

# Chemisches Zentralblatt.

1925 Band I.

Nr. 7.

18. Februar.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Edmund O. von Lippmann**, *J. Ruska's neue Untersuchungen über die Anfänge der Arabischen Alchemie*. Referat über die Unterss. des genannten Orientalisten über die Anfänge der arab. alchemist. Literatur. (Chem.-Ztg. 49. 2. 27—28.) JUNG.

**Ernest Martin**, *Chemische Verwandtschaft*. Vf. stellt eine Theorie der Valenz auf. Die Affinität äußert sich in zwei einander entgegengesetzten Kräften u. die Verb. ist das Resultat der Annäherung der Atomzentren unter der Wrkg. beider Anziehungskräfte. Stärke u. Richtung der Affinität hängen von den Atomen u. von den experimentellen Bedingungen ab. Aus der Theorie wird die allgemeine Definition von Säuren u. Basen, die Erklärung der Einw. von W. auf bas. Oxyde u. Säureanhydride u. die Katalysatorwrkg. abgeleitet. (Moniteur scient. [5.] 14. 225—33. 1924.) JUNG.

**A. Smits**, *Das Zusammengesetztsein des einfachen Stoffes, nachgewiesen durch intensive Trocknung*. Wie die zusammen mit BAKER (vgl. Chem. Weekblad 20. 293; C. 1923. III. 720 u. Journ. Chem. Soc. London 123. 1223; C. 1923. III. 1334) ausgeführten Verss. gezeigt haben, bestehen Fl. u. feste Stoffe ( $\text{SO}_3$ ) aus Gemischen einfacher u. polymerer Moleküle, letztere nach intensiver Trocknung nachweisbar durch Best. von Kp., Mol.-Gew. u. Dampfspannung. W. wirkt katalyt. zersetzend, aber bisweilen, z. B. bei Bzl., so langsam, daß beim raschen Erhitzen eines Gemisches von intensiv getrocknetem Bzl. u. W., das W. eher sd. als das Bzl. Völlige Umsetzung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_n$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$  tritt erst nach 1 Monat ein (Kp. 81 statt 80°) Bedeutung der Erscheinungen für die *Theorie der Allotropie*. (Chem. Weekblad 21. 594—600. 1924.) GROSZFELD.

**Hanns Jelinek**, *Eine Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und der Dichte konzentrierter Säuren in Baumé-Graden*. Die D. von konz.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist gleich dem Mol.-Gew. vermindert um 13, bezw. 23, bezw. 33. Der Fehler beträgt  $\pm 1^\circ \text{Be}$ . Bei  $\text{HCl}$  lassen sich Zwischenwerte durch lineare Interpolation bestimmen, bei  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht. (Chem.-Ztg. 49. 42.) JUNG.

**S. S. Bhatnagar, Mata Prasad und D. M. Mukerji**, *Die Oberflächenspannung von Natrium- und Kalium-Amalgamen an der Grenzfläche Amalgam-Benzol*. Vff. messen die Oberflächenspannungen von Na- u. K-Amalgamen verschiedener Konz. um festzustellen, ob erstere mit letzteren sich kontinuierlich verändern u. damit das Amalgam als eine Lsg. des Alkalimetalls im Hg kennzeichnen oder ob ein diskontinuierlicher Verlauf vorliegt, welcher für das Vorhandensein bestimmter Na-Hg- bzw. K-Hg-Verbb. sprechen würde. Herst. der Amalgame erfolgt durch elektrolyt. Abscheidung der Alkalimetalle aus Lsgg. ihrer Carbonate an Hg-Kathoden; die Menge des abgeschiedenen Metalls wird durch entsprechende Bemessung der Elektrolytdauer variiert. Nach sorgfältiger Reinigung u. Trocknung der Präparate werden die Oberflächenspannungen der Amalgame mittels der Tropfmethode gemessen; die zur Auswertung dieser Messungen benötigten Werte für die DD. der Amalgame werden gesondert bestimmt. ebenso die Konz. der Amalgame an den Alkalimetallen mittels Behandlung derselben mit W. u. Titration der entstandenen Lauge. Es werden die Oberflächenspannungen von 11 Na-Amalgamen zwischen 0,033 u. 0,312 Gew.-% Na u. von 7 K-Amalgamen zwischen 0,056 u. 0,182 Gew.-% K bestimmt: die erhaltenen

Kurven ergeben ausgeprägte Diskontinuitäten für die Abhängigkeit der Oberflächenspannungen von der Konz. der Amalgame. Dies spricht für das Vorhandensein verschiedener Alkali-Hg-Verbb. auch in diesen stark verdünnten Amalgamen, ein Befund, der mit dem aus Messungen der elektr. Leitfähigkeit der Amalgame sich ergebenden in Einklang steht. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 1. 81—89. 1924; Benares, Hindu Univ.)

FRANKENBURGER.

H. Colin und A. Chaudun, *Über die Hydrolysenkonstante des Zuckers*. Vff. haben 5—40%ig. Zuckerlsgg. bei 25° mit 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse wächst schneller als die Konz. des Zuckers. Bei der angewandten Säure war der Wert  $(k_{40} - k_5)/k_5 = 0,32$ ; da MORAN u. LEWIS (Journ. Chem. Soc. London 121. 1613; C. 1923. I. 188) bei Benutzung von HCl den Wert 0,424 erhalten hatten, wurden Verss. mit anderen Säuren (HCl, HCl + KCl, HBr, CCl<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, HCOOH u. CH<sub>3</sub>COOH) angestellt, die entsprechenden Zahlen waren: 0,55; 0,46; 0,47; 0,33; 0,20; 0,17; 0,00. Das Anwachsen der Hydrolysegeschwindigkeit des Zuckers mit der Konz. hängt demnach von dem benutzten Katalysator ab; je weniger dissoziiert die Säure ist, um so kleiner wird der Wert  $(k_{40} - k_5)/k_5$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1607—9. 1924.) HABERL.

P. Job, *Elektrometrische Untersuchung der Hydrolyse*. Es wurde (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 49; C. 1924. II. 1660) das Potential einer H-Elektrode in einer Acetatlg. nach Zusatz einer bestimmten Menge HCl gemessen. Als Zwischen-elektrolyt dienten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- oder KCl-Lsgg.; eine Korrektur auf die EK. der Flüssigkeitskette wurde nicht angebracht. Ist A die Bruttokonz. des Acetats, B die der HCl, so gilt  $B = [H^+] \cdot \left(1 + \frac{A \cdot [H^+]}{K + [H^+]}\right)$ , wenn K die Dissoziationskonstante der Essigsäure bedeutet. Für K folgt aus Vfs. Verss. (bei 16°)  $3,5 \cdot 10^{-5}$ , ein den bisher angenommenen um 100% übersteigender Wert. Für NH<sub>3</sub> wurde ähnlich  $K = 2,8 \cdot 10^{-3}$  gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1317—19. 1924.) BIK.

N. Zelinsky, *Zur Frage nach dem Mechanismus der Hydrogenisations- und Dehydrogenisationskatalyse*. Die Erscheinung der irreversiblen Katalyse (vgl. ZELINSKY u. PAWLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1066; C. 1924. II. 838) hat eine gewisse Begründung für die Annahme geschaffen, daß die bisher nicht aufgefundenen Zwischenkörper bei Hydrierung der arom. KW-stoffe u. bei Dehydrierung ihrer Perhydride unter Einfluß von Pd u. Pt in Gestalt nicht völlig hydrierter Prodd. gebildet werden dürften. Sie können aber gerade wegen des irreversiblen Charakters der Rk. nicht abgefangen werden, da sie im Augenblick ihrer Entstehung sofort der Umwandlung unterliegen. Dieser Mechanismus sollte auch allen analogen Fällen zugrunde gelegt werden, bei denen Ni als Katalysator wirkt. Auch bei den fermentativen Prozessen u. bei Oxydations-Red.-Rkk. im tier. Stoffwechsel wäre, wie bei jenen Vorgängen, direkte Entnahme von H-Atomen aus einem der Moll. u. Anlagerung derselben an die anderen Moll. möglich. — Ein ungesätt. KW-stoff wie Cyclohexen könnte seiner chem. Natur nach ein labiles System vorstellen oder erst bei Berührung mit einem bestimmten Katalysator unbeständig werden. Die hohe Thermostabilität des Cyclohexens spricht für die zweite Annahme. — Als katalyt. Faktor kann auch von O<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> befreites Pd dienen, das wie das übliche Pd-Schwarz bei 90° die irreversible Katalyse von Cyclohexen vollständig zu Cyclohexan u. Bzl. bewirkte. — Auch mit fl. Cyclohexen (im Einschlußrohr bei 115 bis 120°) trat diese Umwandlung vollständig ein. Sie erfolgt auch, allerdings bedeutend langsamer, bei gewöhnlicher Temp. — Betrachtet man das der Einw. von H<sub>2</sub> ausgesetzte Bzl. als ein System, in dem gewisse geringe Mengen Di- u. Tetrahydrobenzol schon im Gleichgewicht vorhanden sind, so besteht die Rolle des Pd-Schwarz u. analog wirkender Katalysatoren darin, daß sie bei der irreversiblen



Katalyse des Cyclohexens u. Cyclohexadiens eine Beschleunigung des Reaktionsvorganges hervorrufen, so daß das Gleichgewicht  $C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$  nach rechts verschoben wird. Bei Temp. über  $150^\circ$  beginnt die Rk. in der entgegengesetzten Richtung zu verlaufen. Daß hierzu schon geringe Änderung der Temp. ausreicht, macht wahrscheinlich, daß die Wärmetönung des Hydrogenisations- u. Dehydrogenisationsprozesses gering ist, die Verbrennungswärmen von 3 Molen Cyclohexen also annähernd gleich denen von 2 Molen Cyclohexan u. 1 Mol Bzl. sind. In der Tat beträgt der Unterschied auch weniger als 1%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 185—87. Moskau, I. Univ.) SPIEGEL.

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

N. K. Adam und J. W. W. Dyer, *Die Molekularstruktur dünner Häutchen*. VI. (V. vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 103. 687; C. 1923. III. 1294.) Vff. untersuchen nach den bisherigen Methoden 5 prim. Alkohole (*Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Ikosylalkohol*). Die Querschnittsfläche der Ketten dieser Alkohole ist dieselbe als die bei den Säuren gemessene (innerhalb  $2\frac{1}{2}\%$ ); die  $CH_2OH$ -Gruppe hat eine Querschnittsfläche =  $21,6 (\text{Å})^2$ . Die *Acetate des Hexadecyl-, Octadecyl- u. Ikosylalkohols* sind bei der B. dünner Häutchen so angeordnet, daß die Enden der Einzelmoll.  $23 (\text{Å})^2$  an Fläche einnehmen, sie bilden ausgedehnte Häutchen der gleichen Art wie andere Ester. Die Methyläther des *Oktadecyl- u. Hexadecylalkohols* bilden keine stabilen Häutchen, da die Methylgruppe die Verankerung der polaren Gruppe an W. zu zerstören scheint. Mehrfach ungesätt. Säuren wie die *Leinölsäure* ( $C_{17}H_{32}COOH$ ) u. die *Clupanodonsäure* ( $C_{21}H_{38} \cdot COOH$ ) (mit 3 bis 5 Doppelbindungen in der Kette) verhalten sich wie die *Ölsäure* (mit 1 Doppelbindung); *Arachinsäure, deren Äthyl- u. Methyl ester sowie ihr Nitril* verhalten sich normal. Die Übergänge zwischen den beiden „allotropen“ kondensierten Häutchenformen von Harnstoffderiv. werden eingehend von *Ikosylharnstoff* ( $C_{20}H_{41} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ ) untersucht. *Hexadecyl- u. Octadecylacetamid* bilden feste, aus eng aneinandergepackten Ketten bestehende Häutchen bei tiefen Temp.; diese schmelzen bei einer bestimmten Temp. zu fl. Häutchen Molekülquerschnitt =  $24,2 (\text{Å})^2$ . Dieses Schmelzen scheint darauf zurückzuführen sein, daß die Moll. neben ihrer bisherigen translator. noch rotator. u. Schwingungsenergien aufnehmen. Kohlenwasserstoffketten von mehr als 21 C *Carnaubasäure* =  $C_{33}H_{68}COOH$ , *Montansäure* =  $C_{27}H_{54}COOH$ , *Gossypsäure* =  $C_{29}H_{58} \cdot COOH$  u. die *Säuren*  $C_{31}H_{62} \cdot COOH$  u.  $C_{33}H_{66} \cdot COOH$  sowie die *Alkohole u. Methyl ester der Gossypsäure u. der Säuren mit 32 bzw. 34 C-Atomen* zeigen eine Tendenz zum „Herausdrängen“ der Moll. aus den Grenzflächenhäutchen. *Penta erythrittetrapalmitat* besitzt 4 um einen gemeinsamen Mittelpunkt angeordnete Ketten, die normalerweise zu den 4 Ecken eines Tetraeders gerichtet sind; im Oberflächenhäutchen stellen sich alle diese Ketten zu einander parallel senkrecht zur Oberfläche. Äußerer Druck bringt diese Ketten bis zur engsten Packung einander näher. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 106. 694—709. 1924.) FRANKENBURGER.

B. O. Herzog und H. W. Gonell, *Über den Feinbau der Kunstseide*. Alle Kunstseiden, mit Ausnahme der Acetatseide, geben im Röntgenlichte das Diagramm eines krystallinen Körpers. Die Vermessung der Röntgendiagramme von Kunstseiden erweist ihre weitgehende Übereinstimmung mit den entsprechenden Diagrammen der mercerisierten Zellulose. Deren krystalline Substanz ist demnach in den Kunstseiden enthalten. Die auf verschiedene Weise gewonnenen Fasern von Kunstseiden unterscheiden sich voneinander durch die Art der Ausrichtung nach der Faserachse u. durch verschiedene Teilchengrößen. (Kolloid-Ztschr. 35. 201—2. 1924. Berlin Dahlem, Kais. Wilh. Inst.) THIESEN.

Herbert Daecke, *Mathematisch-statistische Untersuchungen über die Subelektronen*. Durch Anwendung der cycl. Fehlertheorie auf eine Anzahl von Ver-

suchsergebnisse, welche die Unterschreitung des Elementarquantums betreffen, kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Annahme, die Ladungswerte von Kügelchen mit kleinen Durchmesser seien ganzzahlige Submultipla des Wertes 4,77, größere Wahrscheinlichkeit besitzt als jede andere Annahme. (Physikal. Ztschr. 25. 624—31. 1924. Hamburg.)

BECKER.

**W. Schottky**, *Diffusionstheorie der positiven Säule*. (Vgl. Naturwissenschaften 12. 599. Physikal. Ztschr. 25. 342; C. 1924. II. 1316. 1887.) Mathemat. Entw. der Theorie. (Physikal. Ztschr. 25. 635—40. 1924. Rostock.)

BECKER.

**Meghnad Saha und Nalinikanta Sur**, *Über eine experimentelle Prüfung der thermischen Ionisierung von Elementen*. Vff. untersuchen die therm. Ionisierung verschiedener Metalldämpfe. Die Verss. werden derart ausgeführt, daß das zu untersuchende Metall in einem kleinen, elektr. geheizten Ofen auf eine bestimmte Temp. erhitzt wird, für welche der dazugehörige Dampfdruck des betreffenden Metalls bekannt ist; der so erzeugte Dampf tritt in einen größeren, ebenfalls elektr. geheizten Ofen ein, dessen Temp. höher als die des Verdampfungs-ofens liegt; dies ermöglicht Variierung des Druckes. Innerhalb dieses Ofens ist axial ein Eisendraht ausgespannt; zwischen ihm u. den Ofenwänden liegt das elektr. Feld (= 1,34 Volt/cm), welches dazu dient, die allenfalls bei therm. Ionisierung entstehenden Ionen u. Elektronen abzusaugen. Die ganze App. ist gekühlt u. in evakuierte Metallgefäße eingebaut. Die Verss. zeigen, daß die Dämpfe von Hg, Cd u. Zn bei Temp. bis zu 1250° noch gar keine Ionisierung aufweisen. Mg-Dampf scheint bei 1300° in nennenswertem Maße, Ca-Dampf desgleichen bei 1150° ionisiert zu sein; Na-Dampf zeigt bereits bei 900° eine erhebliche Ionisierung. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Abstufung der Ionisierungspotentiale der erwähnten Elemente. (Quarterly Journ. Indian. Chem.-Soc. 1. 9—18. 1924. Allahabad Univ.)

FRANKENBURGER.

**Adolf Smekal**, *Zur Quantentheorie der radioaktiven Zerfallsvorgänge*. II. Vf. weist darauf hin, daß auch die neue Anschauung von L. MEITNER über die Rolle der  $\gamma$ -Strahlen beim Atomzerfall (Ztschr. f. Physik 26. 169; C. 1924. II. 1770) mit seiner quantentheoret. Deutung der Zerfallsvorgänge (Ztschr. f. Physik 10. 275; 25. 265; C. 1923. III. 341. 1924. II. 2119) im Einklang steht. (Ztschr. f. Physik 28. 142—45. 1924. Wien, Univers.)

PHILIPP.

**C. D. Ellis**, *Die hohen Energiegruppen in dem magnetischen Spektrum der Radium C  $\beta$ -Strahlen*. Vf. bestimmt in Fortsetzung der Arbeit von ELLIS u. SKINNER (Proc. Royal Soc. London, Serie A 105. 165; C. 1924. I. 2564) nunmehr auch das ganze von RUTHERFORD u. ROBINSON (Philos. Magazine [6] 26. 717; C. 1913. II. 1850) untersucht  $\beta$ -Strahlspektrum des RaC noch einmal. Die Energien der  $\beta$ -Strahlen dieses aus 58 Linien bestehenden Spektrums liegen zwischen  $0,147 \cdot 10^6$  u.  $2,539 \cdot 10^6$  Volt. 25 Linien können als aus den K-, L-, M- u. N-Niveaus ausgelöste Photoelektronen von 11  $\gamma$ -Strahllinien gedeutet werden, deren Wellenlängen 45,3; 37,5; 32,0; 29,0; 20,23; 13,15; 10,95; 9,91; 8,67; 6,95 u.  $5,57 \cdot 10^{-11}$  cm sind. Trotz der hohen Energien der  $\gamma$ -Strahlen fand man keine Anzeichen dafür, daß etwa Elektronen aus noch unbekanntem Niveaus oder aus dem Kern selbst ausgelöst werden. Entsprechend der Arbeit von ELLIS u. SKINNER (Proc. Royal Soc. London, Serie A 105. 185; C. 1924. I. 2564) wird auch aus den gefundenen  $\gamma$ -Strahlenenergien ein Niveauschema für den RaC-Kern aufgestellt. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 22. 369—78. 1924. Trinity Coll.)

PHILIPP.

**J. A. Gray**, *Effektive Wellenlänge der  $\gamma$ -Strahlen*. An Hand der Arbeiten von ELLIS u. SKINNER (Proc. Royal Soc. London Serie A 105. 185; C. 1924. I. 2564) stellt Vf. fest, daß sekundäre  $\beta$ -Strahlen, welche in leichten Elementen durch harte  $\gamma$ -Strahlen des RaC ausgelöst werden u. welche Rückstoßelektronen sind, deren Energie nach der Streutheorie zu berechnen ist, eine effektive Wellenlänge der  $\gamma$ -Strahlen bedingen, welche kleiner ist, als bisher angenommen wurde. Man kann



daraus schließen, daß keine der bisher entwickelten Theorien der  $\gamma$ -Strahlstreuung die Eigenschaften der gestreuten  $\gamma$ -Strahlen richtig wieder zu geben vermag. Die Anzahl der Atome des Elements, welche ein oder mehrere Typen monochromat.  $\gamma$ -Strahlung aussenden ist nur ein kleiner Teil der gesamten Zahl der zerfallenden Atome. Der größte Teil der emittierten  $\gamma$ -Strahlenenergie muß von einer kontinuierlichen Strahlung herrühren. Beim Zerfall des RaD emittiert jedes 5. Atom einen  $\gamma$ -Strahl. Die Kenntnis der Wellenlängen u. Intensitäten des  $\gamma$ -Spektrums genügt nicht vollständig zur Deutung dieser Folgerungen. (Nature 115. 13. Kingston, Univ.)

BECKER.

**Jean Thibaud**, *Über die  $\gamma$ -Strahlung sehr hoher Energie der aktiven Körper der Thorium-Reihe.* (Vgl. S. 335.) Analog den früheren Unterss. über die photoelektr. Wirksamkeit der  $\gamma$ -Strahlung des Ra auf verschiedene Elemente (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1706; 179. 165; C. 1924. II. 2633) studiert Vf. die  $\gamma$ -Strahlungen eines Gemisches von Mesothorium 2, ThB u. ThC'. Er schließt auf Grund der magnet. Analyse der durch diese  $\gamma$ -Strahlung an U, Pb, Pt, W, Sn u. Ag ausgelösten  $\beta$ -Strahlen auf die Energie der  $\gamma$ -Strahlung zurück, da sich die Einsteinsche Beziehung für den lichtelektr. Effekt für den, durch direkte Messungen bestimmten (weicheeren) Teil der Strahlen als bestätigt zeigt. Die vermutlich aus den K-Niveaus ausgelösten  $\beta$ -Strahlen lassen auf die Existenz von  $\gamma$ -Strahlen von 580,7, 908,2 u. 962,7 Kilovolt schließen. Vf. diskutiert die Art der Zuordnung dieser  $\gamma$ -Strahlen auf die verschiedenen aktiven Glieder des strahlenden Gemisches. (C. r. d. l'Acad. des Sciences 179. 1052—54. 1924.) FRANKENBURGER.

**Lewis Simons**, *Die Röntgenstrahlenemission von Elektronen von Metallfilmen mit besonderer Berücksichtigung des Gebietes der Absorptionsgrenze.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 48. 250; C. 1924. II. 1771.) Es ergibt sich aus experimentellen u. theoret. Erwägungen, daß die kinet. Energie der Elektronenemission einer Substanz, welche mit Röntgenstrahlen bestrahlt wird,  $(\frac{1}{2}mv^2)_{K,L,M} = h\nu - h\nu_{K,L,M}$ , wenn  $h\nu$  die Energie des einfallenden Strahles u.  $h\nu_{K,L,M}$  die Energie der K, L oder M-Absorptionsgrenze der Substanz ist. Da die K-Grenze die größte Energie besitzt, folgt daraus, daß die sekundären K- $\beta$ -Strahlen die kleinste Energie besitzen. Es ergibt sich dabei die Schwierigkeit bei der quantitativen Erklärung eines selektiven Anstiegs der Ionisation bei der Absorption, wenn  $\nu$  den Betrag  $\nu_K$  überschreitet. Vf. bestimmt nach einer direkten Methode die Gesamtzahl der  $\beta$ -Strahlen, welche in Ag- u. Au-Folien als Sekundärstrahler emittiert werden, wenn die Wellenlänge des einfallenden primären Strahls im Gebiet der K-Absorptionsgrenze des Sekundärstrahlers variiert. Unter Zuhilfenahme von früheren Beobachtungen u. den Messungen von BARKLA u. DALLAS (Philos. Magazine [6] 47. 1; C. 1924. I. 2492) kommt Vf. zu dem Resultat, daß keinerlei selektiver Anstieg der Energie zu beobachten ist, wenn die anregende Fluoreszenzstrahlung die K-Serie überschreitet. In der experimentellen Durchführung der Verss. war die Trennung der sekundären  $\beta$ -Strahlen von den viel weicheeren  $\delta$ -Strahlen notwendig. Die letzteren können von Thermoionen, Rückstoßelektronen u. Stoßelektronen herrühren. Ihre Energie ist kleiner als 3,5 Volt u. ist unabhängig von der Wellenlänge der primären Fluoreszenzstrahlung u. von der Substanz, in welcher sie ausgelöst werden. Sie werden wahrscheinlich bei ihrer Entstehung in der Oberfläche des Sekundärstrahlers von zerstreuten Röntgenstrahlen beeinflußt. (Proc. Physical Soc. London 37. 58—71. 1924. London, Univ.)

BECKER.

**M. Levi**, *Über die charakteristischen Röntgenstrahlen der leichten Elemente.* Vf. bestimmt die krit. K- u. L-Absorptionsgrenzen der Elemente Li, Be, B u. C, die krit. L-Absorptionsgrenze der Elemente F, Na, Si u. V, die L- u. M-Absorptionsgrenzen von Cl, Sc, Ti u. Ni u. die M-Absorptionsgrenzen von Cr, Mn u. Co. Bzgl. der experimentellen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Das

Minimumpotential, das zur Anregung der charakterist. Röntgenstrahlung nötig ist, wurde gefunden u. die Wellenlänge der Strahlung aus der Quantenbeziehung berechnet, dabei ergab sich in Å: K-Serie: Li 263, Be 116, B 85, C 42, O 25; L-Serien: Li 1473, Be 685, B 500, C 352, F 195, Na 304, Si 87, Cl 55, Sc 23, Ti 20, V 21, Ni 16; M-Serie: Cl 507, Sc 295, Ti 148, Cr 203, Mn 184, Co 134 u. 52, Ni 35, 120, 161 u. 232. Diese Werte u. die anderer Beobachter wurden zur Darst. der Moseleyschen Kurven ( $\sqrt{\nu}/R = f(n)$ ,  $R =$  Rydbergsche Konstante,  $n =$  Ordnungszahl) für die Elemente mit niedriger Ordnungszahl benutzt, aus denen sich ergibt, daß einige Werte der L-Serien für die Elemente von Ne bis Ni auf der  $L_{1-}$  u. einige auf der  $L_{2,3}$ -Linie liegen. In den M-Serien entsprechen die Werte zwischen Fe u. Zn einer Strahlung vom M- oder N-Ring. Das Zahlenmaterial ist im Original tabellar. zusammengestellt. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18. Sekt. III. 159—76. 1924. Toronto, Univ.)

JOSEPHY.

