbindung in I wurde durch Oxydation (in Acetonlsg.) mittels KMnO₄ bestimmt, es entstand hierbei Brenztraubensäure, identifiziert als Phenylhydrazon, C₉H₁₀O₂N₂, F. 192°. — Diäthylketon, C₆H₁₀O (II), Kp. 103°; Semicarbazon, C₆H₁₅ON₃, F. 139°; p-Nitrophenylhydrazon, C₁₁H₁₅O₂N₃, nach 7 maligem

Umkrystallisieren aus CH_3OH F. 138°. Um dieses Keton von *Methylpropylketon* die außer gleichem Kp. auch verschiedene andere gleiche Konstanten haben, zu unterscheiden, kann man die verschiedenen schnelle Oximierung beider Ketone benutzen; das Methylpropylketon wird bei gewöhnlicher Temp. schneller oximiert als II (Tabellen im Original). — α, α' -Dimethyltetrahydrofuran, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, Kp. 108°, über das folgende Oxoniumsalz gereinigt: $\mu_{\text{D}}^{20} 1,399$; gibt mit wss. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. + verd. H_2SO_4 das Oxoniumsalz *Verb.* ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$), frisch dargestellt grün fluoreszierend; durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hieraus erhaltenes α, α' -Dimethyltetrahydrofuran hat F. 93°; geht durch HJ im Rohr bei 100° über in β -Hexyljodid, Kp. 165°. — α -Methyl- α' -äthyl- α', β' -dihydrofuran, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, Kp. 125°, geht mit w. W. über in Äthyl- $[\gamma$ -oxy-n-butyl]keton; Semicarbazon, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, F. 91°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1561—66. Berlin, Univ.)

HABERLAND.

F. R. Jähn, *Etwas über Gewinnung von Kienöl und Terpentin aus Holz*. Allgemeine Angaben über Eigenschaften u. Verwendung der Öle, *Dest. u. Extraktion von Holz*. (Farbe u. Lack 1924. 348.)

SÜVERN.

André Louis Joseph Ghislain Deflaine, Paul Sainte Claire Deville und Daniel Théophile Garnière, Bassin de la Sarre, Frankr., *Herstellung von Kohlenbriketts*. Zur Vermeidung der Verwendung der üblichen Klebmittel bei der Herst. von Kohlenbriketts geht man von bitumenreichen Kohlen aus, die man bis zur beginnenden Zers. erhitzt u. dann zu Briketten preßt. (F. P. 563754 vom 23/6. 1922, ausg. 13/12. 1923.)

OELKER.

Vulcan Iron Works, Wilkes-Barre, Pa., übert. von: George B. Damon, Belvidere, N. J., V. St. A., *Brikettierverfahren*. Kohlenfein wird mit einem Brei vermischt, welcher durch Kochen von zerkleinerten Körnerfrüchten u. dgl. erhalten wird. Aus der Mischung werden Briketts geformt u. diese dann einem hohen Druck unterworfen, wodurch aus den Getreideteilen die gummi- u. harzhaltigen Substanzen ausgepreßt u. zwischen die Kohlenteilehen, diese miteinander verbindend, getrieben werden. — Schließlich werden die Preßlinge einem Verkokungsprozeß unterworfen, wobei noch wertvolle Prodd., wie z. B. Furfurol, aus den entweichenden Gasen gewonnen werden. (A. P. 1503304 vom 25/2. 1922, ausg. 29/7. 1924.) OE.

Charles Jason Greenstreet, Chicago, *Herstellung eines künstlichen Brennstoffs*. Ein Gemisch von fein verteilten festen Brennstoffen, wie Kohle, Torf, Lignit, Zuckerraffinerieabfälle u. dgl., mit Kohlenteer, Teerölen oder Mineralölen wird durch Zusatz von Oleaten, Stearaten, Palmitaten, Paraffin oder Wachstorten verdickt u. gehärtet. Es wird ein Prod. von hoher Heizkraft erhalten. (E. P. 179567 vom 1/11. 1920, ausg. 8/6. 1922.)

OELKER.

Georges Eugène Martin, Frankreich (Var), *Verwertung natürlicher Brennstoffe*. Um minderwertige Brennstoffe, wie lignit, Pyrite, bröckelige Anthracite, Torf, Abfälle von Kohlen u. dgl. nutzbringend aufzuarbeiten, werden die verbrennlichen Bestandteile von den unverbrennlichen durch ein Schwimmverf. getrennt u. dann verkocht. Aus dem entstandenen Koks u. dem abfallenden Teer werden Briketts hergestellt. (F. P. 563508 vom 30/5. 1922, ausg. 7/12. 1923.)

OELKER.

S. Sternau & Co., Inc., Brooklyn, N. Y., übert. von: Herbert Kranich, *Herstellung eines Brennstoffs*. Ein Gemisch von etwa 4 Teilen A., 1 Teil CH_3OH u. 1 Teil Pyroxilin wird mit 1 Teil Aceton behandelt. Zu der so erhaltenen viscosen Fl. setzt man dann 75 Teile einer 5%ig. NH_4NO_3 -Lsg. hinzu u. gelatiniert sie mittels eines „Sericose“ genannten Koagulierungsmittels, das durch Erwärmen eines in besonderer Weise hergestellten Celluloseacetats gewonnen wird. — Das in beliebiger Weise geformte Prod. stellt einen festen Brennstoff dar, welcher unschmelzbar ist, beim Verbrennen prakt. keinen Rückstand hinterläßt u. eine intensive Hitze erzeugt. (A. P. 1503835 vom 7/6. 1919, ausg. 5/8. 1924.)