H. Deslandres, *Eine gemeinsame Eigenschaft von sowohl der Entstehung als dem Bau nach weitgehend verschiedenen Spektren. Dominierender Einfluß des Heliumkernes.* Vf. verweist auf seine bisherigen Feststellungen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 5; C. 1924. II. 2449) bezüglich des Auftretens einer Grundfrequenz (= 1062,5) bzw. ihrer ganzzahligen Vielfachen in den intensivsten Bandenköpfen u. Linien zahlreicher Spektren verschiedener Verb. Zur Deutung dieser für die sonst grundlegend verschiedenen Banden- u. Linienspektren gemeinsam geltenden Beziehung nimmt Vf. an, daß sie sich auf eine, den Kernen der emittierenden Atome gemeinsame Eigenschaft zurückführen läßt. Die den Atomkern umkreisenden Elektronen wirken bei quantenhaften Zustandsänderungen auf ersteren zurück u. veranlassen ihn zur Emission von Frequenzen, deren Größen durch die Art seines Aufbaues bestimmt sind. Zur weiteren Stütze seiner Ansicht führt Vf. eine Anzahl (27) der am He, He<sup>+</sup>, B, C<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, F<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup>, P<sup>+</sup>, S<sup>+</sup>, Cl, Cl<sup>+</sup> u. K<sup>+</sup> von MILLIKAN u. BOWER, sowie LYMAN im Ultraviolett gemessenen Frequenzen an, die sich innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Messungen ebenfalls als ganzzahlige Vielfache der Grundzahl 1062,5 darstellen lassen. Am häufigsten trifft die Beziehung für die Spektren ionisierter Elemente, deren Ordnungszahl durch 4 teilbar ist, zu; dies spricht für einen im obigen Sinn sich auswirkenden Einfluß des in den betreffenden Atomkernen eingebauten He-Kernes. Als weitere, der Beziehung genügende Bandenspektren führt Vf. die des Si, sowie die (als Reststrahlen auftretenden) des SiO<sub>2</sub> u. des Glimmers an. Aufklärungen verspricht sich Vf. von einem Studium der Emission des He-Kernes, d. h. der  $\alpha$ -Teilchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1006—11. 1924.)

FRANKENBURGER.

J. C. McLennan und G. M. Shrum, *Das sekundäre Spektrum von Wasserstoff bei sehr tiefen Temperaturen.* Vff. untersuchen das sekundäre Spektrum des H<sub>2</sub> bei gewöhnlicher Temp., bei -180 u. -252°. Starke Intensitätsänderung der Linien ist nur bei Betrachtung des ganzen Temperaturintervalls vorhanden, von gewöhnlicher Temp. bis -180° ist der Unterschied der Intensitäten nicht sehr groß, wie sich durch direkten Vergleich entsprechender Linien auf den einzelnen Platten ergibt. Dabei waren alle übrigen Bedingungen möglichst konstant gehalten, damit die Intensität nur von der Temp. abhängen sollte. Die Intensitätsabnahme bei den tiefen Temp. war bei den einzelnen Gruppen verschieden. Die Ergebnisse werden theoret. gedeutet. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18. Sekt. III. 177—86. 1924. Toronto, Univ.)

JOSEPHY.

E. P. Metcalf und B. Venkatesachar, *Der Ursprung der Satelliten der Quecksilberlinien.* Vff. suchen die Frage zu unterscheiden, ob die Satelliten einer Spektrallinie von den Isotopen des betreffenden Elements herrühren oder nicht. Ist es der Fall, dann müßten 1. die Intensitäten der einzelnen Isotopenlinien in demselben Verhältnis zu einander stehen wie die Konz. der Isotopen. 2. Die Strahlung vom



Ende einer langen Reihe sollte durch die gleiche Breite korrespondierender Linien ausgezeichnet sein. — Die Betrachtung der Hg-Linien 5461, 5769, 5791 und 5791 und 5971 ergab, daß Punkt 1. schwer zu prüfen ist, und daß Punkt 2. teilweise erfüllt ist. (Nature 115. 15—16. Mysore, Univ.) BECKER.

Eduard Zintl und August Rauch, *Anmerkung zu unserer Mitteilung: „Zur Theorie der konstitutiven Färbung“*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1739; C. 1924. II. 2572.) Ergänzung der angeführten Literatur über die Theorien der konstitutiven Färbung durch den Hinweis auf die Arbeiten von BILTZ (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 169; C. 1923. III. 716), der die Ursache der Färbung im Vorhandensein nicht voll ausgenützter oder schwacher Elektrovalenzkräfte erblickt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 234. München, Bay. Akad. d. Wissensch.) HORST.

P. Freundler und Y. Laurent, *Über die photochemischen Eigenschaften des Zinnjodürs*. Im Anschluß an Unterss. über den Sn- u. J-Gehalt des Meerwassers u. gewisser Algenarten (Laminaria) studieren Vff. die Eigenschaften des SnJ<sub>2</sub>. Sie stellen fest, daß diese Verb., falls sie durch Umsetzung zwischen SnCl<sub>2</sub> u. KJ gebildet wird, bei Überschuß des ersteren als roter, bei Überschuß des letzteren als gelber Körper ausfällt. Bei Belichtung in der Sonne wird diese gelbe Substanz rot; im Dunkeln bildet sich die gelbe Farbe zurück. Bei Ggw. von O<sub>2</sub> u. gleichzeitiger Belichtung verschwindet das SnJ<sub>2</sub> allmählich unter Entw. von J<sub>2</sub>. Auf dem Wasserbad erhitzt bildet sich aus dem gelben der rote Körper, der sehr langsam im diffusen Licht sich wieder in den gelben zurückverwandelt. Anders liegen die Verhältnisse für ein aus SnCl<sub>2</sub> u. NaJ gebildetes SnJ<sub>2</sub>: hier verursacht ein Überschuß von SnCl<sub>2</sub> eine gelbe, ein solcher von NaJ eine rote Färbung des Nd., in der Wärme ist hier die gelbe Form die stabile. Luftsauerstoff wirkt auf dieses, durch NaJ gefälltes SnJ<sub>2</sub> nicht ein. Vff. weisen auf entsprechende Erscheinungen an den untersuchten Algen hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1049—51. 1924.) FRANKENBURGER.

Bawa Kartar Singh, *Untersuchungen über Phototropismus in Lösungen*. II. Die optische Aktivität als Hilfsmittel beim Studium der Phototropie. Vf. studiert die am  $\alpha$ -Naphthyl-aminocampher auftretenden phototrop. Erscheinungen in ihren Einheiten. Die im Dunkeln bereitete farblose Lsg. dieser Substanz in Chlf. färbt sich im Sonnenlicht unter dem Einfluß der kurzwelligen Strahlung in wenigen Min. tiefgrün; die Färbung geht im Dunkeln in einigen Stdn. wieder zurück. Vf. stellt fest, daß gleichzeitig mit der Verfärbung das opt. Drehungsvermögen der Lsg. bedeutend ansteigt: bei 30° steigt der für die Hg-Linie 5461 gemessene  $[\alpha]$  von 126,0° auf 186,6° an. Bei Zugabe einer Spur von Na-Äthylat zu der Lsg. unterbleiben sowohl die Verfärbung als die Zunahme der opt. Aktivität. Wird der  $\alpha$ -Naphthylaminocampher in anderen Lösungsm. gelöst (Aceton, CH<sub>3</sub>OH, A., Ä., PAc., Äthylacetat), so zeigen diese Lsgg. nur eine langsam verlaufende, im Dunkeln nicht zurückgehende Verfärbung nach Gelb. Verss. mit FeCl<sub>3</sub> erweisen, daß nur in der Chlf.-Lsg. teilweise die Enolform der Verb. vorhanden ist (Rotfärbung), in den andern erwähnten Lösungsm. lediglich die Ketoform. Zugabe des Na-Äthylats bewirkt völlige Umwandlung in die Enolform. Es scheint somit für das Auftreten des Phototropismus das Vorhandensein eines Gemisches von Keto + Enolform nötig zu sein; die Färbung ist vermutlich auf die B. einer chinhydronartigen Anlagerungsverb., C<sub>3</sub>H<sub>14</sub> · (CO) · CH · NH · C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> ···· C<sub>3</sub>H<sub>14</sub>(COH) · C · NH · C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, zurückzuführen. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 1. 45—50. 1924. Orissa, Cuttack Ravenshaw Coll.) FRANKENBURGER.

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

E. Denina, *Einführung in eine allgemeine Theorie der elektromotorischen Kräfte*. Zunächst wird das Problem der verschiedenen Art elektr. Leitung u. Überführung

behandelt. Jeder Stoff enthält polymere Molekeln, Ionen von verschiedenem Vorzeichen, verschiedener M. u. Beweglichkeit, die untereinander u. mit neutralen Molekeln reagieren können, u. zwar in erster Annäherung nach dem Massenwirkungsgesetz. Das Leitvermögen ist für alle Leiter =  $\sum \text{Zahl} \times \text{Ladung} \times \text{Beweglichkeit}$  der Ionen. Das Gesetz von der elektrolyt. Dissoziation gilt auch für die Elektronen. Es existieren auch negative Metallionen, positive Metalloidionen u. neutrale Atome. Jede solche „Monade“ kommt in jeder Phase in einer Konzentration vor, die unterhalb der Sättigung liegt; jede Phase ist auf Grund der vielen Gleichgewichte, die nebeneinander hergehen, sehr komplex zusammengesetzt, man gelangt so zu der Smitsschen neuen Theorie der Allotropie. Daß manche Ionen-, Atom- u. Molekelarten nur in minimaler Menge vorhanden sind, stört auch in allgemein anerkannten Gleichgewichten nicht. — Manche Gleichgewichte, namentlich die, in welche die Konz. der freien Ionen eingeht, sind gegen geringe Zusätze etc. außerordentlich empfindlich. Die „Stabilität“ einer Verb. hängt von dem Verhältnis zwischen der Konz. seiner freien Atome u. deren Sättigungskonz. ab. Ändert ein Zusatz die Zahl der Elektronen, so kann er leicht katalyt. wirken. Namentlich die Oxydations- u. Reduktionsrkk. hängen von der Zahl der Elektronen ab. Es kommt also auf die „Elektronenspannung“ (d. h. die Konz. der freien Elektronen) an, wofür Beispiele gegeben werden. Die Potentialdifferenz zwischen Lsg. u. Elektrode hängt von der Elektronenspannung der Lsg. am Berührungspunkt ab. Die Elektronentheorie gestattet auch die *Elektrostenolyse* zu erklären. — Die Korpuskeln mit verschiedener Ladung sind im Ruhezustand in der Phase gleichmäßig verteilt; sobald aber unsymmetr. Kräfte einwirken, wechselt das Potential von Punkt zu Punkt, u. eine EK. tritt auf. Die gleichmäßige Verteilung kann auch durch Oberflächenkräfte gestört werden. Sobald die „Monaden“ in Bewegung gebracht werden, treten „dynam.“ EKK. auf. Magnet. Felder, strahlende Energie beeinflussen verständlicherweise die EKK. sehr stark. Vgl. klassifiziert die EKK. eingehend. (Gazz. chim. ital. 54. 750—65. 1924. Turin, Politecnico.)

W. A. ROTH.

**Per K. Frölich**, *Der amphotere Charakter der Gelatine und seine Beziehung zu gewissen elektrochemischen Vorgängen*. Es wird der Einfluß von Gelatinezusätzen auf elektrochem. Vorgänge unter besonderer Berücksichtigung des amphoteren Charakters der Gelatine gemäß den Ergebnissen der neueren Gelatineforschung behandelt. Die Gelatine, deren isoelekt. Punkt bei  $p_H = 4,7$  liegt, wandert unter dem Einfluß eines Potentialgefälles entsprechend der Acidität der Lsg. entweder zur Kathode oder Anode u. bildet hier eine Schicht, die bei elektrochem. Vorgängen auf verschiedene Weise die Polarisation, die Zersetzungsspannung u. Überspannung, ferner auch die *Struktur von abgeschiedenem Metall* beeinflussen kann. Es werden Deutungen für die bisher in der Literatur vorliegenden Vers.-Ergebnisse u. für eigene Beobachtungen gegeben, eingehend wird die Abscheidung von Cu, ferner von Zn u. Ni bei Ggw. von Gelatine besprochen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 16 Seiten. 1924. Cambridge [Mass.] Sep.)

WILHELM.

**J. Heyrovský**, *Über die Elektrolyse mit der Quecksilber-Tropfkathode*. Vgl. beschreibt die von ihm benützte Hg-Tropfkathode (vgl. Trans. Faraday Soc. 19. 692. 785; C. 1924. II. 437. 1776) u. betont die Gültigkeit der klass. Beziehungen für die Beziehungen zwischen dem an ihr auftretenden Polarisationspotential u. der Konz. der an ihr sich abscheidenden Kationen; ferner weist er auf ihre Geeignetheit zur Feststellung kleinster Spuren metall. Ionen in Lsgg. (z. B.  $4 \cdot 10^{-7}$  Mol/Liter von  $Pb^{++}$ ) hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1044—46. 1924. FRBG.)

**B. Fricke**, *Zur Beeinflussung von Flüssigkeitspotentialen durch an den Flüssigkeitsgrenzen verwandte feinporige Materialien*. Nach Verss. von C. Rohmann u. P. Klempt. (Vgl. FRICKE u. ROHMANN, S. 471.) Es wurden Ketten von l. c. beschriebener Art mit der Veränderung gemessen, daß die elektrolyt. Stromschlüssel



an den Grenzen mit Stöpseln aus Hartfilterpapier versehen wurden. Die zeitliche Konstanz der EK. blieb aus; sie nahm stundenlang ab oder zu, meistens sich der mit reinen Flüssigkeitsgrenzen gefundenen Größe nähernd. Die EK. der Ketten  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl gesätt.} | \text{A} | \text{B} | \text{KCl gesätt.} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ , worin A bzw. B  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaOH}$  bzw.  $\text{HCl}$  waren, ist, wenn zwischen A u. B ein mit Filterpapier verschlossener Heber eingeschaltet ist, tiefer, als wenn  $\text{A} | \text{B}$  eine reine Flüssigkeitsgrenze darstellt. Der Unterschied ist im Falle neutraler Salze größer, als im Falle der Laugen oder Säuren (um  $10 \cdot 10^{-3}$  V unter ungünstigen Bedingungen). (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 577—80. 1924. Münster i. W., Univ.) BIKERMAN.

**B. Fricke**, Über die Aktivitäten der Hydroxylionen in konzentrierten Laugen auf Grund von Elektroden- und Flüssigkeitspotentialen. Mit Verss. von **C. Rohmann**. (Vgl. vorst. Ref.) In der Arbeit von FRICKE u. ROHMANN (S. 471) sind die Potentiale an den Flüssigkeitsgrenzen  $x$ -n.  $\text{NaOH} / 0,1$ -n.  $\text{NaOH}$  bestimmt werden. Mit ihrer Hilfe kann die Ausrechnung der „Aktivitäten“ der konzentrierten Laugen vorgenommen werden; wendet man die Nernstsche Formel unter Annahme an, daß die Ionenbeweglichkeiten auch in 15-n. Lauge konstant bleiben, so erhält man rapide mit der Konz. anwachsende „Aktivitäten“: 0,94 in der 1-n. Lauge, 48,7 in der 7,5-n. 5335 in der 15-n. Lauge. — Einen zweiten Weg zur Berechnung dieser „Aktivitäten“ eröffnen die von FRICKE u. AHRNDTS (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 134. 352; C. 1924. I. 2870) gemessenen EKK. der Kette  $-\text{Hg} | \text{HgO} | x$ -n.  $\text{NaOH} | \text{KCl}$  gesätt.  $| 0,1$ -n.  $\text{KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}_+$ . Die unbekannte EK. der Grenzen  $a + b$  wurde

neu mittels Ketten  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | 0,1$ -n.  $\text{KCl} | 0,05$ -n.  $\text{HCOONa} | 0,1$ -n.  $\text{NaOH} | 0,1$ -n.  $\text{KCl} | \text{KCl gesätt.} | x$ -n.  $\text{NaOH} | x/2$ -n.  $\text{HCOONa} | 0,05$ -n.  $\text{HCOONa} | 0,1$ -n.  $\text{KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$  ermittelt. Es ergibt sich für das Potential  $\epsilon_a$  der  $\text{HgO}$ -Elektrode gegen Normalwasserstoffelektrode bei  $30^\circ$  folgende Reihe:

$x$	0,41	0,79	1,31	2,2	7,7	13,8	17,8
$\epsilon_a$	+0,132	+0,1145	+0,1035	+0,0915	+0,016	-0,0715	-0,122 V,

die für die „Aktivitäten“ der Natronlauge wieder enorme Werte (4210 in der 17,8-n.  $\text{NaOH}$ ) liefert. Von derselben Größenordnung sind auch die  $\epsilon_a$  u. somit die „Aktivitäten“, wenn man die Kette  $-\text{Hg} | \text{HgO} | x$ -n.  $\text{NaOH} | 0,1$ -n.  $\text{KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$  mißt. Um aus  $\epsilon_a$  die „Aktivitäten“ der Alkalilauge berechnen zu können, braucht man das Löslichkeitsprod. des Quecksilberoxydes; es wurde zu  $2 \cdot 10^{-25}$  u. von der Alkalikonz. unabhängig angenommen. — Eine dritte Möglichkeit, die „Alkalitäten“ der  $\text{OH}^-$  in konz. Lsgg. zu bestimmen, liegt in früher gemessenen EKK. der Ketten  $-\text{Pt} | \text{H}_2 | x$ -n.  $\text{NaOH} | \text{KCl gesätt.} | 0,1$ -n.  $\text{KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}_+$  vor. Die EK. der

Grenzen  $a + b$  wird nach obigem abgezogen, so daß man das Potential der Wasserstoffelektrode erhält; nun wird die Konstanz des Ionenprod. des W. bei allen Konz. angenommen u. somit die  $\text{OH}^-$ -Aktivität gefunden. Auch hier erscheinen Werte, wie 4110 bei 16,17-n.  $\text{NaOH}$ . — Da die Messungen der Flüssigkeitsketten die gemeinsame Grundlage aller drei Methoden bilden, so könnte ein Fehler in jenen alle drei Ergebnisse in gleicher Weise beeinflussen. Aber man findet sehr hohe „Aktivitäten“ bei Konzentrationsketten, auch wenn man die Flüssigkeitspotentiale ganz vernachlässigt. —  $\text{KOH}$  weist noch höhere „Aktivitäten“ als  $\text{NaOH}$  auf; die Differenz verschwindet, wenn man statt Konz. pro l Molenbrüche vergleicht. — Vfs. Erklärung für die Höhe der „Aktivitäten“: das vorhandene W. genügt nicht, um alle Ionen mit Hydrathüllen zu versehen, so daß die Aktivität „nackter“ Ionen zum Vorschein kommt. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 580—87. 1924.) BIKERMAN.

**H. von Halban**, Über die Natur der nichtdissoziierten Säuren. Polemik gegen HANTZSCH (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 194; C. 1924. II. 2221). Die Gültigkeit des

Beerschen Gesetzes für starke Elektrolyte ist kein Beweis dafür, daß die elektrolyt. Dissoziation ein opt. indifferenten Vorgang sei, weil starke Elektrolyte vollständig dissoziiert sind. Die Absorption von schwachen Elektrolyten ist konzentrationsabhängig, weil sie bei Verdünnung eine Dissoziation erleiden; die Annahme HANTZSCHS, daß diese Konzentrationsabhängigkeit durch Verschiebung des Gleichgewichtes Pseudosäure  $\rightleftharpoons$  echte Säure zustande kommt, führt zum Schluß, daß die elektrolyt. Dissoziation auch schwacher Elektrolyte opt. belanglos sei, weil — sobald man der echten Säureform eine merkliche Konz. zuschreibt — auch ihr Zerfall in die Ionen die Absorption beeinflussen sollte. In der Tat konnten HALBAN u. EBERT (Ztschr. f. physik. Ch. 112. 359; C. 1924. II. 2637) an dem Beispiel der Pikrinsäure zeigen, daß die Konz. der „echten“ Säureform (d. h. mit dem Absorptionsvermögen der Salze) so gering ist, daß ihre — nach ARRHENIUS berechnete — Dissoziationskonstante weit größer wäre, als aller neutralen Salze. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 601—4. 1924. Frankfurt a. M.)

BIKERMAN.

**D. W. Dye** und **L. Hartshorn**, *Die dielektrischen Eigenschaften von Glimmer*. Vff. bestimmen nach zwei verschiedenen Methoden DE. von verschiedenen Glimmersorten. Im Mittel ergab sich für sämtliche K-Glimmer DE. = 7,0, für sämtliche Mg-Glimmer DE. = 6,0. Einschlüsse im Glimmer haben keinen großen Einfluß auf die Werte. (Proc. Physical Soc. London 37. 42—57. 1924. National Physic. Lab.)

BECKER.

**Walther Gerlach**, *Neue Untersuchungen über magnetische Atommomente und Richtungsquantelung*. (Vgl. GERLACH und CILLIERS, Ztschr. f. Physik 26. 106; C. 1924. II. 1663). Nach der früher beschriebenen Methode werden Ag, Cu, Au, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Fe u. Ni untersucht. Ag besitzt ein Atommoment von  $M = 5600$  Gauß cm pro Mol. Cu, Au zeigen ein ähnliches Verh. wie Ag, d. h. eine deutliche Aufspaltung im Magnetfeld. Tl besitzt nur eine geringe Aufspaltung, Sn, Pb, Sb, Bi u. Fe keine Aufspaltung. Bei Ni ist der Atomstrahl in mehrere Teile aufgespalten. Hier ist der erste Nachweis eines Multipletts durch Atomstrahlverss. erbracht. (Physikal. Ztschr. 25. 618—20. 1924. Frankfurt a. M.)

BECKER.

**Matthew A. Parker** und **Henry P. Armes**, *Der Einfluß eines Magnetfeldes auf gewisse chemische Reaktionen*. Die Feldstärke des von einem Elektromagneten erzeugten Magnetfeldes betrug im Maximum 5500 Gauß. Zu jedem Vers. konnte daher in einem kleinen Reagensglas in fester Lage nur 1 ccm Fl. verwandt werden, außerhalb des Feldes wurden mit Reagensgläsern derselben Größe bei derselben Temp. Vergleichsverss. angestellt. Die Red. von  $FeCl_3$  in salzsaurer Lsg. durch Zn u. Mg scheint unter dem Einfluß des Magnetfeldes verzögert zu werden, doch wurden in diesem Falle keine übereinstimmenden Resultate erhalten. Die Wrkg. beruht wahrscheinlich auf der B. eines magnet. Nd. auf dem Metall. Metall. Fe u. Al red.  $FeCl_3$  in HCl im Magnetfeld schneller. Wenn nicht gerührt wird, wird die Red. von  $KMnO_4$  in  $H_2SO_4$  durch metall. Fe im Magnetfeld beschleunigt. Durch Rühren der Lsgg. während der Red. werden die Unterschiede im Feld u. außerhalb desselben vermindert. Die Wrkg. des Magnetfeldes ist um so stärker, je größer die Feldstärke. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18. Sekt. III. 203—7. 1924. Winnipeg, Univ. of Manitoba.)

JOSEPHY.

**W. Mandell** und **J. West**, *Der Temperaturgradient in Gasen bei verschiedenen Drucken*. Vff. bestimmen mittels Thermoelementen das Temperaturgefälle von Luft u.  $H_2$  zwischen 72° und 138° bei 0,0035 mm bis 1,38 mm Druck in verschiedener Entfernung von den h. Gefäßwänden. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. graph. wiedergegeben. (Proc. Physical Soc. London 37. 20—41. 1924. Aberystwith, Univ.)

BECKER.

**J. W. Terwen**, *Selective Verbrennung in Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen*. Vff. bespricht an Hand von 40 Arbeiten der älteren Literatur bis zur Gegenwart die



bei der Verbrennung von  $CO$  u.  $H_2$ -Gemischen auftretenden Erscheinungen, wenn die Verbrennung in u. ohne Gegenwart von festen Katalysatoren stattfindet u. gibt eine zusammenfassende Übersicht. (Chem. Weekblad 22. 2—9.) BECKER.

**A. Boutaric und G. Corbet**, *Über die kritische Lösungstemperatur ternärer Gemische*. Ein Gemisch von zwei organ. Fl.,  $A$  u.  $B$ , von der Zus.  $nB + (1 - n)A$  wird mit wachsenden Mengen  $W$ . erwärmt u. dadurch die Temp. der vollständigen Mischbarkeit ( $\delta$ ) bestimmt. Dann führt man dieselbe Versuchsreihe mit einem Gemisch, dessen  $n$  eine andere Größe hat, aus. Somit erhält man eine Kurve für die Änderung der  $\delta$  mit  $n$ . Solche Kurven wurden für die Paare *Anilin-Phenol*, *Benzoessäure-Phenol*, *Salicylsäure-Phenol*, *Benzoessäure-Anilin*, *Salicylsäure-Anilin* u. *Benzoessäure-Salicylsäure* bestimmt. Nur im letzten Falle läuft die Kurve geradlinig vom krit. Lösungspunkt des Gemisches  $W$ . + Benzoessäure zum krit. Lösungspunkt des Gemisches  $W$ . + Salicylsäure (86,2°), während die meisten übrigen Gemische ein Minimum für  $\delta$  bei einem mittleren  $n$  aufweisen. — Nach derselben Methode wurden  $\delta$ - $n$ -Kurven für Gemische des Phenols mit verschiedenen  $W$ - $A$ -Gemischen ermittelt; die verwendeten Alkohole waren  $CH_3OH$ ,  $A$ . u.  $n$ - $C_3H_7OH$ . Die erste Kurve ist gegen die  $n$ -Achse konvex, die dritte konkav, die zweite geradlinig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1319—22. 1924.) BIKERMAN.

**W. Herz**, *Über die Gültigkeitsgrenzen von Gasgleichungen*. I. Vf. vergleicht die Nernstsche Formel  $p(v - v_0) = RT(1 - p/p_0)$ ,  $v$  das Vol. des Gases,  $v_0$  das Vol. gleicher M. Fl.,  $p_0$  der krit. Druck, mit vorliegenden Versuchsdaten. Die Formel stimmt bis ca. 0,8—0,9 der krit. Temp. aufwärts. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 604—7. 1924. Breslau, Univ.) BIKERMAN.