OELKER.

D. Annaratone, Turin, Italien, *Flüssige Brennstoffe*, welche dadurch erhalten werden, daß man eine Anzahl mehrerer Fl. von stufenweise abnehmender Flüchtigkeit mit einander vermischt. Beispielsweise erhält man einen Motorspirituss durch Vermengen von 20 ccm Ä., 25 ccm A. oder Bzl., 14 ccm Heptan, 8 ccm Toluol, 4 ccm Brennöl, 3 ccm Xylol, 2,5 ccm hydriertem Kresol u. 2,5 ccm Dekahydro-naphthalin. (E. P. 217873 vom 17/9. 1923, Auszug veröff. 13/8. 1924. Prior. 5/6. 1923.) OELKER.

Norman Victor Sydney Knibbs, London, *Destillation von festen, Kohlenwasserstoffe enthaltenden Substanzen*. Kohle, Schiefer, Lignit u. dgl. werden in einer geneigt liegenden rotierenden zylindr. Retorte der Dest. unterworfen, indem sie in direkte Berührung mit h. Gasen gebracht werden, welche bei der vollständigen Vergasung der Destillationsrückstände in einer besonderen Kammer erhalten werden. (E. P. 178157 vom 7/12. 1920, ausg. 11/5. 1922.) OELKER.

J. L. Wilson, Bury, Lancashire, *Kontinuierliche Destillation von Flüssigkeiten, wie Teer, Öle u. dgl.* Man bläst ein permanentes Gas durch die in der Destillationsblase enthaltene Fl. u. leitet die entstehenden Dämpfe zwecks Fraktionierung durch eine Reihe von Kondensatoren, welche gleichzeitig als Vorwärmer für die zu dest. Fl. dienen. — Eine weitere Vorwärmung der Fl. kann dadurch erzielt werden, daß man sie durch den Pechkühler leitet. (E. P. 180347 vom 17/11. 1920, ausg. 22/6. 1922.) OELKER.

G. P. Lewis, Westminster, *Gasbereitung*. Kohlenstoffhaltige Substanzen, wie Kohle, Schiefer, Lignit, Torf, Holz etc. werden in einer Retorte bei einer Maximaltemp. von etwa 1300° der Dest. unterworfen, worauf man den Rückstand in einem Gaserzeuger vergast u. einen Teil des Gases in den die Retorte umgebenden Zügen verbrennt, einen anderen Teil zur Gewinnung von NH₃ ableitet u. den Rest zusammen mit dem beim Trocknen der Charge erzeugten Dampf durch die Retorte leitet. Es wird auf diese Weise in der Retorte ein an kondensierbaren KW-stoffen reiches Gas, u. in dem Gaserzeuger ein für Kraft- u. Heizzwecke geeignetes Gas erzeugt. (E. PP. 177556 vom 1/10. 1920 u. 177559 vom 28/10. 1920, ausg. 27/4. 1922.) OELKER.

Cornelius Brittiffee Tully, Millgate, Newark-on-Trent, England, *Gaserzeugung aus Kohle* in einer kon. Retorte, die solchen Durchmesser u. solche Höhe aufweist, daß sie eine der Hälfte oder zwei Dritteln der täglichen Ausbeute des Gaserzeugers entsprechende Kohlenmenge aufzunehmen vermag, so daß die Charge 12—16 Stdn. zur Verarbeitung bedarf. (E. P. 192880 vom 20/12. 1921, ausg. 8/3. 1923.) KA.

Société Lyonnaise Des Eaux Et De L'Éclairage, Frankreich (Seine), *Vorfahren zur Vergasung der Kohle bei Gegenwart von Wasserstoff*. Man leitet in die Öfen die zur Vergasung der Kohle dienen, wasserstoffhaltige Gase, z. B. Wasser-gas ein. (F. P. 563519 vom 31/5. 1922, ausg. 7/12. 1923.) OELKER.

William Gordon Adam, London, *Reinigen von Leuchtgas*. In Abänderung des Verf. des Hauptpat., nach welchem man Naphthalin u. S-Verbb. mit Hilfe von Holzkohle oder animal. Kohle aus dem Gas entfernt, werden hier andere Kohlenarten, z. B. Anthracit, im amorphen Zustande für den gleichen Zweck verwendet. — Das Gas wird durch die Kohle hindurchgeleitet, wobei CS₂, COS, Thiophen u. andere organ. S-Verbb. absorbiert werden. Man kann dabei die Menge der Kohle derartig bemessen, daß Äthylen u. andere KW-stoffe in dem Gas verbleiben. (E. P. 178510 vom 4/1. 1921, ausg. 18/5. 1922. Zus. zu E. P. 127431.) OELKER.

Ernest Lefevre, Seine, Frankreich, *Motortreibmittel*, bestehend aus 60% A., 6% Methylen, 16% Aceton, 4% Ä. u. 20% Bzl. (F. P. 26598 vom 19/5. 1922, ausg. 1/2. 1924. Zus. zu F. P. 563176; C. 1924. I. 1134.) FRANZ.