**Gunnar Hedestrand**, *Über den Einfluß dünner Oberflächenschichten auf die Verdampfung von Wasser*. Vf. bestimmt das Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten von reinem  $W$ . u.  $W$ ., welches mit dünnen Oberflächenschichten bedeckt ist u. einigen Lsgg., indem er einen Luftstrom von konstanter Geschwindigkeit einmal über reines  $W$ ., das zweitemal über die zu prüfenden Fl. streichen läßt u. das in einer bestimmten Zeit verdampfte  $W$ . in Trockentürmen auffängt u. diese wiegt. Oberflächenschichten von *Palmitinsäure* u. *Ölsäure* in Dicken von 0 bis 2 Moleküldurchmesser zeigen keinerlei Änderung in der Verdampfungsgeschwindigkeit des  $W$ . Dasselbe Ergebnis zeigen Lsgg. von *Saponin* (0—2%).  $KCl$  u.  $KBr$ -Lsgg. zeigen eine Erniedrigung der Verdampfungsgeschwindigkeit, welche bei beiden in gleichem Sinne proportional dem Dampfdruck ist. Da  $KCl$  die Oberflächenspannung des  $W$ . erhöht,  $KBr$  diese erniedrigt, ist die Verdampfungsgeschwindigkeit dieser Lsgg. von der Oberflächenspannung unabhängig. Jedenfalls scheint die B. von Oberflächenschichten, wenn überhaupt, die Verdampfung des  $W$ . nur in einem äußerst geringen Maß zu erniedrigen. (Journ. Physical Chem. 28. 1245—52. 1924. London, Univ.) BECKER.

**J. F. King und S. P. Smedley**, *Verdampfung von Flüssigkeitsgemischen*. Vf. schlagen zur Kennzeichnung eines konstant siedenden Flüssigkeitsgemisches folgende Verss. vor: 1. Aufnahme der Dampfdruckkurve nach der Methode von SMITH u. MENZIES (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1412 [1910]), welche mit einigen von Vf. vorgenommenen Abänderungen eine rasche Best. ermöglicht. Beim konstanten Kp. besitzt der Dampfdruck ein Maximum. 2. Best. der Brechungsindices einer Reihe von Gemischen. Zu dem Gemisch, von welchem eine Messung gemacht wurde, wird eine gewisse Menge des einen Bestandteiles zugesetzt, dann das Gemisch durch einige Sekunden verdampfen gelassen u. abermals der Brechungsindex bestimmt. Man erhält so zwei sich beim konstanten Kp. überschneidende Kurven. 3. Best. der Zus. des Gemisches, nachdem eine Anzahl von Luftblasen durchgeleitet wurden. Der konstante Kp. ist dann vorhanden, wenn die Zus. der Mischung sich nicht mehr ändert. — Diese Methoden wurden an  $CCl_4$ - $A$ -Gemischen

von verschiedener Zus. ausprobiert u. nach allen drei Methoden übereinstimmende Resultate erhalten. D. ist bei 20° für dieses System angegeben. (Journ. Physical Chem. 28. 1265—72. 1924. Williamstown, Mass.) BECKER.

**Sasibhushan Mali** und **Juanendrachandra Ghosh**, *Über den Dampfdruck und die chemische Konstante des Formaldehyds*. Vff. messen die Dampfdruckkurve reinen gasförmigen Formaldehyds u. berechnen hieraus unter Anwendung der Nernstschen Näherungsformel für die Beziehung zwischen Dampfdruck, Verdampfungswärme u. Konstanten der Formel für die spezif. Wärme die chem. Konstante des HCHO. Das gasförmige HCHO ist nur zwischen  $-91^{\circ}$  u.  $-34,5^{\circ}$  für die Messungen verwendbar, da bei Tempp. unterhalb dieses Intervalls der Dampfdruck zu klein ist, oberhalb desselben Polymerisation des als Bodenkörper anwesenden fl. HCHO zu Paraformaldehyd erfolgt. Herst. des reinen fl. HCHO erfolgt durch Erhitzen von Kahlbaumschen Paraformaldehyd im Vakuum; in einem durch fl. Luft von außen gekühlten Aceton-Thermostaten erfolgen die Messungen mittels einer manometr. Nullmethode. Aufheizung erfolgt mittels eines elektr. geheizten Rührers, die Best. des Drucks mit einem, zur Vermeidung von Polymerisation auf  $-30^{\circ}$  gehaltenen Hg-Manometers, Messung der Temp. mittels eines Cu-Konstantan Thermoelements. Die Messungen ergeben für die Verdampfungswärme des HCHO beim absoluten Nullpunkt 6500 cal, für die chem. Konstante des HCHO 3,3 u. das 2. Glied  $\epsilon$  der Formel für die spezif. Wärme des HCHO 0,035. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 1. 37—43. 1924. Dacca Univ.) FRDG.

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

**The Svedberg**, *Einige neue Fortschritte auf dem Gebiete der Kolloide*. Allgemeine Übersicht über neuere Ergebnisse der Methoden zur Herst. u. Reinigung von Solen u. der Anschauungen über die Brownsche Bewegung, Größe u. Struktur der Teilchen u. die Mizellar-Theorie. (Chem. Rev. 1. 249—75. 1924.) v. HAHN.

**J. Duclaux**, *Kolloide Substanzen und kolloider Zustand*. Allgemeine Betrachtungen über die modernen Anschauungen der Kolloidchemie u. ihre histor. Entw., Analogien u. Unterschiede zwischen Mizellen u. Molekülen. (Rev. gén. des Colloides 2. 257—60. 1924.) v. HAHN.

**Einar Hammarsten**, *Zur Frage über den osmotischen Druck der hochmolaren Elektrolyte*. (Vgl. H. HAMMARSTEN. Biochem. Ztschr. 147. 481; C. 1924. II. 1063.) Beschreibung der Wiederholung eines Vers. von LOEB (Protein and the theory of colloidal behavior, 1922) über den osmot. Druck von Eiweißchloriden. (Biochem. Ztschr. 151. 177—80. 1924. Stockholm, Karolin. Inst.) HESSE.

**K. Takehara**, *Über Elektrolytreaktionen bei Gegenwart von Gelatine und über Liesegangstrukturen*. Liesegangsche Ringe wurden erzeugt durch Überschichten von salzhaltigen Gelatinegalerten mit Salzlgg., die die in der Gelatine enthaltenen Salze fällten. Zum Vergleiche wurden die den Gelatinegelen entsprechenden Gelatinesole gleicher Konz. u. Zus. mit den entsprechenden Salzlgg. vermischt. Es ergab sich, daß die B. von Ndd. bei Anwesenheit von Gelatine erst oberhalb gewisser Schwellenwerte der Konz. eintrat. — Veränderungen der Konz. der reagierenden Salze in den Gelatinesolen bedingten verschieden gefärbte Sole bzw. Ndd. Diesen Farbänderungen entsprechen die Farben aufeinanderfolgender Liesegangringe, die in den entsprechenden salzhaltigen Gelatinegelen beim Überschichten mit den entsprechenden Salzen erhalten wurden. (Kolloid-Ztschr. 35. 233—45. 1924.) THIESEN.

**I. Traube** und **K. Takehara**, *Theorie der Liesegangstrukturen*. Aus den von TAKEHARA (vorst. Ref.) gefundenen experimentellen Ergebnissen schließen die Verf., daß die B. der Liesegangringe lediglich auf die Änderungen der Konz. der Salzlgg. bei der B. u. beim Durchdringen der Ringmembranen zurückzuführen sei.



Falls nur die diffundierende, durch die Membran diosmierende Lsg. eine Verringerung der Konz. erleidet, werden sich verschiedene gefärbte Ringe ohne fl. Zwischenschicht ausbilden. Wenn in der Nähe der Membran auch für das im Gel gel. Salz ein Konz.-Gefälle sich ausbildet, wird eine fl. Zwischenschicht die Ringe voneinander trennen, (Kolloid-Ztschr. 35. 245—47. 1924. Charlottenburg, Techn. Hochsch.)

THIESEN.

**Eduard Schubert**, *Beiträge zur rhythmischen Krystallisation aus Schmelzflüssen*. Beim Krystallisieren h. gesätt. Lsgg. von *Sulfanilsäure* in konz.  $H_2SO_4$  erfolgte rhythm. Krystallisation in konzentr. Ringen, seltener in Spiralen. Auch beim Erstarren der Schmelzen von *p-Tolunitril*, *Salol* u. *Methylsalicylsäure* wurde rhythm. Krystallisieren beobachtet, das in konzentr., radial unterteilten Ringen erfolgte. (Kolloid-Ztschr. 35. 219—20. 1924. Leipzig)

THIESEN.

**E. Hatschek** und **B. H. Humphry**, *Über physikalische Unterschiede zwischen Agar-Solen und -Gelen*. Agarsole sind in durchfallendem u. auffallendem Lichte bei einem Prozentgehalt von 3% u. mehr klar, die gleich konzentrierten Sole dagegen nur im durchfallenden u. trüb im auffallenden Licht. In zerstreutem Licht erscheinen die Sole dunkeler als die Sole bei durchfallendem Licht u. gleicher Konz. Die Opalescenz verringert sich nicht, wenn die Gele mehrere Tage auf einer Temp. von 62°, zwischen dem Schmelz- u. Erstarrungspunkt gehalten werden. — Die Leitfähigkeit ist in elektrolythaltigen Gelen für Gleich- u. Wechselstrom größer, als in den entsprechenden Solen; der Unterschied wächst mit steigendem Agar-gehalt. — Die Leitfähigkeit der Sole u. Gele ist hier für Wechselstrom größer als für Gleichstrom; der Unterschied ist unbedeutend größer, als der bei wss. Elektrolytlsgg. ohne Agar. Es wird ein neuer für die vorliegenden Zwecke sich prakt. erweisender Überführungsapp. beschrieben. (Trans. Faraday Soc. 20. 18—22. London.)

V. HAHN.

**R. O. Herzog** und **B. Gaebel**, *Über die Reifung der Viscose*. Messungen der Viscosität ergaben, daß sich in der Viscose bei der Reifung eine gallertartige Struktur ausbildet. Die Festigkeit dieser Struktur u. die Geschwindigkeit ihrer Entstehung bzw. der Neubildung des zerstorbenen Gelgerüsts wächst mit zunehmendem Alter der Viscose. — Mikro-Diffusionsverss. ergaben, daß durch die Reifung der Viscose die Diffusion stark behindert wird. Der Vergleich der Leitfähigkeit der Viscose u. ihres Dialysats zeigt, daß bei der Reifung eine Dehydratation des Kolloides eintritt. Verss. von **R. O. Herzog** und **K. Hegel** lehren, daß mit der Reifung der Viscose geringfügige Veränderungen in der Bindung des S eintreten scheinen. (Kolloid-Ztschr. 35. 193—98. 1924.)

THIESEN.

**R. O. Herzog** und **H. Selle**, *Verhalten der Viscose bei Deformation*. Films aus denaturierter Cellulose werden in verschiedenen Salzlsgg. quellen lassen. Das Quellungsmittel wird dann ausgewaschen. Diese Vorbehandlung setzt die Dehnbarkeit der Filme unter gleichzeitiger Erhöhung der Reißfestigkeit herab. Die Verfestigung beträgt bis zu 60%. Die verfestigten Filme besitzen eine geringere Quellbarkeit als die ursprünglichen. Entsprechende Verss. an *Nitrocellulose*, die **H. Brandenburger** ausführte, ergeben im allgemeinen dasselbe Bild, wie bei denaturierter Cellulose. (Kolloid-Ztschr. 35. 199—201. 1924. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Institut.)

THIESEN.

**D. C. Henry** und **V. A. Morris**, *Der Einfluß des Anions auf die Flockung von einem negativen kolloiden Sol*. In einem Dubose-Colorimeter wurde die Koagulation von *Goldsol*, die nach der Zsigmondyschen Keimmethode hergestellt und gegen Leitfähigkeitsw. dialysiert waren, mittels Na-Salzen beobachtet. Die beobachtete Reihenfolge der Anionen stimmt weder mit der Hofmeisterschen Reihe überein, noch mit den Reihen, die **FREUNDLICH** u. a. für die Anionen bei der Flockung positiver Sole gefunden haben. Mit der von **FREUNDLICH** u. **SCHUCHT** gefundenen

Reihenfolge der Flockungswerte für Arsentrisulfid u. der Barcropschen Reihe für die stabilisierende Kraft der Anionen stimmen die Ergebnisse überein. Die stärker flockende Wrkg. der mehrwertigen Ionen, gegenüber den einwertigen tritt deutlich hervor. (Trans. Faraday Soc. 20. 30—36. Manchester, Univ.) V. HAIN.

B. L. Howard und Torald Sollmann, *Die durch das spezifische Gewicht korrigierte Oberflächenspannung einiger wäßriger Lösungen gegen Öl*. Vff. bestimmen mittels einer Pipette nach DONNAN (Ztschr. f. physik. Ch. 31. 42. [1899]) die Oberflächenspannung von w. Lsgg. gegen Öl, indem sie die Tropfenzahl eines gegebenen Ölvolumens in W., das andere Mal in der Lsg. messen u. die relativ gegen W. gemessene Oberflächenspannung noch für die D. des Öls u. der Lsg. korrigieren. Es ist dann die Oberflächenspannung der Lsg. gegen das Öl (Oberflächenspannung

von W. gegen Öl = 1) 
$$\sigma = \frac{T_W}{T_L} \times \frac{D_{\text{Lsg.}} - D_{\text{Öl}}}{D_{\text{W.}} - D_{\text{Öl}}}$$
, wenn  $T_W$  u.  $T_L$  die Anzahl der Tropfen des Ölvol. in W. u. der Lsg. sind u.  $D_{\text{Lsg.}}$ ,  $D_{\text{Öl}}$  u.  $D_{\text{W.}}$  die D. von Wasser, Öl u. der Lsg. bedeutet. Die Salze der Hofmeisterreihe in einer Konz. von  $M/8$  zeigen nur sehr geringe Erhöhung (bis 2%) von  $\sigma$  gegen Petroleum u. Olivenöl. Von organ. Verbb. zeigt Zucker u. Harnstoff fast keinen Einfluß, Glycerin, Chloralhydrat u. A. in Konz. von 0,5—4,5 M gegen Petroleum ein Abnehmen von  $\sigma$ , das bei A. am kleinsten ist. Emulgierende Substanzen, wie Seife, Tannin, Saponin, erniedrigen  $\sigma$  sehr stark. (Journ. Physical Chem. 28. 1291—96. Western Reserv Univ.)

BECKER.

## B. Anorganische Chemie.

W. Klemm, *Fortschritte der anorganischen Chemie seit 1921*. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1—4. 26—30. Hannover.) JUNG.

A. Norman Shaw, *Eine Bemerkung über die Bildung von schwerem Eis in einen Kryophoren*. Die erste Beobachtung von Eis, welches schwerer ist als W. u. langsam auf den Boden des Gefäßes sinkt, wurde von COX (vgl. Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 10. Sekt. III. 3 [1904]) bei Vorlesungsverss. mit Wollastonschen Kryophoren gemacht. Seitdem ist dieses Phänomen zum ersten u. einzigen Mal wieder vom Vf. beobachtet worden u. die Erscheinung wird genau beschrieben. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18. Sekt. III. 187—89. 1924. Mc GILL Univ.) JOSEPHY.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux und Gerald Green, *Das Molekulargewicht von Selendioxyd in Äthylalkohol*. Vff. bestimmen das Mol.-Gew. des  $\text{SeO}_2$  aus der Siedepunkterhöhung in reinem A. Bis zu einer Konz. von 55 g  $\text{SeO}_2$  in 100 g A. ergibt sich das Mol.-Gew. zu 122,6. Korrigiert man es für den Dampfdruck des  $\text{SeO}_2$ , dann erniedrigt es sich auf 117,5. Es muß unerörtet bleiben, wie weit sich bei längerem Kochen in A.  $\text{SeO} \cdot \text{OH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  bildet, welches das Mol.-Gew. zu hoch erscheinen läßt. (Journ. Physical Chem. 28. 1273—78. 1924. Nottingham.) BECKER.

Alfons Klemenc und Rudolf Schöller, *Zur Kenntnis der Salpetersäure*. I. *Das Verhalten der Salpetersäure als Nitrierungsmittel*. (Vgl. KLEMENC u. EKL, Monatshefte f. Chemie 39. 641; C. 1919. I. 827.) Zur Aufklärung der kinet. Vorgänge bei einer Nitrierung wurde der Ablauf der Rk. gemessen einerseits in Ä. u. W., andererseits in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Lösungsm. Salpêtrige Säure zers. sich in äth. Lsg. viel langsamer als in wss. Lsg. u. die Rk. entspricht bei Vermeidung von Oxydation einem monomolekularen Vorgang. Der katalyt. Einfluß auf die Nitrierungsgeschwindigkeit ist kleiner als der des  $\text{NO}_2$ . Der Nitrierungsvorgang wird mit dem Oxydationssystem  $\text{KMnO}_4$ -Manganosalz verglichen. Durch Messungen der Nitrierungs-



geschwindigkeiten wurden diese als proportional einer höheren Potenz der  $\text{HNO}_3$ -Konz. festgestellt. In dem System  $\text{HNO}_2$ - $\text{HNO}_3$  kann die Anlagerungsrk.  $2\text{HNO}_3 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N}_3\text{O}_8$  mit dem Gleichgewicht  $K = [\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_8]/[\text{HNO}_3]^2 \cdot [\text{NO}_2]$  angenommen werden, wobei  $\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_8$  von den Vf. als besondere Säure mit *E* bezeichnet wird.  $\text{HNO}_2$  bzw.  $\text{NO}_2$ , die früher als Katalysatoren der Nitrierung bezeichnet wurden, sind als ein Bestandteil der *E*-Säure ermittelt. Die *E*-Säure reagiert mit dem zu nitrierenden Stoff nach der Gleichung:  $2\text{RH} + \text{H}_2\text{N}_3\text{O}_8 = 2\text{RNO}_2 + \text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  u. die schließlich abgeleitete Gleichgewichtsgleichung sagt aus, daß die Nitrierungsgeschwindigkeit direkt proportional sein muß der  $5/2$ -Potenz der  $\text{HNO}_3$  u. der  $1/2$ -Potenz der  $\text{HNO}_2$  u. dem Quadrat der Konz. des organ. Stoffes.  $\text{NO}_2$  muß bedeutend stärker katalysieren als  $\text{HNO}_2$ . Neben der eigentlichen Nitrierung läuft ein  $\text{HNO}_2$  liefernder Oxydationsprozeß, der immer nur bei Ggw. von *E*-Säure vor sich gehen kann. Die Nitrierung stellt eine autokatalyt. Rk. dar. Die Oxydationswrkg. der  $\text{HNO}_3$  wird an dem Beispiel *arsenige Säure* geprüft, die auch hier über die *E*-Säure als Anlagerungsprod. hinweggeht.

Die Gleichung der Nitrierungsgeschwindigkeit wurde ferner geprüft an dem *p*-Oxybenzoesäuremethylester, *o*-Oxybenzoesäureäthylester, *m*-Chlorphenol in Ä. u. Phenol in W. Die Nitrierung verläuft nicht über das Nitrosophenol, die Salpetersäure lagert sich zunächst an die *E*-Säure an. Die  $[\text{H}^+]$  der Bzl.-Derivv. kann noch sehr gering sein, um durch Red. der  $\text{HNO}_3$  meßbare Mengen  $\text{HNO}_2$  zu liefern; doch ist die vorherige Red. der  $\text{HNO}_3$  gar nicht nötig, da ja die Nitrierung nicht über das Nitrosophenol verläuft. Für die Nitrierung des Phenols in wss. Lsg., die nur in Ggw. von  $\text{HNO}_2$  vor sich gehen kann, gelten im übrigen dieselben Gleichungen wie in äth. Lsg. Die Nitrierungsgeschwindigkeit wird durch Mercurinitrat katalyt. ebenso beeinflußt im negativen Sinne wie der Oxydationsvorgang. Diese beiden Rkk. der  $\text{HNO}_3$  scheinen demnach gleicher Art zu sein. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Phenolkonz. kann auf einer teilweisen Anlagerung der *E*-Säure an Phenol beruhen; dies ändert nichts an dem Verteilungsverhältnis der  $\text{HNO}_3$  zwischen Ä. u. W. bei Ggw. von Phenol u.  $\text{HNO}_2$ . Daß im System  $\text{HNO}_3$ - $\text{HNO}_2$  die *E*-Säure tatsächlich existiert, haben Vf. durch Vergleich von Ergebnissen herzuleiten versucht, die Messungen der Verteilung von  $\text{HNO}_2$  u.  $\text{HNO}_3$  zwischen Ä. u. W., der elektr. Leitfähigkeit einer  $\text{HNO}_2$  enthaltenden  $\text{HNO}_3$  u. der Nitrierungsgeschwindigkeit geliefert haben.

In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verläuft die Nitrierung ganz anders. Sie erfolgt hier auch ohne Ggw. von  $\text{NO}_2$  u. ohne die B. der *E*-Säure. Der Zustand der  $\text{HNO}_3$  in der konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist noch nicht genügend klar. Vielleicht muß eine Spaltung des  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mols angenommen werden. Je nach den Medien Ä. u. W. oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  müssen demnach 2 Nitrierungswege, die sehr voneinander verschieden scheinen, angenommen werden. Leicht nitrierbare Stoffe sind solche, die in Anwesenheit von *E*-Säure nitriert werden, schwer nitrierbare solche in Lsg. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder konz.  $\text{HNO}_3$ . Im übrigen herrschen über die Gleichgewichtszustände von  $\text{N}_2\text{O}_5$  u.  $\text{HNO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  noch viele Unklarheiten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **141**. 231 bis 283. 1924. Wien, Univ.)

HORST.

**Robert Schwarz und Ernst Menner, Zur Kenntnis der Kieselsäuren. II.** (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1477; C. **1924**. II. 2130.) Die l. c. genannten Kieselsäuren (auch die *Granatsäure*,  $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ , ist durch Zers. ihres Na-Salzes darstellbar) wurden zur Entfernung von überschüssigem adsorbiertem W. zunächst mit Aceton, danach mit Ä. behandelt u. im Vakuum oder mittels Durchsaugen von Luft (bei Metakieselsäure) von den organ. Lösungsm. befreit. Die Best. des Hydratwassers in den erhaltenen Präparaten führte zu folgenden Ergebnissen: I *Metakieselsäure*,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , geht schon bei  $15^\circ$  in niedrigere Hydratstufen über, ihre Darst. u. Reinigung muß daher bei  $0^\circ$  durchgeführt werden. Die Entwässerung

der Säure mit Aceton bei 15 u. 56° (20 Stdn. u. 1 Stde.) führt zu *Granatsäure*; unter veränderter Einwirkungsdauer des Acetons (vgl. Tabelle im Original) werden Zwischenwerte für das Hydratwasser erhalten, die auf Vorliegen der *Verbb.*  $12\text{SiO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  u.  $12\text{SiO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  deuten. Vff. schließen hieraus, daß I eventuell die Zus.  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_{12}$  hat u. beim Entwässern alle möglichen, mehr oder minder beständigen niedrigeren Hydratstufen durchläuft. II. *Granatsäure*,  $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$  (=  $12\text{SiO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ?), Darst. u. Entwässerung bei 15°, bei längerer Einw. von Aceton werden zu niedrige Werte erhalten, die Säure ist also noch ziemlich labil; bei 0° entwässertes Prod. gibt richtige Werte. — III. *Dikieselsäure*,  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (=  $12\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ?), beständig, wird bei 120-std. Einw. von Aceton u. 2-std. Verbleiben im Hochvakuum nicht verändert. IV. *Trikieselsäure*,  $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  (=  $12\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ?); das hartnäckig anhaftende Adsorptionswasser läßt sich durch sd. Aceton beseitigen, jedoch bleiben Spuren von Aceton adsorbiert. — Entwässerung der mit W. durchtränkten Säure II über konz. u. 68%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 24° führte unter beständiger Abgabe von W. zu III. Bei 16° über 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigte ein Haltepunkt der Entwässerungskurve die Beständigkeit von II an; bei nachfolgender Entwässerung über  $\text{P}_2\text{O}_5$  entstand III. Die Tatsache, daß in diesem letzteren Falle nicht IV entstand, deutet daraufhin, daß II eventuell die Zus.  $\text{H}_8\text{Si}_3\text{O}_{10}$  hat, woraus sich III bildet nach:  $\text{H}_8\text{Si}_3\text{O}_{10} - 1\text{H}_2\text{O} = \text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_{11}$  (=  $[\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5]_3$ ). — Der Beweis für die Existenz von I konnte jetzt auch durch Feststellung der Entwässerungskurve über 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 0° erbracht werden; die Kurve (Abb. im Original) verläuft 12 Stdn. lang (mit einem Fehler von 1% über dem theoret. Wert) horizontal; eine bei 15° mit derselben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgenommene Kurve zeigt, daß I bereits in  $12\text{SiO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  übergegangen ist. — Wenn die beiden vorher genannten Hydrate  $12\text{SiO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  u.  $12\text{SiO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  sich als wirklich existenzfähig erweisen, kann man als Schema, dem alle Hydrate sich einfügen, folgendes aufstellen:  $12\text{SiO}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ , Orthosäure (noch unbekannt);  $12\text{SiO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , Metasäure;  $12\text{SiO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ , Dekahydrat;  $12\text{SiO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ , Nonahydrat;  $12\text{SiO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , Granatsäure;  $12\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Dikieselsäure u.  $12\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , Trikieselsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 73—77. Freiburg i. B., Univ.) HAB.

**Herbert Reck**, *Das Verwittern von Natrium sulfurosum*. Krystallisiertes Na-Sulfit,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , verliert zunächst durch Verwittern nahezu sein gesamtes Krystallwasser. Das dadurch bedingte Ansteigen des  $\text{SO}_2$ -Gehaltes bleibt aber nicht bestehen, es entsteht Sulfat durch Oxydation. (Pharm. Zentralhalle 66. 3—4. Leipzig, DIETZ & RICHTER, Gebr. LODDE A.-G., Lab.) DIETZE.

**H. Freundlich** und **W. Malchow**, *Zur Kenntnis der Eisencarbonyl*. (Vgl. FREUNDLICH u. CUY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2264; C. 1924. I. 148.) Für das Tetracarbonyl wurde die Bruttoformel  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  erneut bestätigt, doch scheiterten alle Verss. einer Mol.-Gew.-Best. Als brauchbares Verf., um einfach u. quantitativ zu der zu untersuchenden Verb. zu gelangen, wird empfohlen, die alkoh. Lsg. von Na-Alkoholat auf eine alkoh. Lsg. von *Pentacarbonyl* einwirken zu lassen. Man kommt so zunächst zu einer roten in W. l. Verb., die wahrscheinlich auf 1 Fe 5 CO u. 2 Moll.  $\text{H}_2\text{O}$  enthält. Zum Tetracarbonyl kommt man von der roten Lsg. aus nach vorsichtigem Neutralisieren mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  durch Ausäthern u. Behandlung der äther. Lsg. mit wasserfreiem  $\text{CuSO}_4$ , oder aber man verdampft die äth. Lsg. zur Trockne u. behandelt sie mit HCl. — Die Isolierung der in der äth. Lsg. zunächst gewonnenen roten Verb. bereitet wegen ihrer Zersetzlichkeit Schwierigkeiten. Beim Zerfall bildet sich teilweise  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , in der Hauptsache  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Im evakuierten Exsiccator trocken bei Nacht stehengelassen, wird sie bis zum nächsten Tag größtenteils in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zers., was ebenfalls unter gleichen Bedingungen mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in geringen Mengen im Exsiccator beobachtet wird. Daher nehmen Vff. an, daß in der roten Verb. der ursprüngliche Komplex des Pentacarbonyls noch vorhanden

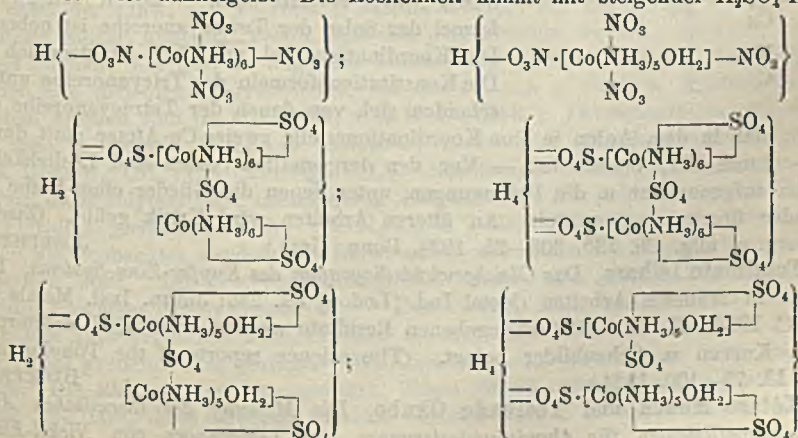


ist u. bei der Rk. des Alkoholats mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , dem Versetzen mit W., dem Neutralisieren u. Ausäthern kein CO verloren gegangen ist. Der Fe-Gehalt war etwa 24,4%, C, H u. O konnten wegen der leichten Zers. durch  $\text{O}_2$  vorläufig nicht analysiert werden. Es sind wahrscheinlich nicht OH-Gruppen, sondern 2 Mole W. in der roten Verb. enthalten.

Vergeblich waren zahlreiche Verss., zu besser krystallisierenden Stoffen zu gelangen. Das  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  erwies sich als am widerstandsfähigsten u. meist als beständiges Endprod. einer teilweisen Zers. — Aus *Nonacarbonyl* erhält man durch Alkoholat eine ähnliche rote Verb., die aber nur 29,1% Fe enthält u. leichter zerfällt in Tetracarbonyl. Durch alkoh. Kali geht letzteres zwar auch in eine rote Verb. über, doch verwandelt diese sich leicht wieder zurück. Nach diesen Verss. wollen Vff. in den Eisencarbonylen Stoffe erkennen, wie sie in ähnlicher Weise bei Mo (II) u. Ru (II) bekannt sind. Man kennt dort Verb. der Zus.  $\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$  oder  $[\text{Mo}_3\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Auch die Eisencarbonyle repräsentieren Verb. mit einem Metall in niedriger Oxydationsstufe u. mit negativem Radikal CO, ferner mit Neigung zur Polymerisation u. zur Aufnahme von W. Rutheniumchlorür zeigt Eigenschaften, die stark auf die Analogie mit den Carbonylen hinweisen. Bestimmte Formeln wollen Vff. noch nicht aufstellen, vermuten aber im Pentacarbonyl die Konst.  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{CO}$ , da ein CO leicht reagiert u.  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  als beständiger erwiesen scheint. Die rote Verb. mag nach dieser Auffassung als  $[\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{CO}$  formuliert werden. Die Valenzbetätigung von CO dürfte in vorliegenden Verb. wohl eine andere sein, als wir es von der organ. Carbonylgruppe gewöhnt sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 141. 317—24. 1924. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

HORST.

A. Benrath und H. Würzburger, *Über neutrale und saure Salze einiger Kobaltlake*. Aus den Löslichkeitskurven der neutralen Salze wurde versucht, saure Salze zu ermitteln, beim neutralen *Hexamminkobalt-(3)-nitrat* gelang das jedoch nicht, aber das saure Salz wurde durch Analyse des Bodenkörpers festgestellt, es hat die Formel  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$ . Die Löslichkeit des neutralen *Aquo-pentamminkobalt-(3)-nitrats* nimmt wie die des Hexamminnitrats mit steigender  $\text{HNO}_3$  dauernd ab. Der Umwandlungspunkt in das saure Salz, das ebenfalls durch Analyse des Bodenkörpers gefunden wurde, liegt zwischen 34,27 u. 35,63%  $\text{HNO}_3$ . Das saure Salz hat die Formel  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$ . Das neutrale Salz ist dunkelrot, das saure hellrot. Die Löslichkeit von *Hexamminkobalt-(3)-sulfat*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , wurde in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wechselnder Konz. bestimmt, das neutrale Salz ist dunkelgelb. Die Löslichkeit nimmt mit steigender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konz.



stark zu, man gelangt [zu dem sauren Salz mit 1 Mol.  $H_2SO_4$ , dessen Löslichkeit zunächst mit steigender  $H_2SO_4$ -Konz. bis zu einem Minimum sinkt, dann wieder etwas steigt, u. man erhält  $[Co(NH_3)_6](SO_4)_2 \cdot 2H_2SO_4$ , dessen Löslichkeit mit steigender  $H_2SO_4$ -Konz. nicht mehr wächst. Die Löslichkeitsverhältnisse der *Aquo-pentamminkobalt-(3)-sulfate* liegen ähnlich wie bei den Hexaminsulfaten. Es wurden das einfach saure Salz  $[Co(NH_3)_5OH_2](SO_4) \cdot H_2SO_4$  u. das zweifach saure Salz  $[Co(NH_3)_5OH_2](SO_4)_2 \cdot 2H_2SO_4 \cdot 4H_2O$  erhalten, ob tatsächlich ein Hydrat vorliegt, ließ sich nicht genau feststellen. Abgesehen von dem W. ergaben sich die umstehenden Formeln als die zweckmäßigsten. Danach hat der Co-haltige Zentralkomplex die Koordinationszahl 4. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 226 bis 232. 1924. Bonn, Univ.)

JOSEPHY.

**A. Benrath und W. Schröder, Über Cuprocupricyanidammoniakverbindungen.** Als Ausgangsmaterial für die meisten Verbb. der Tetracyanoreihe dient das leicht darstellbare, grüne *Triamminkupfer-(2)tetracyanodikupfer-(1)at*,  $[Cu_2(CN)_4][Cu(NH_3)]$  (vgl. TREADWELL u. GIRSEWALD, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 39. 84 [1904] u. MALMBERG (Arch. der Pharm. 236. 246. [1898]). Die Farbe des Salzes ist nicht immer gleich, doch sind alle Erscheinungsformen dieses Salzes ident., die Krystalle sind monoklin u. der Farbunterschied wird durch ungleiche Dicke der Krystalle u. den ausgeprägten Pleochroismus mit den Farben blau u. grün verursacht. Aus der Löslichkeitskurve des bereits übereinstimmend beschriebenen, blauen Tetramminkupfer-(2)-tetracyanodikupfer-(1)-ats ließ sich auf ein neues blaues Salz, das *Hexamminkupfer-(2)-tetracyanodikupfer-(1)at* schließen, welches auch durch Behandlung des grünen Salzes im  $NH_3$ -Strom unter Ausschluß von W. dargestellt wurde. — *Kupfer-(2)-tricyanoamminodikupfer-(1)at*,  $[Cu_2(CN)_3NH_3]_2Cu$ , braun, wird durch Verreiben unter W. von weißem  $[Cu_2(CN)_3NH_3]NH_4$  mit der äquivalenten Menge Cupriacetat dargestellt. Durch Behandlung des violetten Diamminkupfer-(2)-tricyanoamminodikupfer-(1)-ats mit konz.  $NH_3$  wird ein neues blaues Salz, das *Tetramminkupfer-(2)-tricyanoamminodikupfer-(1)at*,  $[Cu_2(CN)_3NH_3]_2[Cu(NH_3)_4]$ , erhalten, das aber an der Luft schnell wieder  $NH_3$  abgibt u. sich in das violette Salz zurückverwandelt. — Bei den Analysen wurde Cu durch die Schnellektrolyse bestimmt. Zur Best. des

Cyans wurde die Substanz mit HCl dest. u. der entweichende HCN in verd. NaOH aufgefangen u. nach LIEBIG titriert.  $NH_3$  wurde durch Dest. mit verd. NaOH u. Titration mit  $H_2SO_4$  in Ggw. von Methylrot bestimmt, da  $Cu_2(CN)_2$  nicht merklich durch NaOH verseift wird. — Die Konstitutionsformel der Salze der Tetracyanoreihe ist nebenst. Die Koordinationszahl von  $Cu^{(0)}$  ist demnach 3. Die Konstitutionsformeln der Tricyanoreihe unterscheiden sich von denen der Tetracyanoreihe da-

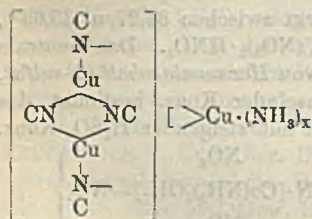
durch, daß in dem Anion je eine Koordinationsstelle zweier Cu-Atome statt durch CN— durch  $NH_3$  besetzt ist. — Von den dargestellten Salzen sind Löslichkeitskurven aufgenommen u. die Bedingungen, unter denen die Glieder einer Reihe ineinander übergehen, ermittelt. An älteren Arbeiten wird Kritik geübt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 205—25. 1924. Bonn, Univ.)

JOSEPHY.

**Tomimatu Isihara, Das Gleichgewichtsdiagramm des Kupfer-Zinn-Systems.** Die bereits in früheren Arbeiten (Metal Ind. [Lodon] 24. 253; Journ. Inst. Metals 31. 315; C. 1924. II. 300. 1170) angegebenen Resultate werden ausführlich erörtert u. durch Kurven u. Schaubilder belegt. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. 13. 75—100. 1924.)

BECKER.

**Kôtarô Honda und Yosikadu Ôkubo, Die Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten für Aluminiumlegierungen und Legierungen von Nickel-Eisen**





und Kobalt-Eisen. Vff. bestimmen die Wärmeausdehnungskoeffizienten von Al, welches mit Cu, Cu + Mn, Cu + Sn, Cu + Zn, Cu + Co, Cu + Ni + Mg, Si, Cu + Mg, Cu + Mn + Mg von wechselndem Mengenverhältnis legiert war, zwischen 20° u. 400°. Der Ausdehnungskoeffizient schwankt zwischen  $K = 2,028$  bis  $2,096 \cdot 10^{-4}$ . Fe-Ni-Legierungen zeigen von  $K = 1,163 \cdot 10^{-5}$  bei reinem Fe mit steigendem Ni-Gehalt einen leichten Abfall von  $K$  bis 18% Ni, dann ein Maximum bei 25% Ni u. bei 35% Ni ein scharf ausgeprägtes Minimum mit  $K = 0,163 \cdot 10^{-5}$ . Dann steigt  $K$  wieder rasch an, um bei 50% Ni den Wert  $0,976 \cdot 10^{-5}$  u. bei 100% Ni den Wert  $1,276 \cdot 10^{-5}$  zu erreichen. Fe-Co-Legierungen zeigen nur ein schwaches Minimum bei 50% Co mit  $K = 0,867 \cdot 10^{-5}$ , bei 100% Co ist  $K = 1,225 \cdot 10^{-5}$ . (The science reports of the Tôhoku imp. univ. 13. 101—7. 1924.)

BECKER.

## D. Organische Chemie.

Lespieau, *Bildung echter Acetylenverbindungen aus gemischten Acetylenmagnesiumderivaten*. Leitet man durch eine äth.  $C_2H_5MgBr$ -Lsg. Acetylen, bis die untere Schicht keine Zunahme mehr zeigt, u. fügt zu zwei gleichen Proben pro Atom Mg a) 1 Mol. Chloraldehyd u. b)  $\frac{1}{2}$  Mol. Chloraldehyd, so erhält man, nachdem die Gemische nach mehrtägigem Stehen mit angesäuertem W. zers. u. mit Ä. extrahiert worden sind, aus dem äth. Auszuge bei a) ein größtenteils aus dem Glykol  $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot C : C \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$  bestehendes Prod., bei b) ebenfalls dieses Glykol u. außerdem den Alkohol  $CH : C \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$ , Kp.<sub>12</sub> 60°, D.<sub>21</sub> 1,171,  $n_D^{21} = 1,475$ , mit alkoh.  $AgNO_3$  u. (in wss. Lsg.) mit ammoniakal.  $CuCl$  Ndd. gebend. Analog entsteht bei Ersatz des Chloraldehyds durch Acroleinchlorid der Alkohol  $CH : C \cdot CHOH \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ , Kp.<sub>12</sub> 91°, D.<sub>23</sub> 1,306,  $n_D^{23} = 1,500$ , sowie ein krystallisierendes nicht näher untersuchtes Prod. — Wirkt Chlormethyläther auf eine Lsg., in der Dipropargyl 48 Stdn. lang mit mehr als 2 Mol.  $C_2H_5MgBr$  in Kontakt gewesen ist, so bildet sich der Dimethyläther eines Glykols mit  $C_8$  u. Verb.  $CH : C(CH_2)_2 \cdot C : C \cdot CH_2OCH_3$ . — Durch Einw. von Pentamethylen-MgBr auf 2,3-Propylen dibromid entsteht Verb.  $CH_3(CH_2)_5 \cdot CBr : CH_2$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1606—7. 1924.)

HABERLAND.

S. Lebedew und E. Filonenko, *Untersuchungen auf dem Gebiete der Polymerisation*. X. Mitt. *Über die Einwirkung einiger Silicate auf ungesättigte Verbindungen*. (IX. vgl. LEBEDEW, ANDREJEWSKI u. MATJUSCHKINA, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 223; C. 1923. III. 1014.) Die früher gemachte Beobachtung, daß unter der Einw. von Floridin (Floridableicherde, zur Entfärbung von Ölprodd. benutztes Silicat) ungesätt. Verbb. teilweise polymerisiert werden, teilweise unverändert bleiben, hat jetzt zu folgender Feststellung geführt: von den Äthylenverbb. werden nur diejenigen polymerisiert, die Deriv. von a. zwei- u. dreifach substituiertem Äthylen sind ( $R \cdot R' \cdot C : CH_2$  u.  $R \cdot R' \cdot C : CHR''$ ); Diäthylenderiv., die einen der eben genannten Komplexe enthalten, lassen sich ebenfalls polymerisieren [z. B. Isopren,  $CH_2 : CH \cdot CH(CH_3) : CH_2$ ]. Allenderiv. werden (wenigstens in der Wärme) nicht polymerisiert, ebensowenig Acetylenverbb. Die polymerisierende Wrkg. des Floridins gleicht etwa der von  $H_2SO_4$  (2 Teile) : W. (1 Teil), Verharzung ist jedoch nie beobachtet worden; bei Einw. auf Pyrrol findet mit Floridin keine Polymerisation statt. Die Polymerisationsprodd. lassen sich durch Erwärmen mit Floridin bisweilen depolymerisieren. — Das zu den Rkk. benutzte Floridin wird am besten aktiviert durch 2-std. Erhitzen auf 275—325°; W.-Verlust hierbei 12 bis 12,3%; bei größerer oder geringerer W.-Abgabe werden unwirksame Präparate erhalten. Die Rkk. werden durchgeführt, indem die zu untersuchende Substanz bei 0° mit 25—100% ihres Gewichts Floridin versetzt wird u. im zugeschmolzenen Ge-



faß bei Zimmertemp. stehen bleibt (bisweilen einige Jahre, Tabelle im Original). Polymerisation wurde erzielt bei:  $CH_2 : C(CH_3)_2$ ;  $CH_2 : C(Cl)_3(C_2H_5)$ ;  $CH_2 : C(CH_3) \cdot (C_6H_5)$ ;  $CH_2 : C(C_6H_5)_2$ ;  $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$ ;  $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH : CH_2$ ;  $CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH_2$ ;  $CH_2 : C(CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$ ;  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_3$ ;  $(CH_3)_3C : CH \cdot C(CH_3)_3$ ;  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH : C(CH_3)_2$ ; Neigung zu teilweiser Polymerisation trat ein bei:  $CH_2 : CHBr$ ;  $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ ;  $CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$ ;  $C_6H_5CH : CH \cdot C_6H_5$ ;  $C_6H_5CH : CH \cdot COOC_2H_5$ ;  $(CH_3)_2C : C : CH_2$ ;  $(CH_3)_2CH \cdot C : CH$ ;  $(CH_3)_3C \cdot C : CH$ ; *Pyrrrol*; nicht polymerisiert wurden:  $CH_2 : CH_2$ ;  $CH_2 : CH \cdot CH_3$ ;  $CH_2 : CH \cdot CH(CH_3)_2$ ;  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ ;  $(CH_3)_2C : C(CH_3)_2$ . Die Einw. von Floridin läßt sich anwenden zur Unterscheidung u. Absonderung der a. zwei- u. dreifach substituierten Äthylenderivv. von den übrigen Substitutionsprodd. des Äthylens. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 163—68. St. Petersburg, Militärärztl. Akad.)

HABERLAND.

**Sargent G. Powell**, *Die Darstellung von  $\beta$ -Chlorpropionsäure*. Gute Ausbeuten liefert folgendes Verf.: 50 g *Trimethylenchlorhydrin* werden tropfenweise unter ständigem Rühren zu durch W. gekühlten 220 g konz.  $HNO_3$  in einem engen Kolben gegeben, die Mischung dann 1 Stde. auf dem Dampfbade erwärmt, mit 3 Voll. W. verd. u. 4 mal mit je 60 ccm Ä. ausgeschüttelt. Nach Abdest. des Ä. aus der mit  $Na_2SO_4$  getrockneten Lsg. u. weiterem Erhitzen, bis nichts mehr übergeht, wird weiter im Vakuum dest. Kp.<sub>35</sub> der  $\beta$ -Chlorpropionsäure 127°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2879. 1924. Seattle [Washington], Univ. of Washington.) Sp.

**E. Carrière und E. Vilon**, *Experimentelle Untersuchung der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Calciumoxalat*. 10 ccm einer Na-Oxalatlsg. werden mit gleichem Vol. einer gleichkonzentrierten  $CaCl_2$ -Lsg. gefällt, ins Reaktionsgefäß die auf 10 ccm verd. äquivalente Menge  $H_2SO_4$  zugegan, der Nd. abfiltriert u. im Filtrat die Oxalsäure mit  $KMnO_4$  bestimmt. Mit steigender Konz. der Reaktionsteilnehmer nimmt die relative Menge der im Filtrat gefundenen Oxalsäure ab (von 18% bei 0,025-n. auf 8% bei 0,5-n. Lsgg.). Bei gleichbleibender Konz. der Oxalsäure u. der  $CaCl_2$ -Lsg. nimmt die  $H_2C_2O_4$  im Filtrat geradlinig zu, wenn die Konz. der  $H_2SO_4$  zunimmt. Schließlich wurde der Temperatureinfluß studiert (alle Konz. untereinander gleich). Die regenerierte Oxalsäuremenge steigt im allgemeinen mit der Temp. (15—50°), nur zwischen 30 u. 40° macht der Anstieg einem schwachen Abfall Platz, der wahrscheinlich mit dem Löslichkeitsminimum des Calciumsulfats zusammenhängt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1402—4. 1924.)

BIKERMAN.

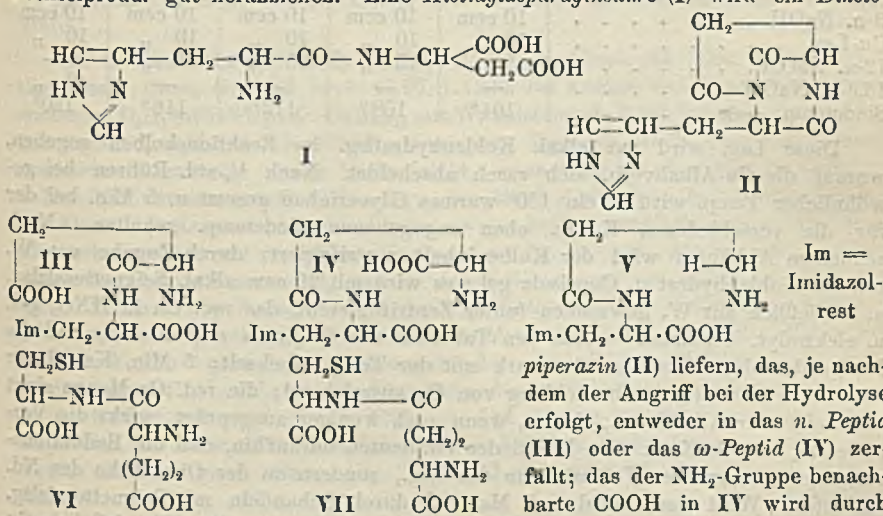
**Karl Freudenberg und Otto Huber**, *Die Verwandlung der d-Milchsäure in l-Alanin*. (5. Mitteilung über sterische Reihen.) (4. vgl. FREUDENBERG u. RHINO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1547; C. 1924. II. 2027.) Der l. c. beschriebene *Toluol-p-sulfonsäureester des Milchsäureäthylesters* liefert mit alkoh.  $NH_3$  bei 20° neben *Toluolsulfomilchsäureamid* u. *toluolsulfonsaurem  $NH_4$*  auch reichliche Mengen von *toluolsulfonsaurem Alaninamid*. Bei den opt.-akt. Formen findet hierbei Waldensche Umkehrung statt, aus d(-)-Milchsäure entsteht teilweise racemisiertes natürliches l(+)-Alanin, das mit  $N_2O_5$  ohne Umkehrung l(+)-Milchsäure (Fleischmilchsäure) liefert. Dieser neue Übergang kann zur Erklärung der B. von Aminosäuren in der Pflanze herangezogen werden. Nach dem gleichen Verf. gelingt auch die Synthese von Aminosuckern. — Aus der früher. (vgl. FREUDENBERG u. BRAUNS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1340; C. 1922. III. 245. WOHL u. SCHELLENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1404; C. 1922. III. 343) gegebenen Aufklärung der Konfiguration der Milchsäure ergibt sich, daß bei dem natürlichen Übergang der Glucose in l(+)-Milchsäure der als Zwischenprod. angenommene *Glycerinaldehyd* der d-Reihe zugehören u. bei der Disproportionierung zu Milchsäure auch deren d-Form geben müßte, wenn bei dem Zerfall das a. C-Atom 2 u. 5 der Glucose unberührt bliebe. Daß tatsächlich l(+)-Milchsäure entsteht, ist nur so zu erklären,



daß das Atom 2 u. 5 eine inakt. Oxostufe durchlaufen muß, die dann in eine a. Gruppe, nunmehr mit umgekehrter Konfiguration, verwandelt wird, ein neuer Beweis dafür, daß als Vorstufe für die Milchsäure eine Oxoverb. von Art des *Methylglyoxals* oder des  $\alpha,\alpha'$ -Dioxyacetons anzunehmen ist. — *Toluolsulfomilchsäureäthylester*, Kp.<sub>2</sub> 158—160°; Drehung jetzt etwas höher gefunden,  $\alpha_{578}^{15} = +53,5^{\circ}$ ,  $\alpha_{610}^{15} = +60,7^{\circ}$  (100 mm-Rohr). — *Toluolsulfonsaures Alanin*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, d,l-Salz, F. 213—214°. Salz aus reinem Amid des l(+)-Alanins, F. 162°,  $[\alpha]_{578}^{17} = +5,11^{\circ}$ , leichter l. als das vorige. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 148—50. Karlsruhe, Techn. Hochsch.)

SPIEGEL.

**A. Blanchetière**, *Konstitution der Asparagin- und Glutaminsäureanhydride. Ihre biologische Bedeutung.* Bzgl. der Konst. der beiden genannten Anhydride vgl. RAVENNA, Gazz. chim. ital. 51. II. 281; C. 1922. I. 1015 u. BLANCHETIÈRE, S. 220. Die l. c. angegebene tricycl. Konst. der Anhydride u. die aus ihnen durch Hydrolyse zu erhaltenden Spaltprodd. lassen sich zur Erklärung der B. gewisser Stoffwechselfrodd. gut heranziehen. Eine *Histidylasparaginsäure* (I) wird ein *Diketo-*



CO<sub>2</sub> leicht in *Carnosin* (V) übergeführt werden. Unter der Annahme der Richtigkeit der letzteren Vermutung ergibt sich, daß *Glutathion* (vgl. QUASTEL, STEWART u. TUNNICLIFFE, Biochemical Journ. 17. 586; C. 1924. I. 296) der Formel VI entsprechen muß, da ein VII entsprechendes Prod. ähnlich wie IV durch Carboxylase leicht in  $\gamma$ -Aminobutyrylestein übergeführt werden müßte. — Ein Cyclopeptid ist wahrscheinlich auch das Prödd. gewesen, das ABDERHALDEN u. KAUSCH (Ztschr. f. physiol. Ch. 78. 115 [1912]) durch fermentative Spaltung des Caseins erhielten, das weder eine Pyrrolidoncarbonsäure, noch ein Peptid war, u. bei der Hydrolyse mit HCl Glutaminsäure lieferte. (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 854—60. 1924.) HA.

**Wilhelm Weltzien** und **Keizo Nakamura**, *Die Bestimmung des Reduktionsvermögens von Cellulosepräparaten.* IX. Mitt. über Cellulose von Kurt Hess und Mitarbeitern. (VIII. vgl. HESS, WELTZIEN u. MESSMER, LIEBIGS Ann. 435. 1; C. 1924. I. 751.) Die neue Methode der Cu-Zahl-Best. läßt sich bisher nur auf alkalilösl. Cellulosepräparate anwenden; das Arbeiten nach ihr bietet insofern Vorteile, als durch Überführung der in Alkali l. Cellulose in die unl. Cu-Verb. (vgl. C. 1924. I. 754) es möglich ist, die Cellulose dem sek. Einfluß der w. NaOH zu entziehen, u. den unbekanntem Einfluß des Verteilungszustandes der Substanz aus-

zuschalten bezw. herabzusetzen, wodurch sich die neue Arbeitsweise vorteilhaft von der von SCHWALBE (Chemie der Cellulose S. 625 [Berlin 1911]) angegebenen unterscheidet. Herst. der Cu-Lsg.: 124,12 g Seignettesalz in wenig w. W. werden versetzt mit 24,97 g  $\text{CuSO}_4$  in ca. 130 ccm W., 125 ccm 12-n. NaOH zugegeben u. im Meßkolben auf 500 ccm aufgefüllt. — In einem 500 ccm Rundkolben (Abb. des App. vgl. Original), durch dessen Hals ein Rührwerk, Thermometer u. eine Kühlvorr. eingesetzt werden können, werden 0,4 g Substanz möglichst schnell unter Schütteln in 3-n. NaOH (unter Vermeidung von Erwärmen) gel. In einem 50 ccm Meßkölbchen werden nach der folgenden Tabelle die Reagenzien gemischt, u. um die gewünschte Alkalikonz. in der Gesamtlsg. zu erhalten mit W. bis zur Marke aufgefüllt.

Vorratslsg.	Alkalikonz. in der Gesamtlsg.				
	2-n.	4-n.	6-n.	8-n.	10-n.
3-n. NaOH . . . . .	10 ccm	10 ccm	10 ccm	10 ccm	10 ccm
Cu-Lsg. . . . .	10 „	10 „	10 „	10 „	10 „
12-n. NaOH . . . . .	5 „	15 „	25 „	35 „	—
13,5-n. NaOH . . . . .	—	—	—	—	40 „
Siedetemp. —> . . . . .	104°	108°	112°	116°	120°

Diese Lsg. wird zur alkal. Kohlenhydratlsg. im Reaktionskolben gegeben, worauf die Cu-Alkaliverb. sich rasch abscheidet. Nach  $\frac{1}{4}$ -std. Rühren bei gewöhnlicher Temp. wird in ein 150° warmes Glycerinbad gesetzt u. 5 Min. bei der für die verschiedenen Konz. oben angegebenen Siedetemp. gehalten. Nach schnellem Abkühlen wird der Kolbeninhalt zentrifugiert; durch Zugabe von W. werden Kohlenhydrat u. Cuprisalz gel.; es wird mit 10 ccm alkal. Seignettesalzlsg. u. schließlich mit W. gewaschen (unter Zentrifugieren), das red. Cu in  $\text{HNO}_3$  gel. u. elektrolyt. bestimmt. — Aus den Tabellen des Originals ergibt sich, daß die Menge des abgeschiedenen Cu stark mit der Temp. wechselt; 5 Min. Kochdauer sind zur vollständigen Abscheidung von Cu ausreichend; die red. Cu-Menge sinkt mit steigender Alkalikonz., ebenso, wenn auch weniger ausgeprägt, wirkt die Veränderung der Cu-Konz. Die Verss. der Vff. deuten daraufhin, daß die Reduktionsvorgänge zum größten Teil nicht in der Lsg., sondern an der Oberfläche des Nd. verlaufen, Wird das einmal red. Material durch Behandeln mit Seignettesalzlsg. wieder regeneriert u. die Best. der Cu-Zahl wiederholt, so ergibt sich, daß kein Cu mehr red. wird, woraus zu schließen ist, daß in dem untersuchten Material von vornherein reduzierende Gruppen vorhanden waren, u. daß beim Arbeiten nach oben genannter Methode ein Angriff der Substanz nicht stattgefunden hat. Es ergibt sich hieraus ferner, daß die reduzierenden Bestandteile stärker l. Kupferalkaliverb. bilden, als die nicht reduzierenden Bestandteile. Im Gegensatz zu der neuen Methode der Best. der Cu-Zahl ergibt die Best. dieses Wertes nach der Methode von SCHWALBE bei jeder Wiederholung wechselnde Cu-Zahlen, die erst nach öfterem Wiederholen des Verf. auf 0 sinken; in diesem Falle wird die Substanz unter Freilegung reduzierender Gruppen verändert. (LIEBIGS Ann. 440. 290 bis 304. 1924. Dahlem, Kais. WILH.-Inst. f. Ch.)

HABERLAND.

T. S. Patterson, Andrew Mc Millan und Robert Somerville, *Isolierung der isomeren Xylole aus Rohxylole*. (Vgl. CLARKE u. TAYLOR, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 831; C. 1923. III. 31.) Koksofenxylole (Kp. 137—141°) wurde mit gewöhnlicher konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84)  $\frac{3}{4}$  Stdn. geschüttelt. Aus dem Rückstand wurde mit stärker konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  *p*-Xylole abgeschieden. Die sulfosaure Fl. wurde beim Abkühlen auf 10° fest u. konnte filtriert werden. Bei 130° Ölbadtemp. wurde dann überhitzter W.-Dampf durch die rohe Sulfonsäuremasse getrieben, der auf 1 Teil



Dampf 4 Teile *m*-Xylol mitnahm; es wurden 74,9% *m*-Xylol von der  $H_2SO_4$  aus dem Rohxylol absorbiert. Die so erhaltene Sulfonsäure entsprach einem Gemisch von *o*- u. *m*-Xylolsulfonsäure. Nach Umkrystallisieren aus Chlf. wurde eine bei 61–62° schm. *m*-Xylol-4-sulfonsäure erhalten (Sulfonamid F. 136–137°. Der F. (fl. Luft u. Pentanthermometer) von rohem Koksofenxylol wurde gemessen zu –70°, reines *m*-Xylol (MERCK) –47°, nicht umkrystallisiertes *m*-Xylol (über die Sulfonsäure) –45,5°, letzteres 3-mal aus Chlf. F. –40,5°, der durch Anwendung der gebräuchlichen Korrekturen einen dem reinen synthet. *m*-Xylol entsprechenden Wert von –53° ergibt. — Zum Vergleich mit den isolierten *m*-Verb. wurde *o*-Xylol-4-sulfonsäure synthet. dargestellt, sehr hygroskop. F. 63–64° (aus Chlf.). Sulfonamid F. 143–144°. Das Ca-Salz dieser Säure ist zum Unterschied von dem entsprechenden *m*-Salz l. in h. W., aber viel wl. in k. W. Diese Löslichkeitseigenschaften haben Vff. zur Trennung des *o*-Xylols von *m*-Xylol benutzen können. Die Ausbeute an *o*-Xylol betrug in bezug auf das rohe Ausgangsmaterial 4,7%. Auch zur Prüfung der Reinheit von *o*-Xylol kann der Nachweis des in W. wl. Ca-Salzes der *m*-Xylol-4-sulfonsäure dienen. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2488–90. 1924. Glasgow, Univ.) HORST.

**R. C. Goodwin und J. R. Bailey, 2-Phenylsemicarbazid.** Das nach ARNOLD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1016; C. 97. I. 1202) bei Kochen von Aceton-2-phenylsemicarbazon,  $C_6H_5N(CONH_2)_2 \cdot N : C(CH_3)_2$ , mit W. entstehende Prod. hat sich als 1-Phenylsemicarbazid,  $C_6H_5NH \cdot NH \cdot CONH_2$ , erwiesen. Dagegen erhält man das 2-Phenylsemicarbazid aus der ersten Verb. leicht, wenn man die Spaltung in Ggw. von 1 Mol. HCl vornimmt, während in Ggw. von Alkali Acetonphenylhydrazon entsteht. — Die Darst. des Aceton-2-phenylsemicarbazons aus Acetonphenylhydrazon erfolgt besser als nach ARNOLD aus dem freien Hydrazon in Eg. +  $\frac{1}{3}$  W. mit Cyanat; man kann dabei das Cyanat verwenden, wie es durch Schmelzen von NaCN mit PbO oder durch Erhitzen von  $K_2Cr_2O_7$  mit  $K_4Fe(CN)_6$  erhalten wird. — Eine bequeme Methode zur Darst. von Benzal-2-phenylsemicarbazon bietet die Einw. von  $C_6H_5 \cdot CHO$  auf die Lsg. des Aceton-2-phenylsemicarbazons in 1 Äqu. verd. HCl. — Cyclohexanon-2-phenylsemicarbazon,  $C_{13}H_{17}ON_3$ , aus Cyclohexanon, dem Semicarbazid u. geschm.  $NaC_2H_3O_2$  in A., Nadeln (aus verd. A.), F. 177°. — Auf Glucose wirkt 2-Phenylsemicarbazid unter den für Darst. des Phenylglucosazons üblichen Bedingungen unter B. dieser Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2827–32. 1924. Austin [Texas], Univ. of Texas.) SPIEGEL.

**G. Gilta, Die Krystallform einiger organischer Arsenderivate.** II. (I. vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 19; C. 1923. III. 1154.) Abb. u. genaue Beschreibung der Krystalle einiger Salze der *p*-Aminophenylarsinsäure. *K*-Salz,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3HK$ , orthorhomb.,  $a : b : c = 0,778011 : 1 : 0,758124$ . — *Li*-Salz,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3HLi$ , monoklin,  $a : b : c = 0,944731 : 1 : 0,830419$ ,  $B = 91^\circ 16'$ . — *NH*-Salz,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H(NH_3)$ , 2  $H_2O$ , orthorhomb.,  $a : b : c = 1,037944 : 1 : 0,657969$ . (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 532–38. 1924. Brüssel, Univ.) SPIEGEL.

**E. Ectors, Beitrag zum Studium der Reaktion der Organomagnesiumverbindungen auf die Nitrile. Das Benzonitril.** (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 521–24. 1924. Louvain, Univ. — C. 1924. II. 2463.) SPIEGEL.

**Henry Gilman und Harold H. Parker, Die Reaktion zwischen Organomagnesiumhaliden und Kupferchlorid.** Die Rk. wurde bei Komplexen  $RSMgX$ ,  $ROMgX$ ,  $R_2NMgX$  u.  $RCH : CHMgX$  untersucht. Eine Kupplungsrk. im Sinne der Gleichung  $2C_6H_5MgBr + 2CuCl_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + Cu_2Cl_2 + 2MgBrCl$  oder eine Oxydations-Red.-Rk. erfolgt bei allen untersuchten Typen außer denen, wo das Mg an O gebunden ist, aber nur bei den Verb.  $RSMgX$  werden gute Ausbeuten erreicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2823–27. 1924. Ames [Iowa], Iowa State Coll.) Sp.

Fr. Hein, F. Petzchner, K. Wagler und Fr. A. Segitz, *Über das salzartige Verhalten der Alkaliäthyle in Metalläthylen als Lösungsmitteln*. Wie FR. HEIN (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 28. 469; C. 1923. I. 579) schon am Beispiel des Natriumäthyls zeigen konnte, leiten auch andere Alkaliäthyle wie  $\text{LiC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{KC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{LiCH}_2$ ,  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  u.  $\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  in  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Lsgg. den elektr. Strom u. können wohl wie die entsprechenden Alkalihydride als salzartig konstituiert angesehen werden.  $\text{LiC}_2\text{H}_5$ , das für sich allein geschmolzen ( $95^\circ$ ) gar kein Leitvermögen zeigt, weist dagegen in der  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Lsg. ein erhebliches Leitvermögen auf. Je größer der elektropositive Charakter des Alkalimetalls, desto größer die molare Leitfähigkeit, desto höher der F. u. gleichzeitig damit Abnahme der Mischbarkeit mit dem Lösungsm. Während sonst bei Elektrolyten mit zunehmender Verd. die molare Leitfähigkeit ansteigt, wurde hier der gegenteilige Effekt beobachtet. Demnach ist nicht Solvation allein, sondern wohl auch hiermit verknüpfte Assoziation zu Autokomplexen für die Ionenbildung verantwortlich zu machen.  $\text{KC}_2\text{H}_5$  hatte entsprechend dem höheren F. eine größere molare Leitfähigkeit der Schmelze  $\text{KC}_2\text{H}_5\text{-Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  als die Lsg. von  $\text{NaC}_2\text{H}_5$ . Bei starker Verd. wesentlicher Abfall des Leitvermögens. Da K elektropositiver ist, so ist auch der Salzcharakter der Äthylverb. ausgeprägter. —  $\text{LiCH}_2$  erwies sich im Gegensatz zu den beschriebenen Äthylverb. als mit  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  vollkommen mischbar. Es leitet etwas besser als  $\text{LiC}_2\text{H}_5$ , zeigt im übrigen aber beim Verd. analoge B. von assoziierten Solvaten mit abfallender Leitfähigkeitsgröße. — Auch  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  ist vollkommen mischbar, aber trotz der negativen Phenylgruppe leitet es bedeutend weniger, was Vff. mit der schon im konz. Zustand eintretenden Solvation in Verb. bringen. Auch beim Verd. trat bei  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  keine 2-Schichtenbildung ein. —  $\text{Li-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  wurde durch Umsetzen von  $\text{LiC}_2\text{H}_5$  in Bzl. mit  $\text{Hg}\cdot(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$  als leuchtend gelbe amorphe Verb. dargestellt. Es besitzt von allen untersuchten Li-Alkylen die größte molare Leitfähigkeit. Das Bestehenbleiben der charakterist. gelben Farbe auch in Lsg. läßt Vff. zur Überzeugung kommen, daß darin ein Beweis für das Vorliegen solvatisierter Ionen erblickt werden kann.

Da am Beispiel des  $\text{LiC}_2\text{H}_5$  erkennbar war, daß das Lösungsm. von Einfluß auf die elektrochem. Erscheinung ist (in Bzl. war  $\text{LiC}_2\text{H}_5$  nichtleitend), wurden  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  u.  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_7)_2$  als Lösungsm. für Alkaliäthyle untersucht. Die  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Solvate von  $\text{LiC}_2\text{H}_5$  u.  $\text{NaC}_2\text{H}_5$  haben höheren F. u. ausgesprochenen Salzcharakter als die  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Solvate. Durch den Einfluß der Propylgruppe wird aber der Salzcharakter des Na- u. K-Propyls beeinträchtigt. Der elektr. Strom wurde nicht geleitet in verd. Lsgg. der Alkalimethyle in  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  u.  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  u. in den konz. Lsgg. des Na- u. Li-Äthyls in  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Vff. suchen diese Unmöglichkeit mit dem hohen F. der Alkalimethyle bzw. ihrer Solvate zu erklären. Auch in  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  u.  $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)$  wurden keine besseren Resultate erzielt.

Als Anodenprodd. der Elektrolyse der rein dargestellten  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{-Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Lsg. konnten festgestellt werden ein aus  $80\%$   $\text{C}_2\text{H}_4$  u.  $\text{C}_2\text{H}_6$  bestehendes Gemisch von KW-stoffen, die vermutlich aus vorübergehend entstehenden  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen gebildet wurden. Unter Bestätigung der elektrolyt. Natur der Stromleitung auf Grund der Faradayschen Beziehungen wurde an der Kathode nur Zn nachgewiesen. Die den Stromtransport vermittelnden Ionen sind nach den ausgeführten Überführungsvers. wahrscheinlich dem  $\text{NaC}_2\text{H}_5$  [nicht dem  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ] entnommen. Verwendet man Pb als Anode, so konnte durch die der B. von Bleitetraäthyl entsprechende Gewichtsabnahme die vorübergehende Existenz freier  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen nachgewiesen werden. — Für die Darst. der einzelnen Äthylverb., die Analysemethoden, elektr. Messungen sind ausführliche Anweisungen wie auch apparative Vorschriften im Original mitgeteilt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 141. 161—227. 1924. Leipzig, Univ.)

HORST.

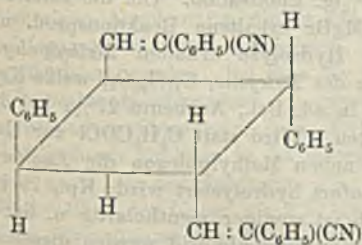


**Shrirang M. Sané und Shiam Sunder Joshi**, *Reaktionen von Nitrophenolen mit p-Toluolsulfonylchlorid*. (Vgl. ULLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1870; C. 1912. I. 229.) Vff. untersuchen die Einw. von *p*-Toluolsulfonylchlorid (I) auf Nitrophenole u. 2,4,6-Tribromphenol in Ggw. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder Diäthylanilin. Letztere zeigten das von ULLMANN (l. c.) beschriebene Verh. mit Ausnahme des 2,4-Dinitro-6-chlor-*m*-kresols, das in Ggw. von Diäthylanilin in den *p*-Toluolsulfonyl-ester anstatt in das entsprechende Polynitrochlorbenzol übergeführt wird. — Aus 2,4,6-Tribromphenol u. I in Ggw. von Diäthylanilin (Wasserbad, 4 Stdn.) entsteht 2,4,6-Tribromphenyl-*p*-toluolsulfonsäureester,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}_3\text{S}$ , aus A. F. 113°. — 2-Nitro-4,6-dibromphenyl-*p*-toluolsulfonsäureester,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_5\text{NBr}_2\text{S}$ , aus A. F. 140°. — 4-Nitro-2,6-dibrom-*p*-toluolsulfonsäureester,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_5\text{NBr}_2\text{S}$ , aus A. F. 128—129°. — 4,6-Dinitro-2-brom-*p*-toluolsulfonsäureester,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_2\text{BrS}$ , aus den Komponenten in Ggw. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , aus A. F. 157°. — 4,6-Dinitro-1-chlor-2-brombenzol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{ClBr}$ , aus 4,6-Dinitro-2-bromphenol u. I in Ggw. von Diäthylanilin, aus A. F. 63°. — 4,6-Dinitro-2-bromdiphenylamin,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$ , aus 4,6-Dinitro-1-chlor-2-brombenzol, Anilin u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , aus Bzl. gelb, F. 150°. — 4,6-Dinitro-2-bromdimethylanilin,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$ , aus 4,6-Dinitro-1-chlor-2-brombenzol, A. u. Dimethylanilin, aus A. orangefote Krystalle vom F. 96°. — Tetranitrodibromdiphenyl-*p*-phenylendiamin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_6\text{Br}_2$ , aus 4,6-Dinitro-1-chlor-2-brombenzol, *p*-Phenylendiamin u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in A., rot, F. über 340°. — 2,4-Dinitro-6-chlor-*m*-tolyl-*p*-toluolsulfonsäureester,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_2\text{ClS}$ , aus Bzl. F. 125°. — 4,6-Dinitro-3-chlorphenol,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$ , aus *m*-Chlorphenol mit rauchender  $\text{HNO}_3$ -Eg. — Mischung, aus A. F. 92°. — 4,6-Dinitro-1,3-dichlorbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ , aus voriger Verb. u. I in Ggw. von Diäthylanilin, aus Eg. F. 102°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2481—84. 1924. Lucknow, Univ.)

HORST.

**Hans Stobbe und Friedrich Kuhrmann**, *Zwei Photodimere des Cinnamalbenzylcyanids*. (Vgl. STOBBE u. BARBASCHINOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3396; C. 1913. I. 266.) Die Depolymerisierung des früher bei Belichtung des monomeren Cinnamalbenzylcyanids allein erhaltenen farblosen Dimeren A gelingt nach Verss. von Fritz Bau in Trichloressigsäure bei 60—80°, in geschm. Naphthalin bei 100° u. durch trockenes Erhitzen auf 100—110°. Das damals nur als Nebenprod. bei der Einw. von Br auf A erhaltene zweite Dimere B entsteht auch bei Belichtung des Monomeren in Ggw. von Spuren J neben A, ferner aus diesem durch mäßiges Erwärmen seines Krystallpulvers oder durch Kochen in Eg.-Lsg., ferner bei Entbromieren des Tetrabromids von A durch Zn u. Eg. Es wird ebenso wie A durch

$\text{KMnO}_4$  bei Zimmertemp. zu  $\alpha$ -Truxillsäure u. Benzoylcyanid oxydiert u. neigt auch bei mäßigem Erwärmen zur Depolymerisation, addiert aber kein Br. Danach sind die beiden Dimeren stereomere Verb. vom  $\alpha$ -Truxillsäure-Typus (vgl. nebenst. Figur). Die Lichtabsorptionskurven des monomeren Cyanids u. beider Dimeren verlaufen nahezu parallel. Die von A ist um rund 800, die von B um rund 900 Schwingungseinheiten



nach dem kürzerwelligen U.-V.-Gebiet verschoben. B erscheint als das stabilere, energieärmere Stereomere. Die Isomerie kann nicht auf ungleicher Verteilung der Radikale gegenüber der Ringebene beruhen, sondern nur auf verschiedener Gruppierung von  $\text{C}_6\text{H}_5$  u. CN an einer oder beiden Äthylenbindungen der Seitenketten. — Die Polymerisation des monomeren Cyanids erfolgt nur in Lsgg. In fester Form sind sowohl das Monomere wie die Dimeren gegen Licht jeder Wellenlänge äußerst stabil. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 85—87.)

SPIEGEL.

**Mary L. Sherrill**, *Die Reaktion von Bromnitromethan mit aromatischen Ver-*

bindungen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Zur Darst. von Bromnitromethan zeigte sich das Verf. von SCHOLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1824) mit geringen Modifikationen am geeignetsten. Mit Bzl. reagiert es in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  in 2 Richtungen. In der einen entstehen Phenylnitromethan, bezw. seine Zersetzungsprodd.,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$  u.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , im ganzen zu 19—45%. Die zweite Richtung zeigt sich in B. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  (12—30%) . Mit Brom- u. Chlorbenzol u. Anisol tritt die Rk. (im ganzen zu ca. 40—85%) [ebenfalls in beiden Richtungen unter Eintritt der Substituenten in p-Stellung ein. Es wird angenommen, daß das Bromnitromethan bei der Rk. als Gleichgewichtsgemisch von 2 elektromeren Formen,  $\text{Br}^+ \cdot \text{CH}_2^- \cdot \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{Br}^- \cdot \text{CH}_2^+ \cdot \text{NO}_2$ , besteht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2753—58. 1924. Univ. of Chicago. Mount Holyoke Coll.)

SPIEGEL.

Henry Gilman und Harold H. Parker, Eine Untersuchung über die optimalen Bedingungen zur Darstellung normaler Valeriansäure aus Butylmagnesiumbromid und Kohlenstoffdioxyd. Die beste Ausbeute wurde bei 0° erhalten. (Bei einigen aromatischen Säuren scheint Anwendung einer Kältemischung noch günstiger.) Bei Anwendung von 0,2 Mol n-Butylmagnesiumbromid waren die Ergebnisse bei einer Menge A. zwischen 150 u. 300 ccm gleich, bei 100 ccm etwas geringer. Der Druck des  $\text{CO}_2$  war ohne Einfluß.  $\frac{1}{2}$  l  $\text{CO}_2$  pro Min. war am günstigsten, als Gesamtmenge für 0,2 Mol 45 l. Die Schnelligkeit des Rührens steigert bis ca. 845 Umdrehungen die Ausbeute, darüber hinaus die Geschwindigkeit der Rk. Erwärmen unter Rückfluß, nachdem das erforderliche  $\text{CO}_2$  durchgeleitet war, ist ohne Einfluß. Die Mündung des Einleitungsrohres wird zweckmäßig etwas (ca. 12 mm) über der Oberfläche der Fl. gehalten. Unter den optimalen Bedingungen war die Ausbeute an n-Valeriansäure 78,9%. — Von anderen Säuren wurden unter den gleichen Bedingungen erhalten Benzoesäure aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  71,5—72,5%, aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$  32,5 bis 46%, Cyclohexancarbonsäure 68%, Cyclohexansulfonsäure aus  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$  u.  $\text{SO}_2$  28%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2816—22. 1924. Ames [Iowa], Iowa State Coll.) SP.

V. Grignard und J. Savard, Über die Enolform des Pulegons. Läßt man eine Organomagnesiumverb.  $\text{RMgX}$  auf Pulegon wirken, so findet, je nach der Art von R, X u. der Temp. mehr oder weniger reichliche Gasentw. (B. von RH) statt, so daß geschlossen werden muß, daß Pulegon enolisiert wird. Nach den Unters. der Vf. (Tabelle im Original) ist die Enolisation um so größer, je größer R ist, die Bromide sind wirksamer als die Jodide, von den untersuchten Alkylen ( $\text{R} = \text{CH}_3$  bis  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ) bewirkt  $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{Br}$  bei 40° eine 100%ig. Enolisation. Um die Enolform zu fassen. wurde das aus Pulegon +  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  erhaltene Reaktionsprod. mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  behandelt; hieraus wurde durch Hydrolyse erhalten Methylpulegon Kp.<sub>10</sub> 64°, u. der Benzoesäureester der Enolform des Pulegons,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , weiße Kristalle, F. 230°, unl. k. in Ä., ll. in der Hitze u. in sd. Bzl., Ausbeute 27%; bei der Verseifung wird gewöhnliches Pulegon erhalten. Wird statt  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  zur Umsetzung  $\text{CH}_3\text{COCl}$  angewandt, so erhält man neben Methylpulegon die Enolform des Pulegons, indem der gebildete Essigester sofort hydrolysiert wird; Kp.<sub>3</sub> 79 bis 81°,  $n_D^{16} = 1,47690$ ,  $D_4^{16} 0,9087$ ; der Geruch ist weniger mentholartig u. feiner als der der Ketoform; Ausbeute 24%. Mit Propionsäureanhydrid werden dieselben Verb. erhalten. Die Enolform ist beim Aufbewahren in reinem Zustande lange beständig. Durch Wasserdampfdest., Einw. von Alkalien (nicht durch Alkalicarbonate) oder  $\text{MgO}$  wird die Ketoform zurückgebildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1573—76. 1924.)

HABERLAND.

L. Ruzicka, Zur Frage der Umwandlung von Campher in Fenchon. Entgegnung zu den Ausführungen von S. Nametkin. Vf. wahrt gegenüber NAMETKIN (LIEBIGS Ann. 438. 202; C. 1924. II. 836) seine Priorität in genannter Frage. (LIEBIGS Ann. 440. 322. 1924.)

LINDENBAUM.

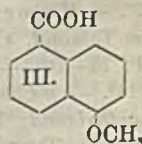
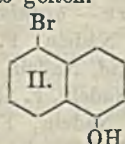
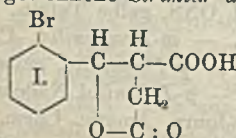


K. Alb. Vesterberg, *Beiträge zur Chemie der Terpene, Phylosterine und Harze.*

III. K. Alb. Vesterberg und E. Borge, *Zur Kenntnis der pyrogenen Zersetzung der Abietinsäure.* (I. u. II. vgl. LIEBIGS Ann. 428. 243; C. 1922. III. 1007.) Zwecks etwaiger Gewinnung dehydrierter Zers.-Prodd. der *Abietinsäure* wurde 1 kg Zinkphosphonium mit 50 g Ni-Bimsstein (= 5 g Ni) langsam dest. Das erhaltene Harzöl gab bei der Dest. nur sehr wenig „Leichtöl“ u. ging fast ganz zwischen 300 u. 400° über, die Hauptfraktionen zwischen 335 u. 375°, welche letztere unter 14—15 mm in 4 zwischen 175 u. 230° sd. Fraktionen zerlegt wurden. Aus der 4. Fraktion krystallisierte etwas *Reten* aus (aus Bzl. u. A., F. 98°, Kp.<sub>11</sub> 216°). Aus den beiden 1. Fraktionen, welche die Liebermannsche Cholestolrk. gaben (tief weinrot) u. J verbrauchten, doch so, daß die Jodzahlen erst nach 2 Stdn. konstant blieben, wurden unter 1 mm schließlich reichliche Mengen zweier Prodd. mit folgenden Konstanten gewonnen: Kp.<sub>758</sub> 323°; 331° (korr.), Kp.<sub>1</sub> 142—143°; 145—148°, D.<sub>20</sub> 0,9686; 0,9822, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5370; 1,5474, [α]<sub>D</sub> (in Bzl.) = -48,43°; -53,01°. Das 1. Prod. dürfte reines *Retenocotohydrin*, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>, u. ident. oder isomer mit der von VIRTANEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1880; C. 1920. III. 924) beschriebenen Verb. sein. Das 2. Prod. ist wahrscheinlich ein Gemisch von C<sub>18</sub>H<sub>26</sub> u. C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>. Die Rk.-Gase enthielten keinen H, sondern (neben wenig „schweren KW-stoffen“) reichlich CO u. noch mehr CH<sub>4</sub>, wodurch die Auffassung obigen KW-stoffes als C<sub>18</sub>H<sub>26</sub> u. nicht C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, gestützt wird. — An Stelle der erwarteten Dehydrierung ist demnach eine bemerkenswert glatte Zers. der *Abietinsäure* eingetreten, offenbar hauptsächlich im Sinne der Gleichung: C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>18</sub>H<sub>26</sub> + CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>. Die B. der kleinen Mengen von *Reten* u. über 375° sd. Prodd. ist wahrscheinlich einer „inneren Oxydation“ unter Abspaltung von CO u. H<sub>2</sub>O zuzuschreiben. (LIEBIGS Ann. 440. 305—10. 1924. Stockholm, Univ.) LINDENBAUM.

A. Schönberg, *Einige Bemerkungen über die Benzilsäureumlagerung.* Erwiderung auf die Ausführungen von SCHEUING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1963; C. 1925. I. 67.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 235.) HABERLAND.

Reynold C. Fuson, *Naphthalin und die zentrische Struktur.* Nach den Anschauungen von HUGGINS (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1607; C. 1923. I. 182) müßten die *peri*-Brückenverb. nicht, wie bisher angenommen, 1,8-Derivv., sondern 1,5-Derivv. des Naphthalins sein. Zur Entscheidung muß die Aufklärung der Orientierung im *Naphtholacton* dienen. Von den beiden bekannten α,α-Oxynaphthoesäuren mit den Substituenten in verschiedenen Ringen hat man entsprechend der bisherigen Anschauung die in das Lacton überführbare als 1,8-, die andere als 1,5-Oxynaphthoesäure bezeichnet. Es mußte eine dieser Säuren auf einem Wege synthetisiert werden, bei dem die Stellung der Substituenten außer Zweifel blieb. *o*-Bromphenylparaconsäure (I) wurde, entsprechend der Kondensation des entsprechenden Chlorderiv. (vgl. ERDMANN u. KIRCHHOFF, LIEBIGS Ann. 247. 372 [1888]) durch Erhitzen in 1,5-Bromnaphthol (II) verwandelt. Dessen Methoxyderiv. gab nach der Grignardschen Rk. 1,5-Methoxynaphthoesäure (III), ident. mit dem Methyläther der bisher als 1,5-Oxynaphthoesäure bezeichneten Säure. Die Hugginssche Formulierung des Naphthalins ist daher unrichtig, u. dies dürfte auch für die von ihm gewonnene Struktur des Benzols gelten.



*o*-Bromphenylparaconsäure, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br (I), aus *o*-Brombenzaldehyd u. Bernsteinsäure in Ggw. von NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, Krystalle (aus W.), F. 133—135°. — 1,5-Bromnaph-

*thol*,  $C_{10}H_7OBr$  (II), aus der vorigen bei 250–300°, Dest. im  $CO_2$ -Strom, dann Krystallisation aus W. Feine Nadeln von deutlichem Phenolgeruch, F. 137°, gibt mit  $FeCl_3$  weißen, nach einigen Stdn. tief purpurfarbenen werdenden Nd. Dieselbe Verb. wurde auch aus *1,5-Bromnaphthylamin* (vgl. ULLMANN u. CONSONNO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2803; C. 1902. II. 1117) durch Diazotieren des Sulfats u. Umkochen in stark schwefelsaurer Lsg. gewonnen. — *Methyläther des 1,5-Bromnaphthols*,  $C_{11}H_9OBr$ , aus dem vorigen durch  $(CH_3)_2SO_4$ , Tafeln (aus A.), F. 67–68°. — *1,5-Methoxynaphthoesäure*,  $C_{12}H_{10}O_3$  (III), aus dem vorigen nach Umsetzung mit Mg durch  $CO_2$  oder aus nach ROYLE u. SCHEDLER (Journ. Chem. Soc. London 123. 1647; C. 1923. III. 767) dargestellter „1,5“-Oxynaphthoesäure, deren F. (unkorr.) zu 231,5–233° gefunden wurde, mit  $(CH_3)_2SO_4$ , schwach gelbe Tafeln (aus 95%ig. A.), F. 227–228,5°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2779–88. 1924. Univ. of Minnesota.)

SPIEGEL.

David E. Worrall, *Die Anlagerung von Natriumacetessigester an substituierte aromatische Senföle*. Die früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 415; C. 1918. II. 16) beschriebenen Rkk. wurden an einer Anzahl weiterer Senföle studiert. Alle untersuchten Senföle lagerten Na-Acetessigester an, u. die entstandenen Verbb. erlitten leicht Säurespaltung, wenn auch die dabei zu erwartenden Säuren zuweilen infolge Unbeständigkeit nicht isoliert werden konnten. Ein Fall von Ketonspaltung wurde jetzt nicht gefunden. Die Anlagerung geht bei p-substituierten Senfölen meist in wenig Min. vor sich, langsamer bei m- u. noch langsamer bei o-substituierten. Die Na-Derivv. gehen durch Säuren in zähe Öle über, die meist bei Stehen über Nacht an kühlem Orte krystallin werden. Wo Krystallisation nicht gelang, konnte doch die stattgehabte Anlagerung durch B. von Isoxazolonen u. Pyrazolonen nachgewiesen werden. Das früher angegebene Ausbleiben der Säurehydrolyse bei m- u. o-Toluididen erklärt sich so, daß die Hydrolyse zwar ebenso wie bei den p-Derivv. eintritt, die entstehenden Säuren aber niedrig schm. feste Verbb. sind, die bei gewöhnlicher Temp.  $CO_2$  verlieren, so daß nicht Thioamide der Malonsäure, sondern solche der Essigsäure isoliert werden. Die Existenz des früher erwähnten *Thioacetoacetyl-o-toluidid* ist sehr zweifelhaft, wahrscheinlich handelte es sich um unreines *Thioacetyl-o-toluidid*. Ebenso ist das früher angegebene *Thioacetoacetyl-m-toluidid* zu streichen.

Versuchsteil. Äthylacetylmalonsäuremonothio— *o-Toluidid*,  $C_{14}H_{17}O_3NS$ , Öl, nicht rein erhalten. — *o-Anisidid*,  $C_{14}H_{17}O_4NS$ , Öl. — *m-Toluidid*,  $C_{14}H_{17}O_3NS$ , prismat. Krystalle, F. 78–80°. — *m-Anisidid*, Öl. — *m-Bromanilid*,  $C_{13}H_{14}O_3NSBr$ , Prismen, F. 81–82°. — *p-Anisidid*, Prismen, F. 97–98°. — *p-Phenetidid*,  $C_{15}H_{17}O_4NS$ , Prismen, F. 87–88°. — *p-Chloranilid*,  $C_{13}H_{14}O_3NSCl$ , Prismen, F. 77–79°. — *p-Jodanilid*,  $C_{13}H_{14}O_3NSJ$ , Nadeln, F. 63–65°. —  $\alpha$ -*Naphthylamid*,  $C_{17}H_{17}O_3NS$ , Prismen, F. 82–84°. — Malonsäuremonothio— *m-Anisidid*, Öl. — *m-Toluidid*,  $C_{10}H_{11}O_2NS$ , Tafeln, [bei Zimmertemp. geschmolzen]. — *m-Bromanilid*,  $C_9H_8O_2NSBr$ , Tafeln, F. 101° (Zers.). — *p-Anisidid*,  $C_{10}H_{11}O_3NS$ , Tafeln, F. 90–91° (Zers.). — *p-Phenetidid*,  $C_{11}H_{13}O_3NS$ , Tafeln, F. 105° (Zers.). — *p-Chloranilid*,  $C_9H_8O_2NSCl$ , flache Nadeln, F. 105° (Zers.). — *p-Jodanilid*,  $C_9H_8O_2NSJ$ , Tafeln, F. 132–133° (Zers.). —  $\alpha$ -*Naphthylamid*,  $C_{13}H_{11}O_2NS$ , Plättchen, F. 56–57°. — Thioessigsäure— *o-Anisidid*,  $C_9H_{11}ONS$ , gelbe Tafeln, F. 52 bis 53°. — *m-Toluidid*,  $C_9H_{11}NS$ , Nadeln, F. 42–43°. — *m-Bromanilid*,  $C_9H_8NSBr$ , Nadeln, F. 75–76°. — *p-Anisidid*, Nadeln, F. 114°. — *p-Phenetidid*, gelbe Nadeln, F. 113–114°. — *p-Chloranilid*, Nadeln, F. 141–142°. — *p-Jodanilid*, Nadeln, F. 149°. —  $\alpha$ -*Naphthylamid*, blaßgelbe Nadeln, F. 111°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2834–38. 1924. TUFTS Coll. [Mass.])

SPIEGEL.

Walter Hüchel, *Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme. I. Die Stereoisomerie des Dekahydranonaphthalins und seiner Derivate*. Die vorliegenden Unterss.



beweisen einwandfrei, daß es zwei *Dekahydronaphthaline* gibt, deren Isomerie, wie MOHR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 230; C. 1922. I. 1028) angegeben hat, auf cis-trans-Isomerie beruht. Ein sicherer Beweis dafür, welcher Reihe die cis- u. welcher die trans-Form zugehört, hat sich bisher noch nicht erbringen lassen; die hier benutzte Nomenklatur ist auf Grund von Analogieschlüssen gewählt worden: da bei der katalyt. Hydrierung in 1,2-Stellung bisubstituierter arom. Stoffe in Eg.-Lsg. ganz überwiegend cis-Derivv. gebildet werden (vgl. z. B. WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 776; C. 1918. II. 364), nimmt Vf. an, daß dasselbe der Fall bei der Hydrierung von Naphthalin oder Tetralin sein wird; die so bezeichneten cis- u. trans-Formen folgen in ihren physikal. Eigenschaften der Auwers-Skitaschen Regel: die cis-Formen haben höheren Kp., höhere D. u.  $n_D$ , aber niedrigere Mol.-Refr. als die trans-Formen. Beide isomere Verb. sind, wie ihre Derivv., sehr beständig; ein Übergang der einen in die andere Form ist bisher nur in einem Falle beobachtet worden: cis- $\alpha$ -Dekalon lagert sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck zu etwa 95% in trans- $\alpha$ -Dekalon um.

1. Mit Rudolf Mentzel, Stereoisomere  $\beta$ -substituierte Dekaline. Zur Darst. von cis- u. trans-Derivv. sollte zunächst ein synthet. Weg dienen: wenn es gelang, cis- u. trans-Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure darzustellen, so mußten diese bei der Dest. mit Acetanhydrid cis- u. trans- $\beta$ -Dekalon liefern. Durch Hydrierung von Phenylennessigpropionsäure konnte jedoch nur die cis-Form der Säure erhalten werden u. hieraus ein cis- $\beta$ -Dekalon, das sich ebenso wie das hieraus zu erhaltende cis- $\beta$ -Dekalol (F. 105°) von dem früher von LEROUX (Ann. Chim. et Phys. [8] 21. 458 [1910]) beschriebenen  $\beta$ -Dekalon u.  $\beta$ -Dekalol (F. 75°) deutlich unterscheidet. Stehen die beiden Ketone, in Übereinstimmung mit der Mohrschen Vorstellung, im Verhältnis von cis zu trans-Isomerie, so müssen bei der Oxydation aus jedem Keton zwei Säuren  $C_{10}H_{18}O_4$ , Cyclohexan-1,2-diessigsäure u. Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure, entstehen, u. zwar aus dem einen Keton die cis-, aus dem anderen die trans-Formen; diese Annahme wurde durch den Vers. bestätigt. Bei alkal. Oxydation der Dekalole mit  $KMnO_4$  wurden cis- u. trans-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure, sowie cis- u. trans-Hexahydrophenylendiessigsäure isoliert. —  $\beta$ -Dekalol enthält drei a. C-Atome, demgemäß müssen 8 opt.-akt. u. 4 Racemformen darstellbar sein. Rac. cis- u. trans- $\beta$ -Dekalon müssen je 2 rac. Alkohole u. je 2 Amine entsprechen; alle geforderten Verb. sind bisher noch nicht erhalten worden; sicher sind dargestellt worden 2 Amine der trans- u. eins der cis-Reihe; bei den Alkoholen ist die Existenz von mehr als 2 Formen ebenfalls sichergestellt, sie konnten jedoch noch nicht in reinem Zustande isoliert werden.

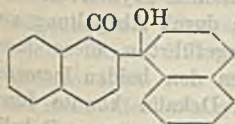
Versuche. cis-Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure,  $C_{11}H_{18}O_4$ , aus 22,07 g Phenylennessigpropionsäure in 120 ccm Eg. + 1,7 g Platinmohr (nach WILLSTÄTTER) durch Hydrieren bei 18°; nach öfterem Umkrystallisieren aus wss. Aceton F. 109—110° (aus den Mutterlaugen erhaltene Fraktionen haben F. bis 85° hinab); in wss. Suspension oder durch Hydrieren des K-Salzes wird die Säure einheitlicher erhalten; Diäthylester, Kp.<sub>760</sub> 315—320°, Kp.<sub>20</sub> 183°; Dianilid,  $C_{33}H_{28}O_2N_2$ , aus  $CH_3OH$  oder A. F. 163°. Verss., die Säure durch Erhitzen mit konz. HCl auf 180 oder 200° im Rohr in die trans-Form überzuführen, mißlingen. — cis- $\beta$ -Dekalon,  $C_{10}H_{18}O$ , 20 g der vorigen werden mit 50 ccm Acetanhydrid übergossen, dieses bei 140—180° abdest. u. das Keton bei 210—260° übergetrieben; nach Reinigung über das Semicarbazon: Kp.<sub>28</sub> 128°, D.<sub>20</sub> 1,0038,  $n_D^{20} = 1,49265$ ,  $n_a = 1,49041$ ,  $n_b = 1,49947$ ,  $n_\gamma = 1,50534$ ; Semicarbazon,  $C_{17}H_{19}ON_3$ , F. 182—183° (Zers.), ll. in A.; Oxim zähes Öl, Kp.<sub>18</sub> 161—165°. Das aus cis- $\beta$ -Dekalol durch Oxydation mit Eg.- $CrO_3$  erhaltene cis-Dekalon hat nach Reinigung über das Semicarbazon F. —14°, Kp.<sub>755</sub> 247°, D.<sub>21</sub> 1,0039,  $n_D^{21} = 1,49180$ . — cis- $\beta$ -Dekalol,  $C_{10}H_{18}O$ , Darst. durch Red. des vorigen mit Na + A. oder durch katalyt. Hydrierung in Eg., durch katalyt.

Hydrierung von 1. *ar*- $\beta$ -Tetralol, 2. *ac*- $\beta$ -Tetralol nach WILLSTÄTTER, 3. von *ar*- $\beta$ -Tetralol nach SKITA (in diesem Falle entstehen u. a. stereoisomere Alkohole sowie ca. 30% Dekalin), 4. von *ac*- $\beta$ -Tetralol mit Ni im Schüttelautoklaven bei 150–170° u. 40–80 at. Aus PAe. Nadelchen, F. 105°; *Phenylurethan*,  $C_{17}H_{23}O_2N$ , aus A. Nadeln, F. 134°; *Benzoat*,  $C_{17}H_{22}O_2$ , F. 57–58°. — Oxydation des *cis*- $\beta$ -Dekalols mit alkal.  $KMnO_4$  führt zu *cis*-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure, aus wss. Aceton F. 101° u. *cis*-Cyclohexan-1,2-diessigsäure, aus W. F. 159° (Sintern) bis 161°, ist in W. weniger l. als vorige. — *cis*- $\beta$ -Dekalylamin, durch Hydrierung des Oxims (13 g) in 70 ccm Eg. + 1 g Pt (als Gummiarabicumkolloid) + 100 ccm W. + 15 ccm HCl bei 2–3 at, oder durch Red. des Oxims in Na + A.; Isolierung als *Acetylderiv.*,  $C_{12}H_{21}ON$ , aus Aceton F. 154–155°. — *trans*- $\beta$ -Dekalol, bei der Hydrierung von *ac*- $\beta$ -Tetralol mit Ni-Katalysator im Schüttelautoklaven bei 150 bis 170° erhält man neben KW-stoff ein Gemisch von *cis*- u. *trans*- $\beta$ -Dekalol in nicht immer konstanter Zus. „Techn.“ *Dekalon* (aus techn. Dekalol [RIEDEL]) wurde in Portionen von je 10 g in 150 ccm A. mit 10 g Na red., beim Aufarbeiten wurde eine Hauptfraktion Kp.<sub>75</sub> 145° erhalten, die zum Teil erstarrte; die Kristalle wurden abgesaugt u. nach Waschen mit k. PAe. aus diesem umkrystallisiert, worin *cis*- $\beta$ -Dekalol weniger l. ist als die *trans*-Verb.; letztere krystallisiert in rechtwinkligen Vierecken mit abgestumpften Ecken, F. 75°. — *trans*- $\beta$ -Dekalon, aus vorigem durch Oxydation, F. 6°, Kp.<sub>75</sub> 241°, Kp.<sub>30</sub> 126°, D.<sup>15,7</sup> 0,9797, D.<sup>20</sup> 0,975,  $n_D^{19} = 1,48088$ , riecht etwas stumpf, während die *cis*-Verb. süßlicher riecht; *Semicarbazon*, F. 192 bis 193° (Zers.), in A. weniger l. als *cis*-Isomeres; *Oxim*, F. 76°, sechseckige Tafeln. „Techn.“ *Dekalon* besteht der D. nach aus 60% *trans*- u. 40% *cis*-Verb., *Semicarbazon*, F. 182–183°, *Oxim* ölig. — *trans*-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure,  $C_{10}H_{18}O_4$ , aus *trans*- $\beta$ -Dekalol durch Oxydation mit alkal.  $KMnO_4$  oder  $CrO_3$  + Eg., aus W. F. 143°; außerdem entsteht hierbei *trans*-Cyclohexan-1,2-diessigsäure,  $C_{10}H_{18}O_4$ , aus W. Nadeln, F. 167°, weniger l. in W. als vorige. — *trans*- $\beta$ -Dekalylamin, durch Hydrierung von *trans*-Dekalonoxim; *Acetylderiv.*,  $C_{12}H_{21}ON$ , nach 10-maligem Umkrystallisieren aus wss. Aceton F. 128–129°.

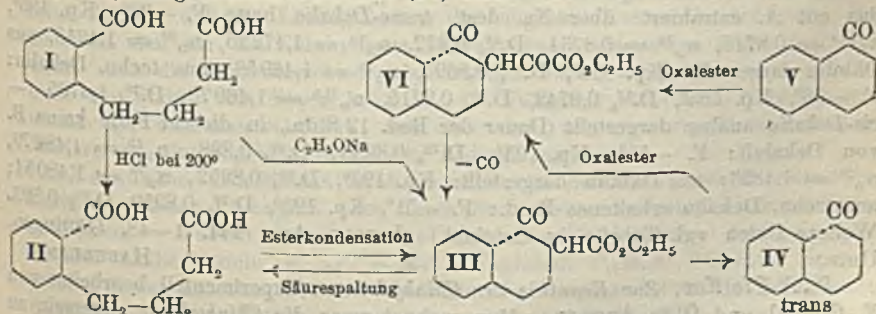
2. Mit Ewald Brinkmann, *Stereoisomere  $\alpha$ -substituierte Dekaline*. Bei Hydrierung von *ar*- u. *ac*- $\alpha$ -Tetralol nach WILLSTÄTTER entsteht als Hauptprod. nur *cis*- $\alpha$ -Dekalol; bei Anwendung von *ac*-Tetralol entsteht hierbei neben wenig *trans*-Dekalin auch *cis*-Dekalin. Das aus diesem Dekalol zu erhaltende *Dekalon* gibt nach Reinigung über sein Semicarbazon ein teilweise krystallisierendes Prod., dessen feste Anteile ident. sind mit dem von LEROUX (l. c.) beschriebenen  $\alpha$ -Dekalon (F. 33°). Wird das Keton über die Disulfitverb. gereinigt, so erhält man einheitliches *cis*- $\alpha$ -Dekalon (F. 2°), das durch längeres Kochen mit Oxalsäure, durch h. HCl im Rohr, durch Kochen mit alkoh. NaOH u. durch Dest. unter gewöhnlichem Druck in die *trans*-Verb. (F. 33°) umgelagert werden kann. Übergänge von der *cis*- in die *trans*-Reihe konnten auch festgestellt werden beim Vers. der Darst. von Derivv. des *cis*- $\alpha$ -Dekalons; von diesen konnte nur das Semicarbazon des *cis*-Deriv. erhalten werden, während *Oxim*, Benzalverb. u. ein mit  $C_2H_5ONa$  dargestelltes Kondensationsprod. mit den aus der *trans*-Verb. bereiteten Derivv. ident. waren. Die Konst. der beiden  $\alpha$ -Dekalone ergibt sich daraus, daß das Keton mit F. 2° bei der Oxydation mit  $HNO_3$  *cis*-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure gibt, während das Keton mit F. 33° die *trans*-Form der Säure liefert. Durch Sprengung des Ringes an der Verknüpfungsstelle müssen beide Ketone dasselbe Oxydationsprod. liefern. Mit  $KMnO_4$  oder  $CrO_3$  wurde aus beiden Ketonen  $\delta$ -Ketosebacinsäure erhalten, indem die intermediär gebildete Cyclohexanonbuttersäure ihrerseits wieder unter Ringöffnung gespalten wurde. — Von den 4 möglichen stereoisomeren  $\alpha$ -Dekalolen wurden bisher 3 isoliert, von den 4  $\alpha$ -Dekalylaminen 2.



Versuche. *cis- $\alpha$ -Dekalol*,  $C_{10}H_{18}O$ , Darst. am besten durch Hydrieren von *ar- $\alpha$ -Tetralol* in Eg., aus PAe. Nadelchen, F. 93°, bei gewöhnlicher Temp. fast geruchlos, in der Wärme fenchonartig riechend; *Phenylurethan*,  $C_{17}H_{23}O_2N$ , aus verd. Aceton F. 118°. — *cis- $\alpha$ -Dekalon*,  $C_{10}H_{18}O$ , aus vorigem in Eg. +  $CrO_3$ , aus der Disulfitverb. mit  $Na_2CO_3$  isoliert; F. 2°; von intensivem etwas an Menthol erinnernden Geruch, Kp.<sub>20</sub> 126°, D.<sub>4</sub><sup>21</sup> 1,0077, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,008,  $n_D^{20} = 1,49364$ ; *Semicarbazon*,  $C_{11}H_{10}ON_3$ , F. 220—221° (Zers.). Das *cis- $\alpha$ -Dekalon* geht durch katalyt. Hydrierung wieder quantitativ in *cis- $\alpha$ -Dekalol* über, bei alkal. Red. mit Na + A. entsteht ein stereoisomerer Alkohol der *trans*-Reihe, Kp.<sub>28</sub> 130°, aus PAe. F. 63°. —  *$\delta$ -Ketosebacinsäure*, aus W. weiße Nadeln, F. 116°; *Semicarbazon*,  $C_{10}H_{10}O_3N_3$ , aus A. Nadelchen, F. 178—180° (Zers.), geht durch Red. nach CLEMMENSEN oder mit Na + A. im Rohr über in *Sebacinsäure*, aus A. F. 124°, *Dimethylester* F. 33°. — *trans- $\alpha$ -Dekalon*, Geruch mentholartig; nach Reinigung über die Disulfitverb. ohne Dest. D.<sub>22</sub> 0,9840, D.<sub>20</sub> 0,986,  $n_D^{23} = 1,48372$ ; nach Dest. Kp.<sub>755</sub> 239°, D.<sub>21.5</sub> 0,9846, D.<sub>20</sub> 0,986,  $n_D^{21.5} = 1,48487$ , Kp.<sub>20</sub> 122°; *Semicarbazon* F. 229—230°, weniger l. in A. als *cis*-Verb.; *Oxim* F. 168°; *Benzalverb.*,  $C_{17}H_{20}O$ , aus  $CH_3OH$  gelbliche Nadeln, F. 91°. — *trans- $\alpha$ -Dekalol*; durch alkal. Red. entsteht ausschließlich die Verb. mit F. 63°, Kp.<sub>28</sub> 130°, bei gewöhnlicher Temp. fast geruchlos; bei katalyt. Hydrierung des Ketons entsteht dieselbe Verb. u. ein fl. Dekalol, das nach längerem Stehen im Eisschrank erstarrt; *Phenylurethan des fl. Prod.*,  $C_{17}H_{23}O_2N$ , F. 134°, aus wss. Aceton Nadelchen, ll. in PAe. — *trans- $\alpha$ -Dekalylamine*; durch katalyt. Hydrierung des Dekalonoxims, Alkalisieren u. Übertreiben mit Wasserdampf zu erhaltendes Amingemisch hat Kp.<sub>20</sub> 128—129°, Geruch unangenehm bas., an Luft rasch  $CO_2$  aufnehmend, durch Erwärmen mit Benzoesäureanhydrid in Ä. werden durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl. zwei *Benzoylderiv.*,  $C_{17}H_{23}ON$ , erhalten; die weniger l. Verb. hat F. 194°, die leichter l. F. 112°, letztere macht etwa  $\frac{2}{3}$  des Gemisches aus; *Acetylverb.*,  $C_{12}H_{21}ON$ , aus W. F. 127°. — *Bis- $\alpha$ -dekalon*,  $C_{10}H_{16}O_2$  (nebenstehend), durch 3-std. Erhitzen von 2 g *cis*- oder *trans*-Dekalon mit 2 g Na in 20 ccm  $CH_3OH$  auf dem Wasserbad; aus  $CH_3OH$  Nadelchen, F. 151°; gesätt. gegen  $KMnO_4$  u. Tetranitromethan. —



3. Mit Erich Goth, *Synthese des  $\alpha$ -Dekalons*. Die synthet. Darst. gelang, indem die durch Hydrieren von  $\gamma$ -Phenylbutter-o-carbonsäure zu erhaltende *cis-Cyclohexan-1-butter-2-carbonsäure* (I) durch Erhitzen mit HCl im Rohr in die *trans-Säure* (II) umgelagert wurde. Der hieraus zu erhaltende *trans- $\alpha$ -Dekalon- $\beta$ -carbon säureester* (III), der auch aus der *cis*-Säure mit  $C_2H_5ONa$  oder durch Oxalesterkondensation von *cis- $\alpha$ -Dekalon* (V) u. Abspaltung von CO erhalten wird, geht bei der Ketonspaltung in *trans- $\alpha$ -Dekalon* (IV) über.



Versuche. *cis-Cyclohexan-1-butter-2-carbonsäure* (I), aus  $\gamma$ -Phenylbutter-

o-carbonsäure durch Hydrierung nach WILLSTÄTTER oder besser nach SKITA; aus wss. Aceton F. 92—94°; *Monoanilid*,  $C_{17}H_{23}O_3N$ , aus  $CH_3OH$  Blättchen, F. 125°; *Dianilid*,  $C_{23}H_{29}O_2N_2$ , aus wss. Aceton F. 196—201°; *Diäthylester*, Kp.<sub>18</sub> 185°,  $D_{20}^{25}$  1,0175,  $n_D^{20,7} = 1,45687$ . — *trans-Cyclohexan-1-butler-2-carbonsäure* (II), aus voriger durch 5-std. Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 200°; aus wss. Aceton F. 92—94°; *Monoanilid*,  $C_{17}H_{23}O_3N$ , aus  $CH_3OH$  Nadelchen, F. 152°; *Dianilid* aus  $CH_3OH$  F. 210—213°; *Diäthylester*, Kp.<sub>21</sub> 188°,  $D_{20}$  1,0118,  $n_D^{19,7} = 1,45537$ . — *trans- $\alpha$ -Dekalon- $\beta$ -carbonester* (III), durch Erwärmen des Diäthylesters von I oder II mit  $C_2H_5ONa$  u. Zerlegung des durch Zugabe von W. abgeschiedenen Na-Salzes mit  $H_2SO_4$ ; nach Extraktion mit Ä. Rückstand aus äth. Lsg. aus PAe. umkrystallisiert; Nadeln, F. 76°. — *Dekalonoxalester* (VI), durch Mischen von 44,5 g cis- $\alpha$ -Dekalon + 41 g Oxalester mit 7 g Na in 140 ccm A. bei -10 bis -15°, nach 12-std. Stehen im Eisstrank Zers. durch Aufgießen auf 1 kg Eis + 17,5 ccm konz.  $H_2SO_4$ , ölig, gibt mit  $FeCl_3$  Rotfärbung; durch Erwärmen mit  $C_6H_5NH_2$  entsteht das *Pyrrolidonderiv.*  $C_9H_{14}ON_2$ , aus  $CH_3OH$  F. 216—217°. Abspaltung von CO aus VI erfolgt bei 160—180°; der Rückstand wird bei Kp.<sub>23</sub> 160° dest., bei dieser Temp. geht teilweise IV über: Hauptfraktion hat Kp.<sub>23</sub> 162—174°, bei nochmaliger Dest. Kp.<sub>18</sub> 171—172°; das Destillat erstarrt allmählich zu Krystallen von III; *Phenylpyrazolon des  $\alpha$ -Dekalonicarbonesters*,  $C_{17}H_{23}ON_2$ , aus III + Phenylhydrazin, F. 199—200°; der nach der letztgenannten Methode dargestellte langsam erstarrende Ester III hatte  $D_{18,5}$  1,0692,  $n_D^{18,5}$ ; aus dem hieraus sich ergebenden  $M_D$ -Wert folgt, daß ein Gemisch von etwa 40% Enol- u. 60% Ketoform vorlag. Bei der Säurespaltung mit Na-Cyclohexanolat zerfällt III in II. — *trans- $\alpha$ -Dekalon* (IV) aus III durch Erwärmen mit 5%ig. KOH, F. 33°.

4. *cis- und trans-Dekalin*. Um die den vorher beschriebenen Derivv. zugrunde liegenden KW-stoffe, *cis- u. trans-Dekalin* in möglichst reinem Zustande zu erhalten, wurden die  $\beta$ -Dekalole zu den entsprechenden Dekalonen oxydiert u. diese zu *cis- u. trans-Dekalin* red. Ferner wurden die Dekalole durch Abspaltung von  $H_2O$  mittels  $KHSO_4$  in die entsprechenden Oktaline übergeführt u. diese durch Hydrierung in *cis- u. trans-Dekalin* verwandelt. Zwischen den beiden Isomeren ergab sich eine erhebliche Differenz der Kpp. Techn. Dekalin konnte durch fraktionierte Dest. ebenfalls in die beiden Isomeren zerlegt werden. *trans-Dekalin* erstarrt in Ä.- $CO_2$  sofort, die *cis-Verb.* langsamer, techn. Dekalin wird glasig, krystallisiert aber nach dem Impfen mit einer der beiden Formen teilweise. Vollständig rein waren die erhaltenen Dekaline noch nicht.

Versuche. *cis- u. trans-Dekalin* aus *cis- u. trans- $\beta$ -Dekalon* nach CLEMMENSEN: 11 g *trans-Dekalon* + 60 g amalgamiertes Zn + 50 ccm konz. HCl + 100 ccm W. werden unter öfterer Erneuerung der Säure 9 Stdn. gekocht u. der KW-stoff danach mit Wasserdampf dest. (etwas *trans- $\beta$ -Dekalol* wird ebenfalls gebildet), das mit Ä. extrahierte über Na dest. *trans-Dekalin* hatte F. -36°, Kp. 185°,  $n_D^{20,5} = 0,8715$ ,  $n_D^{19} = 0,8734$ ,  $D_{20}^{20}$  0,872,  $n_D^{18} = 1,47225$ ,  $n_D^{20} = 1,4713$ , aus Oktalin dargestellt: Kp. 185°,  $D_{20}^{20}$  0,8695,  $n_D^{20} = 1,46958$ ; aus techn. Dekalin: F. -36°, Kp. 185°,  $D_{17}$  0,8743,  $D_{20}^{20}$  0,8715,  $n_D^{21,5} = 1,46978$ ,  $D_{30}^{20}$  1,4705. — *cis-Dekalin* analog dargestellt (Dauer der Red. 12 Stdn., in diesem Falle keine B. von Dekalol): F. -51°, Kp. 193°,  $D_{19}$  0,8986,  $D_{20}^{20}$  0,898,  $n_D^{19} = 1,48279$ ,  $n_D^{20} = 1,4823$ ; aus Oktalin dargestellt: Kp. 193°,  $D_{20}^{20}$  0,8952,  $n_D^{20} = 1,48054$ ; aus techn. Dekalin erhaltenes Prod.: F. -51°, Kp. 193°,  $D_{17}$  0,8959,  $D_{20}^{20}$  0,893. Weitere Daten vgl. Tabelle im Original. (LIEBIGS Ann. 441. 1—48. Göttingen, Univ.)

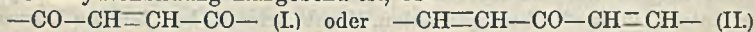
HABERLAND.

Paul Pfeiffer, *Zur Kenntnis der Chinhydrone*. (Experimentell bearbeitet von F. Goebel und Olga Angern.) Man rechnet zwar die *Chinhydrone* allgemein zu den Molekülverb., nimmt aber meistens an, daß bei denen im engeren Sinne, den

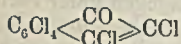


Phenolchinhydronen, das H-Atom der OH-Gruppe die Verknüpfung der Komponenten übernimmt (vgl. GOLDSCHMIDT u. CHRISTMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 711; C. 1924. I. 2693). Da Vf. nun früher gefunden hat, daß außer Phenolen u. Aminen auch Phenoläther u. KW-stoffe zur B. von chinhydronartigen Verbb. befähigt sind, vertritt er die Auffassung, daß in der ganzen Gruppe die ungesätt. Ring-C-Atome der benzoiden u. die O-Atome der chinoiden Komponente die gegenseitige Bindung vermitteln, so daß die Phenol-, Phenoläther- u. Aminchinhydrone als Derivv. der KW-stoffchinhydrone erscheinen. Dafür spricht, daß die Chinhydrone den von den Farbstoffen her bekannten Farbgesehen folgen, denn die Lösungsfarbe verschiedenartiger Chinone in den nachfolgenden benzoiden Komponenten vertieft sich von hell- oder grünstichig gelb über orange u. rot bis zu undurchsichtig blau oder violett in der Reihenfolge: Bzl.  $\rightarrow$  Anisol  $\rightarrow$  Phenol  $\rightarrow$  Anilin  $\rightarrow$  Dimethylanilin. Andererseits gehen die Farben der Phenolchinhydrone nicht parallel mit den Halochromieerscheinungen der Chinone mit Säuren, was bei der Auffassung jener als Phenolate der Fall sein müßte. Es scheint danach carbo- u. hydrophile Chinone zu geben, erstere (an der Spitze chlorierte Chinone) mit besonderer Affinität zu Ring-C-Atomen, letztere (an der Spitze methylierte Chinone) mit ebensolcher zu sauren H-Atomen.

Weiter wird untersucht, welche im Chinonmol. enthaltene Atomgruppierung für die Chinhydronbildung maßgebend ist, ob:



oder beide. Daß Verbb. vom Typus I. zu den Chinhydronbildnern gehören, ist bereits gezeigt worden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 413; C. 1922. I. 810). Dagegen liegen über Verbb. vom Typus II. nur ganz vereinzelte Beobachtungen vor. Vf. hat zwecks Auffindung neuer Molekülverbb. die Schmelzkurven von Kombinationen der Ketone *Benzophenon*, *Fluorenon*, *Chalkon*, *Cinnamylidenacetophenon*, *Dibenzal-* u. *Dianisalacetophenon* mit KW-stoffen, Phenolen, Phenoläthern u. Aminen aufgenommen. Gut ausgeprägte Maxima wiesen jedoch nur die Diagramme der beiden letzten Ketone mit einigen Phenolen auf, u. die entsprechenden Verbb. konnten auch rein dargestellt werden. Bei den anderen Kombinationen werden die mehr oder weniger tief gefärbten Schmelzen beim Erstarren wieder farblos oder nehmen die Farbe der Komponenten an. — Zur Erreichung des eigentlichen Ziels, nämlich der Darst. farbiger KW-stoff- u. Phenolätherverbb. von Ketonen vom Typus II., führte erst die Überlegung, daß solche Verbb. bei weitgehender Halogenisierung der Chinonkomponente leicht erhalten worden waren (l. c.). Da geeignete Ausgangsmaterialien in der Dibenzalacetonreihe nicht bekannt sind, griff man zum analog gebauten *Perchlorindon* (nebenst.), das den Erwartungen auch durchaus entsprach. — Daß die neuen Molekülverbb. konstitutionell den Chinhydronen entsprechen,



folgt daraus, daß die Lösungsfarben der ungesätt. Ketone in benzoiden Komponenten den für die Chinhydrone charakterist. Farbgesehen folgen (vgl. oben), wenn auch die Farbunterschiede hier weniger stark ausgeprägt sind. — Da nunmehr für Verbb. vom Typus I. u. II. die Fähigkeit zur Chinhydronbildung erwiesen ist, darf man schließen, daß diese nicht von einer ringförmigen Struktur, sondern von der ungesätt. Ketonnatur bedingt wird.

Versuche. Die Molekülverbb. werden aus den Komponenten entweder in einem geeigneten Lösungsm. oder durch Zusammenschmelzen u. Umkrystallisieren gewonnen. — Verbb. des Dibenzalacetons. Mit Resorcin.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$ . In Bzl. Gelbe Nadeln, F. 95°. — Mit  $\alpha$ -Naphthol.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ ,  $2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ . Orangefarbene Prismen aus Bzl., F. 68°. — Verbb. des Dianisalacetons. Mit Resorcin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$ ,  $2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ . In Eg. Orangefarbene Prismen, F. 88–90°. — Mit  $\alpha$ -Naphthol.  $2\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$ ,  $3\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ . In Toluol. Orangefarbene Nadeln, F. 69° (vgl. K. H. MEYER.

Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 163 [1910]. — Mit  $\beta$ -Naphthol.  $2C_{19}H_{18}O_3$ ,  $3C_{10}H_8O$ . Gelbe Nadelchen aus Toluol, F. 73—74°. — Verbb. des Perchlorindons. (Dieses bildet goldgelbe Blättchen aus Eg., F. 151—152°.) Mit Acenaphthen.  $C_9Cl_9O$ ,  $C_{12}H_{10}$ . In Eg. Orangefarbene Nadeln, F. 132—133°. — Mit Fluoren.  $C_9Cl_9O$ ,  $C_{13}H_{10}$ . In Eg. Orangefarbene Nadeln, F. 100—102°. — Mit Durol.  $C_9Cl_9O$ ,  $C_{10}H_{14}$ . In Eg. Goldgelbe Nadeln, F. 70—71° (Zers.). — Mit Skatol.  $C_9Cl_9O$ ,  $C_9H_9N$ . In Eg. Mkr. rotbraune Prismen, F. 119—121°. — Mit  $\alpha$ -Naphthol. 1.  $C_9Cl_9O$ ,  $C_{10}H_8O$ ,  $\frac{1}{2}C_6H_6$ . In Bzl. Mkr. dunkelrote Kryställchen 2.  $C_9Cl_9O$ ,  $C_{10}H_8O$ ,  $\frac{1}{2}C_6H_6$ . In Eg. Rote Prismen, F. 108—109°. — Mit  $\beta$ -Naphthol.  $C_9Cl_9O$ ,  $C_{10}H_8O$ ,  $\frac{1}{2}C_6H_6$ . In Bzl. Mkr. orangefarbene Kryställchen, F. 88—91°. — Mit  $\alpha$ -Naphthol-methyläther.  $C_9Cl_9O$ ,  $C_{11}H_{10}O$ . Braungelbe Nadeln, F. 100—103°. — Für die Best. der EE. wird ein einfacher App. angegeben. Die Ergebnisse sind in Kurven-tafeln wiedergegeben. (LIEBIGS Ann. 440. 241—64. 1924.) LINDENBAUM.

Paul Pfeiffer, *Molekülverbindungen der aromatischen Aminoketone*. (Experimentell bearbeitet von F. Goebel und Olga Angern.) (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hat die Schmelzkurven folgender Aminoketone mit benzoiden Substanzen aufgenommen: *p*-Dimethylaminobenzophenon (I), Michlers Keton (II), *p*-Dimethylaminobenzalacetophenon (III), *p*-Dimethylaminobenzal-*p*-methoxyacetophenon (IV), *p,p'*-Tetramethyldiaminodibenzalacetone (V). Ausgeprägte Maxima, die auf homogen schm. Verbb. hindeuteten, zeigten nur die Kurven von II mit Resorcin u. IV mit  $\alpha$ -Naphthol; deutliche Knicke, die auf inhomogen schm. Verbb. wiesen, besaßen die Kurven von II mit den Naphtholen. Diese Verbb. konnten dargestellt werden, außerdem noch eine solche von V mit Resorcin, obwohl hier die EE. der sirupartigen Schmelzen wegen nicht zu bestimmen waren.

Zur Entscheidung der Frage, ob sich die neuen Molekülverbb. ebenfalls den Chinhydronen eng anschließen, wurden die Lösungsfarben der Aminoketone in Bzl., Anisol, Guajacol, Anilin u. Dimethylanilin miteinander verglichen u. — abweichend von den Chinonen — hinsichtlich der Farbvertiefung (von farblos bis rot) folgende Reihenfolge festgestellt: Bzl. (Anisol)  $\rightarrow$  Dimethylanilin  $\rightarrow$  Anilin  $\rightarrow$  Guajacol. Die Lsgg. in Dimethylanilin, das mit Chinonen die tiefsten Färbungen gibt, sind kaum farbiger als die in Bzl. Vf. nimmt daher einen konstitutionellen Unterschied zwischen den Chinhydronen u. den Molekülverbb. der Aminoketone dahingehend an, daß die Phenol- bzw. Anilinkomponenten (Verbb. mit letzteren sind bis jetzt nur in Lsg. bekannt) bei diesen nicht mit den ungesätt. Ring-C-Atomen, sondern mit den Hydroxyl- bzw. Amin-H-Atomen an das Aminoketon gebunden sind. Dafür spricht, daß sich die Aminoketone (den Farbkrk. nach) nicht oder kaum mit KW-stoffen, Phenoläthern u. tert. Aminen verbinden, dagegen unter Farbvertiefung in Alkoholen (nicht in Ä.) lösen. Aus der tiefen Färbung der neuen Molekülverbb. muß weiter geschlossen werden, daß der Carbonyl-O der Aminoketone die Bindung vermittelt u. nicht etwa die  $N(CH_3)_2$ -Gruppe. Dafür spricht, daß die Aminoketone auch mit organ. Säuren stark gefärbte halochrome Salze bilden (z. B.  $CO(CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_2$ ,  $C_9H_4O_2$ , dunkelrote Blättchen). — Vf. ist übrigens der Ansicht, daß die Chinhydronen u. die Phenolverbb. der Aminoketone nicht scharf voneinander zu trennen sind, sondern die äußersten Glieder einer Reihe bilden, die durch zahlreiche Übergangsglieder verbunden sind.

Hinsichtlich der Lokalisation der Nebenvalenzkräfte (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 137. 275; C. 1924. II. 1425) ist neu, daß sich der Hydroxyl-H der Alkohole an den Carbonyl-O der Aminoketone anzulagern vermag, wobei die Farbtiefe der Lsgg. wesentlich von der Natur des Alkohols abhängt. Die tiefste Färbung (blutrot) gibt Allylalkohol, dann folgen Benzylalkohol, gesätt. prim. u. sek. Alkohole (abnehmend mit der Größe des Mol.-Gew.), tert. Alkohole (gelb). Vielleicht darf man die Farbtiefe als Maßstab für die Affinität der Alkohole zu den Ketonen an-



sehen. — Noch ausgeprägter kommt die Nebenvalenzkraft des Hydroxyl-H bei den Phenolen in den intensiv gefärbten Lsgg. mit Aminoketonen zum Ausdruck, dergestalt, daß sich mittels letzterer Phenole in Phenoläthern nachweisen lassen. Gut geeignet sind die Ketone II u. V. — Überraschend ist, daß sich auch die an N gebundenen H-Atome arom. Amine als additionsfähig erwiesen haben, während sie sich in  $\text{NH}_3$  u. aliph. Aminen indifferent verhalten. Zu erklären ist dies mit der relativ großen Beanspruchung der N-Affinität durch den arom. Rest.

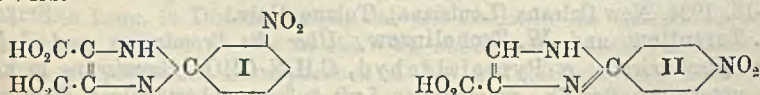
Versuche. Verbb. des *p,p'*-Tetramethyldiaminobenzophenons. Mit Resorcin.  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ON}_2$ ,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ . In Bzl. Citronengelbe Nadeln, F. 127—128°. — Mit  $\alpha$ -Naphthol.  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ON}_2$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ . Citronengelbe Krystalle aus Eg., F. 87—88° (Zers.). — Mit  $\beta$ -Naphthol.  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ON}_2$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ . In Bzl. Grünstichig gelbe Prismen, F. 106—107° (Zers.). — *p*-Dimethylaminobenzal-*p*-methoxyacetophenon- $\alpha$ -Naphthol,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ON}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ . Orangefarbene Kryställchen aus Toluol, F. ca. 80°. — *p,p'*-Tetramethyldiaminodibenzalacetone-Resorcin,  $2\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ON}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ . In Bzl. Dunkle, grün glänzende Nadeln, F. 105—107°. — Hinsichtlich der EE. (Kurventafeln) sei auf das Original verwiesen. (LIEBIGS Ann. 440. 265—89. 1924. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

S. A. Mahood und C. R. Harris, *Die Chemie des Furfurals. Die Darstellung des Furananalogen des Benzostavins oder Dimethyldiaminofurylacridinchlorhydrats. Tetraaminoditolylfurylmethan.* Das Sulfat des *m*-Toluyldiamins wurde mit Furfurol in 50%ig. A. gekocht, nach beendeter Rk. der A. abdest. u. die Ausscheidung abfiltriert. Das rohe Sulfat wurde durch Erhitzen mit 6-n. HCl im Rohr in Dihydrodiaminodimethylfurylacridin verwandelt, dieses in eiskalter salzsaurer Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  u.  $\text{ZnCl}_2$  in das Chlorzinksalz des Dimethyldiaminofurylacridins, das durch mehrfache Fällung der Lsg. in h. W. mit verd. HCl gereinigt wurde. Die Zus. schwankt im  $\text{ZnCl}_2$ -Gehalt je nach Anzahl dieser Umfällungen u. der Menge des dazu verwendeten W., entspricht annähernd  $3\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}_3 \cdot 3\text{HCl} \cdot \text{ZnCl}_2$ . Der sehr echte Farbstoff, auf ungebeizter Baumwolle stumpfbraun, auf Wolle, Seide u. Viscoseseide reiches Braun, ist ll. in h. W., in Anilin u. Chinolin, wl. in 95%ig. A., unl. in Bzl., Nitrobenzol, Ä., Essigester, PAe.,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  u.  $\text{CHCl}_3$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2810—13. 1924. New Orleans [Louisiana], Tulane Univ.) SPIEGEL.

A. Terentjew und W. Tschelinzew, *Über die Bromierung und Jodierung einiger Pyrrolderivate.*  $\alpha$ -Pyrrolaldehyd,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CHO}$ . Bromierung in k. PAe. führte unter lebhafter Rk. zu einem an Luft äußerst unbeständigen Prod., F. ca. 150°, anscheinend Gemisch von Mono- u. Dibromderivv. Nach Bromierung in wss. Lsg. gelang schließlich aus dem gleichfalls sehr unbeständigen Prod. durch Umkrystallisieren aus W. die Gewinnung von Dibrommaleinimid. Wurde in sehr verd. Lsgg. bromiert, so können Zwischenprodd. dieser Rk. beobachtet werden. Bei Ausschütteln mit Ä. äußerst unbeständige, an Luft stark rauchende Substanz, F. 102°; bei weiterem Bromieren beständige gelbe Krystalle, annähernd von der Zus. des Tribrompyrrolaldehyds,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{ONBr}_3$ , F. 146—147°. Die Bromierung dürfte sich zunächst gegen die  $\beta$ -Stellung richten u. die CHO-Gruppe noch unberührt lassen. — Jodierung. Zu 0,5 g des Aldehyds, gel. in 1 l W., wurden 10 ccm 5%ig. KOH gegeben, dann J-KJ-Lsg. (ca. 0,7 g in 100 ccm) bis zu schwacher Gelbfärbung. Bei Stehen dann Abscheidung feiner Nadeln, durch Zusatz von Essigsäure oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vermehrt, Tetrajod- $\alpha$ -pyrrolaldehyd,  $\text{C}_4\text{HONJ}_4$ , F. 137°. — Jodierung von  $\alpha$ -Acetylpyrrol verläuft analog der vorigen.  $\beta, \beta'$ -Dijod- $\alpha$ -acetylpyrrol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONJ}_2$ , weiße Nadeln (aus h. verd. A.), F. 157°, ll. in Ä., A., Bzl. u. Essigsäure, wl. in W., Lg. u. PAe., l. in Laugen, daraus durch Säuren gefällt. Die Oxydation dieser Verb. mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,48) lieferte Dijodmaleinimid,  $\text{C}_7\text{HO}_2\text{NJ}_2$ , Nadeln (aus A.), F. 255°, ll. in h., wl. in k. A. — Jodierung von  $\alpha$ -Propionylpyrrol lieferte entsprechend das ebenfalls zu Dijodmaleinimid oxydierbare  $\beta, \beta'$ -Dijodpropionylpyrrol,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ONJ}_2$ , Nadeln (aus A.), F. 148°, in Aussehen u. Löslichkeit der Acetylverb.

sehr ähnlich, bei Ausführung in konzentrierteren Lsgg. mit Überschuß an Lauge u. Halogen *Trijod- $\alpha$ -propionylpyrrol*,  $C_6H_6ONJ_3$ , silberglänzende, an Luft langsam gelb werdende Schuppen, F. 193°. — Jodierung von  $\alpha$ -Benzoylpyrrol führt je nach Menge des J u. Temp. zu verschiedenen Prodd., die schwierig zu trennen sind. Zunächst scheinen Monojodderiv. zu entstehen, die aber nicht rein abgetrennt werden konnten. Bei 70—75° entstand meist *Dijodbenzoylpyrrol*,  $C_{11}H_8ONJ_2$ , F. 168—169°, durch Krystallisation aus A. von höher schm. Prodd. trennbar, bei weiterer Behandlung mit J u. Erwärmen auf 50° *Trijodbenzoylpyrrol*,  $C_{11}H_6ONJ_3$ , grünlich, aus Bzl. + PAc. krystallisierbar, F. 215°. Dieses liefert mit rauchender  $HNO_3$  eine hellgelbe Substanz vom F. 195°, anscheinend  $\beta$ -Nitro- $\beta'$ -jodpyrrol. Nach Analogien wird dem Dijodbenzoylpyrrol die Formel des  $\beta, \beta'$ -Dijodderiv. zugeschrieben. — Verss. um  $\alpha$ -Pyrrolcarbonsäure u. ihrem Äthylester sind noch nicht abgeschlossen. Die jetzige Veröffentlichung ist durch das C.-Referat über diejenige von PIEBONI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 321; C. 1923. I. 665) veranlaßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 66—71. Moskau, I. Univ.) SPIEGEL.

Frank Lee Pyman und Edmund Stanley, *Substitution im Benzolkern durch Nitrierung von 2-Phenylglyoxalin und seiner Carbonsäuren*. Die Einführung einer Nitrogruppe in *2-Phenylglyoxalin* nach der Methode von GRANT u. PYMAN (vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1893; C. 1922. I. 813) führte neben teilweiser Oxydation zu Benzoesäure, wodurch die Ausbeuten verringert wurden, hauptsächlich zu *2-p-Nitrophenylglyoxalin* (50%) u. den entsprechenden *o*- u. *m*-Verbb. (1,5% u. 0,2%). Die Nachprüfung der Zus. des Nitrierungsprod. der *2-Phenylglyoxalin-4,5-dicarbonensäure* von FARGHER (vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 163; C. 1921. I. 998) ergab die von letzterem als *2-m-Nitrophenylglyoxalin-4,5-dicarbonensäure* (I) bezeichnete Säure als ein Gemisch von I (52%) mit dem *p*-Isomeren (19%), wie die Decarboxylierung erkennen ließ. Durch Nitrierung von *2-Phenylglyoxalin-4* (oder *5*)-*carbonsäure* wurde *2-p-Nitrophenylglyoxalin-4* (oder *5*)-*carbonsäure* (II) erhalten. Die Decarboxylierung liefert 52% des *2-p-Nitrophenylglyoxalins* u. 19% der *m*-Verb.



Die Einführung von Carboxylgruppen in den Glyoxalinkern von *2-Phenylglyoxalin* setzt also den Anteil der *p*-Nitrierung zugunsten der in *m*-Stellung herab. Vff. bringen dies in Zusammenhang mit der Fähigkeit des *2-Phenylglyoxalins* u. seiner Monocarbonsäure mit Mineralsäuren Salze zu bilden, während die Dicarbonensäure dies nicht tut. Die vorherrschende *m*-Substitution im letzteren Falle hängt wohl mit der negativen Polarität der doppelt gebundenen N-Atome zusammen u. die bevorzugte *p*- bzw. *o*-Substitution im ersteren Falle mit dem Umstand, daß der N in diesen Verbb. durch Salzbildung positiv geladen wird. Vff. bestreiten die Auffassung von FARGHER (l. c.), welcher die Metasubstitution mit dem vorherrschend negativen Charakter der Glyoxalindicarbonensäuren begründet hat.

Versuchsteil: *2-p-Nitrophenylglyoxalin*,  $C_8H_7O_2N_3$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 310—315° (Zers.). — Nitrat, aus W. gelbbraune Prismen (mit  $2H_2O$ ), F. 172° (Zers.). — Pikrat, aus h. A. gelbe Nadeln vom F. 262°. — *2-m-Nitrophenylglyoxalin*, aus h. W. oder A. schwachgelbe Nadeln vom F. 193—194°. — Nitrat, aus W. in strohgelben Blättchen vom F. 182° (Zers.). — Pikrat, aus W. gelbe Nadeln vom F. 245—246°. — *2-o-Nitrophenylglyoxalin*, aus W. fast farblose Blättchen vom F. 188—189°. — Nitrat, aus W. fast farblose Prismen vom F. 153—154°. — Pikrat, aus W. lange gelbe Nadeln vom F. 212°. Die 3 isomeren *2-Nitrophenylglyoxaline* sind in wss.  $NH_3$  u.  $Na_2CO_3$  unl., dagegen I. in verd. NaOH mit orange-

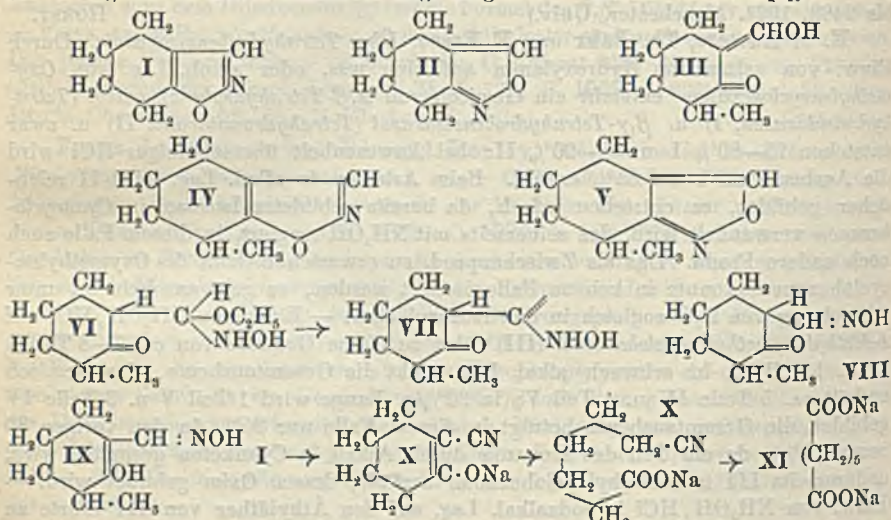


roter Farbe, deren Intensität entspricht  $p > o > m$ . — *2-p-Nitrophenylglyoxalin-4-carbonsäure*,  $C_{10}H_7O_4N_3$ , gelbe Nadeln, wl. in W. F. 288° u. nach Wiedererstarrung F. 308°. Erhitzen mit W. bei 200° lieferte *2-p-Nitrophenylglyoxalin*. — *Sulfat*, Prismen vom F. 286° (Zers.). — *2-m-Nitrophenylglyoxalin-4-carbonsäure*, farblose Nadeln, wl. in W., F. 248°. — *Sulfat*, strohgelbe Blättchen (Zers. 230°). — Die Decarboxylierung der 3 Isomeren wurde durch Kochen mit W. bei 240° (6 Stdn.) durchgeführt. — *2-m-Nitrophenylglyoxalin-4,5-dicarbonsäure*,  $C_{11}H_7O_6N_3$ , aus W. strohgelbe Nadeln vom F. 279°. Erhitzen mit 10 Teilen W. bei 200° (6 Stdn.) entcarboxyliert zur *m*-Verb. u. *p*-Verb., wodurch die entsprechende Dicarbonsäure als Gemisch von *m*- u. *p*-Verb. erkannt war. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2484 bis 2488. 1924. Manchester, Univ.) HORST.

K. v. Auwers, Th. Bahr und E. Frese, *Über Tetrahydrobenzisoxazole*. Durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf eine wss. oder alkoh. Lsg. von *Oxymethylencyclohexanon* entsteht ein Gemisch von  $\alpha, \beta$ -*Tetrahydrobenzisoxazol* (*Tetrahydroindooxazen*, I) u.  $\beta, \gamma$ -*Tetrahydrobenzisoxazol* (*Tetrahydroanthranil* II) u. zwar entstehen 75—80% I u. 25—20% II; bei Anwesenheit überschüssiger HCl wird die Ausbeute an I auf 85% erhöht. Beim Arbeiten in alkal. Lsg. wird II reichlicher gebildet, es entstehen jedoch, da bereits gebildetes Isoxazol in *Cyanencyclohexanon* verwandelt wird, das seinerseits mit  $NH_2OH$  reagiert, in diesem Falle auch noch andere Prodd. Das als Zwischenprod. zu erwartende Oxim des Oxymethylencyclohexanons konnte in keinem Falle isoliert werden, es geht anscheinend unter Abspaltung von  $H_2O$  sogleich in das Isoxazol über. — Einw. von  $NH_2OH, HCl$  auf *1-Methyloxymethylencyclohexanon* (III) führt zu einem Gemisch von ca. 7—8 Teilen IV u. 1 Teil V; in schwach alkal. Lsg. sinkt die Gesamtausbeute, das Gemisch enthält ca. 5 Teile IV u. 1 Teil V; in 30%ig. Lauge wird 1 Teil V u. 3 Teile IV gebildet, die Gesamtausbeute beträgt in diesem Falle nur 25% (in den vorigen 80 bzw. 70%), da ein Teil des Isoxazols durch Alkali in Cyanketon gespalten wird, andererseits III in 1-Methylcyclohexanon zerfällt, dessen Oxim gebildet wird. — Einw. von  $NH_2OH, HCl$  in sodaalkal. Lsg. auf den Äthyläther von III führte zu einem Oxim der freien Verb. III (VIII oder IX), indem durch Anlagerung von  $NH_2OH$  an die Doppelbindung in III zunächst wohl VI entsteht, das durch Abspaltung von  $C_2H_5OH$  VII liefert, das sich sofort in VIII oder IX umlagert. Spekt. Beobachtungen deuten darauf hin, daß das Oxim ein Gemisch von VIII u. IX ist. — Wird III in neutraler Lsg. mit  $NH_2OH$  behandelt, so erhält man ein festes Oxim, das bei der Abspaltung von  $H_2O$  IV liefert; die Leichtigkeit mit der die Wasserabspaltung erfolgt (zum Teil schon beim Umkrystallisieren aus Bzu.) spricht für Konst. IX. — Die Isolierung von I u. II aus dem Gemisch gelang nicht, II konnte nur dadurch erhalten werden, daß I mittels  $C_2H_5ONa$  zum Cyanencyclohexanon aufgespalten wurde. I konnte nur in angereichertem Zustande untersucht werden. Die Trennung von IV u. V wurde dadurch begünstigt, daß IV mit  $HgCl_2$  eine wl. Doppelverb. gibt; zur Isolierung von V mußte IV wieder durch  $C_2H_5ONa$  zerstört werden. — Die hydrierten Benzisoxazole sind sehr schwache Basen. Die Verb. vom Typus I u. IV werden in äth. Lsg. schon bei gewöhnlicher Temp. durch  $CH_3ONa$  gespalten, es entsteht das Na-Salz der Enolform des entsprechenden Cyanketons (X); beim Erwärmen der Verb. mit alkoh. Lauge wird auch das Cyanketon gespalten, es entsteht das *Halbnitril der Pimelinsäure* (XI), bei längerem Kochen ein Salz der *Pimelinsäure* (XII). Die Verb. II u. V sind gegen Laugen beständiger. Mit alkoh. NaOH wird erst bei 50°  $NH_3$  entwickelt, bei längerem Kochen entsteht auch hier *Pimelinsäure*. — Über die spekt. Unters. der genannten Isoxazole vgl. v. AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 461; C. 1924. I. 2365.

Versuche.  $\alpha, \beta$ - u.  $\beta, \gamma$ -*Tetrahydrobenzisoxazol*,  $C_7H_9ON$  (I u. II), 63 g Oxy-

methylencyclohexanon in A. + konz. wss. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$  (bei  $7^\circ$  gemischt) bleiben stehen, bis keine Rk. mit  $\text{FeCl}_3$  mehr eintritt.  $\text{Kp}_{14}$  des Gemisches  $90$  bis  $95^\circ$ . — Ein  $90\%$ ig. Präparat von I hatte  $\text{Kp}_{13}$   $90$ — $92^\circ$ ,  $\text{HgCl}_2$ -Doppelverb. F. ca.  $135^\circ$ . Zur Isolierung von II wird äth. Lsg. des Gemisches allmählich mit  $\text{CH}_3\text{ONa}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  versetzt (Temp. nicht über  $20$ — $25^\circ$  steigen lassen), wobei Abscheidung von X, Filtrat, das II enthält, wird wiederholt mit W. durchgeschüttelt, dann teilweise eingedampft u. mit Ä. extrahiert; um II ganz rein zu erhalten, muß die Behandlung mit Alkoholat öfter wiederholt werden;  $\text{Kp}_{11}$   $87$ — $88^\circ$ ,  $\text{D}_{20}^{20}$   $1,097$ ,  $n_{\text{H}_0}^{20} = 1,4983$  (vgl. auch l. c.). —  $\alpha, \beta$ - u.  $\beta, \gamma$ -Methyltetrahydrobenzisoxazol,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$  (IV u. V), das in alkoh.-salzsaurer Lsg. dargestellte Gemisch hatte  $\text{Kp}_{10}$   $86$ — $91^\circ$ ;

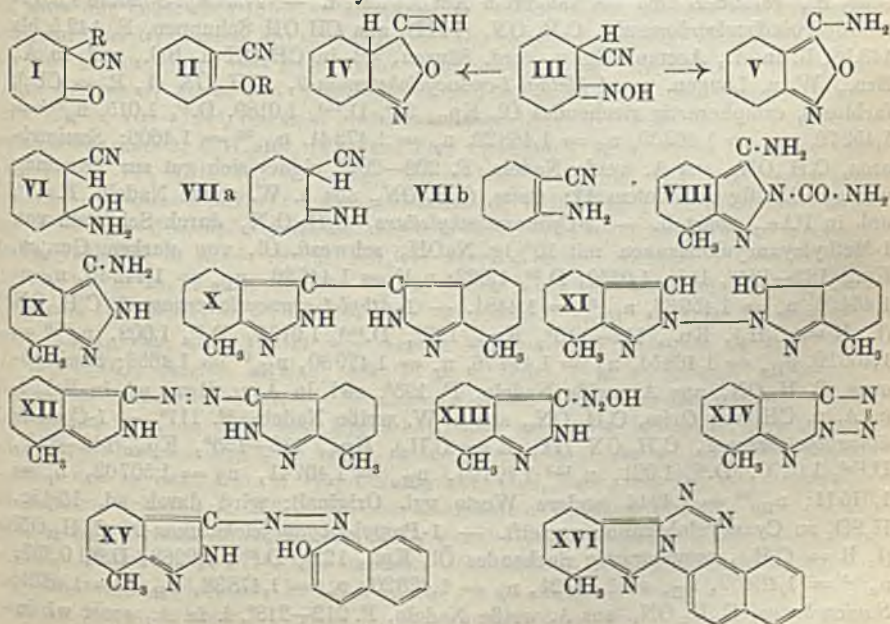


beim Arbeiten in  $30\%$ ig.  $\text{NaOH}$  (das Gemisch bleibt 3—4 Tage stehen) wurden isoliert: 1-Methylcyclohexanon, Semicarbazon F.  $189$ — $190^\circ$ , Oxim des Methylcyclohexanons,  $\text{Kp}_{15}$   $108$ — $110^\circ$  u. Gemisch aus 3 Teilen IV + 1 Teil V,  $\text{Kp}_{11}$   $86$ — $90^\circ$ , ferner  $\alpha$ -Aminoderiv. von V (vgl. nachsteh. Ref.). —  $\text{HgCl}_2$ -Verb. des  $\alpha, \beta$ -[1'-Methyltetrahydrobenz]isoxazols,  $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON})_2 \cdot \text{HgCl}_2$ , aus dem Gemisch in A. + alkoh.  $\text{HgCl}_2$ : Prismen, die anscheinend  $1\text{H}_2\text{O}$  enthalten, F.  $66^\circ$ , unl. in W. u. Bzn., sonst ll. in organ. Mitteln; hieraus durch Erwärmen mit  $\text{HCl}$ , Alkalisieren mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. Wasserdampfdest. IV,  $\text{Kp}_{11}$   $85$ — $86^\circ$ ,  $\text{D}_{20}^{20}$   $1,059$ ,  $n_{\text{H}_0}^{20} = 1,4917$ . — Behandlung des Gemisches mit Alkoholat führt zu  $\beta, \gamma$ -[1'-Methyltetrahydrobenz]isoxazol,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$  (V),  $\text{Kp}_{10}$   $90$ — $91^\circ$ ,  $\text{D}_{20}^{20}$   $1,051$ ,  $n_{\text{H}_0}^{20} = 1,4880$ . — Oxim des 3-Methyl-2-ketocyclohexylformaldehyds (VIII) oder des 3-Methyl-2-oxycyclohexen-(1)-formaldehyds,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  (IX), zähfl. Öl,  $\text{Kp}_{11}$   $140$ — $144^\circ$ , wenn aus dem Äthyläther von III dargestellt; aus III dargestelltes Oxim F.  $66$ — $68^\circ$ ; Dibenzoylderiv. des Oxims,  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ , zähfl. Öl. —  $\alpha$ -Methylpimelinsäure aus IV oder V durch mehrtägiges Kochen mit  $20\%$ ig. alkoh.  $\text{NaOH}$ , F.  $55$ — $57^\circ$ . (LIEBIGS Ann. 441. 54—67.) HABERLAND.

K. v. Auwers, Th. Bahr und E. Frese, Über Cyancyclohexanone und einige ihrer Umwandlungsprodukte. (Vgl. vorst. Ref.) Die in vorst. Ref. erwähnten Verbb. a) 1-Cyancyclohexanon-2 u. b) dessen 3-Methylderiv. sind Gemische der Keto- u. Enolform, u. zwar enthält ersteres ca.  $10,5\%$ , letzteres nur  $1,7\%$  Enol. Alkylierung von a mit Halogenalkylen u. Na-Alkoholat führt zu einem Gemisch von C- u. O-Alkylderiv. (I u. II). Werden die Cyancyclohexanone in Abwesenheit von Alkali mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  behandelt, so entstehen die Oxime (aus a z. B. III), die sich



bei längerem Stehen oder durch Schütteln mit Alkali (auch bei Darst. der Oxime in Ggw. von Alkali) leicht in alkaliunl. bas. Verb. überführen lassen. Dieselben bas. Prodd. werden gebildet, wenn die *Oxymethylenderivv. der Cyclohexanone* mit  $\text{NH}_3\text{OH}$  u. Alkali im Überschuß behandelt werden (vgl. vorst. Ref.). Von den beiden für die bas. Verb. in Betracht kommenden Formeln (IV u. V) ist auf Grund des chem. Verh. V vorzuziehen: die bas. Derivv. reagieren mit p-Nitrobenzaldehyd unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$ , beim Erhitzen mit  $\text{CH}_3\text{Br}$  werden 2  $\text{CH}_3$ -Gruppen aufgenommen u. ihre Monoacylderivv. sind so stark sauer, daß sie ll. in verd. Lauge sind. Die in 1 alkylierten Oxime der Cyancyclohexanone erleiden diese Umlagerung nicht. — Einleiten von  $\text{NH}_3$  in eine äth. Lsg. von a u. Aufschlüssen des Reaktionsprod. mit W. führt zu *Cyanaminocyclohexenen*, die wieder in zwei Formen (VII a u. b) reagieren. Aus 3-Methylcyclohexanon entstehen analog die homologen Derivv. Die B. von VII erfolgt wahrscheinlich über die durch Anlagerung von  $\text{NH}_3$  an a zunächst gebildete Verb. VI; dieses Zwischenprod. ist darstellbar, ist jedoch sehr unbeständig. — Einw. von Semicarbazid auf a führt n. zum Semicarbazon, mit b bildet sich in diesem Falle das *Aminopyrazolderiv. VIII*, das beim Kochen mit konz.  $\text{HCl}$  oder Laugen in *7-Methyl-3-amino-4,5,6,7-tetrahydroindazol* (IX) übergeht. Beim Erwärmen mit verd. Säure ( $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ) entsteht eine als *3,3'-Di-(7-methyl-4,5,6,7-tetrahydroindazolyl)* (X) aufzufassende Verb. Dieses Prod. bildet sich neben Hydrazodicarbonamid auch durch Behandeln von b mit essigsäurem Semicarbazid, u. zwar bildet sich in diesem Falle wohl zunächst das Semicarbazon von b, aus 2 Mol. werden die  $\text{NHCONH}_2$ -Reste abgespalten u. bilden Hydrazodicarbonamid, die restlichen Radikale vereinigen sich zu X. Da für diese Verb. eventuell auch Konst. XI in Frage kam, wurde versucht, die Konst. durch Synthese sicherzustellen. Es wurde das Ag-Salz des 7-Methyltetrahydroindazols mit  $\text{Br}_2$  behandelt, u. das (neben halogenhaltiger Substanz) erhaltene *2,2'-Di-(7-methyl-4,5,6,7-tetrahydroindazol)* (XI) erwies sich als verschieden von der aus b u. essigsäurem Semicarbazid erhaltenen Verb. — IX entsteht auch bei Einw. von Hydrazin auf b. Das chem. Verh. von IX deutet



darauf hin, daß nur die Aminoverb. (nicht ein Iminoderiv.) vorliegt (vgl. dagegen v. MEYER, Journ. f. prakt. Ch. 90. 8 [1914]). Einw. von  $K_4Fe(CN)_6$  auf eine alkal. Lsg. von IX führt zu 3,3'-Azo-(7-methyltetrahydroindazol) (XII), aus dem mittels  $SnCl_2 + HCl$  IX zurückgewonnen wird. Durch Diazotieren von IX in schwach saurer Lsg. entsteht eine Verb., die wahrscheinlich (vgl. BAMBERGER u. WILDI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4276 [1906]) als ein *Diazohydroxyd* (XIII) aufzufassen ist, das leicht unter Abspaltung von  $H_2O$  in 7-Methyltetrahydroindazoltriazolen (XIV) übergeht. Letztere Verb. geht beim Lösen in konz.  $HCl$  in ein Diazoniumsalz über, das mit  $\beta$ -Naphthol kuppelt (XV). Wird IX in stark saurer Lsg. diazotiert u. die Lsg. mit  $\beta$ -Naphthol versetzt, so bildet sich ebenfalls XV, dessen alkoh. Lsg. beim Eindampfen das *Triazinderiv.* (XVI) bildet.

Versuche. 1-Cyancyclohexanon-2,  $C_7H_9ON$ , das in vorst. Ref. aus Oxymethylen-cyclohexanon +  $NH_2OH$  beschriebene Isoxazolgemisch bleibt 12 Stdn. mit Na-Alkoholat + Ä. stehen, danach Na-Salz in W. gel., wss. Schicht nach Durchschütteln mit Ä. angesäuert u. ausfallendes Cyanketon in Ä. gel.;  $Kp_{10}$  132°,  $Kp_{13}$  136°,  $D_{15}^{20}$  1,0741,  $D_{20}^{20}$  1,070,  $n_D^{20}$  = 1,47689,  $n_{H_0}^{20}$  = 1,47932,  $n_\beta$  = 1,48623,  $n_\gamma$  = 1,49156 bei 15,9°,  $n_{H_0}^{20}$  = 1,4775; nach 1–2-tägigem Stehen Gelbfärbung u. süßlicher unangenehmer Geruch, bei längerem Stehen (rascher in alkal. Lsg.) B. einer festen, weißen Substanz, unl. in Alkali; Na-Salz in festem Zustande beständig; Oxim des Cyancyclohexanon-2,  $C_7H_{10}ON_2$ , aus A. flache Nadeln, F. 117–118,5°, wl. in k. W.; *p*-Nitrophenylhydrazon,  $C_{13}H_{14}O_2N_4$ , aus A. gelbe Nadelchen, F. 163–165°; Semicarbazon,  $C_8H_{12}ON_4$ , aus A. weiße Nadeln, F. 165°. — 3,3'-Ditetrahydroindazolyl,  $C_{11}H_{16}N_4$ , durch 1-std. Erhitzen des Semicarbazons mit 15%ig.  $HCl$  oder  $C_2O_4H_2$  u. Zusatz von  $NH_4OH$ ; aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 265–266°, wl. in Bzn., Bzl., Ä. u. W., ll. in Säuren; Pikrat aus A. gelbe Nadelchen, F. 237–238°. — 3-Methyl-1-cyancyclohexanon-2,  $C_8H_{11}ON$ ,  $Kp_{11}$  127–129°,  $Kp_{18}$  138–140°,  $D_{20}^{20}$  1,040;  $D_{15}^{20}$  1,0443,  $n_D^{20}$  = 1,47084,  $n_{H_0}^{20}$  = 1,47305,  $n_\beta$  = 1,47969,  $n_\gamma$  = 1,48479 bei 15,5°;  $n_{H_0}^{20}$  = 1,4710; Oxim,  $C_8H_{12}ON_2$ , F. 115–116°, unl. in Bzn., W. u. verd. Säuren, sonst ll., verändert sich bei längerem Aufbewahren. — 7-Methyl-3-amino-4,5,6,7-tetrahydroindazolcarbonamid,  $C_9H_{14}ON_4$  (VIII), aus  $CH_3OH$  Schuppen, F. 142,5 bis 143,5°, ll. in A., Aceton, Eg. u. verd. Säuren, wl. in  $CH_3OH$  u. Bzl., unl. in Ä., Bzn., W. u. Laugen. — 1-Methyl-1-cyancyclohexanon-2,  $C_8H_{11}ON$  (I, R =  $CH_3$ ), farbloses, campherartig riechendes Öl,  $Kp_{13}$  94°,  $D_{16}^{20}$  1,0189,  $D_{20}^{20}$  1,015,  $n_D^{16}$  = 1,45976,  $n_{H_0}^{20}$  = 1,46239,  $n_\beta$  = 1,46820,  $n_\gamma$  = 1,47341,  $n_{H_0}^{20}$  = 1,4606; Semicarbazon,  $C_9H_{14}ON_4$ , aus A. weiße Nadeln, F. 206–207°, eignet sich gut zur Trennung von gleichzeitig gebildetem II; Oxim,  $C_9H_{12}ON_2$ , aus h. W. weiße Nadeln, F. 87°, unl. in PAe., sonst ll. — 2-Cyanoenanthylsäure,  $C_8H_{13}O_2N$ , durch Schütteln von 1-Methyleyancyclohexanon mit 10%ig.  $NaOH$ , schwerfl. Öl, von starkem Geruch,  $Kp_{14}$  183–184°,  $D_{17}^{20}$  1,0250;  $D_{20}^{20}$  1,022;  $n_D^{17}$  = 1,44686,  $n_{H_0}^{20}$  = 1,44940,  $n_\beta$  = 1,45495,  $n_\gamma$  = 1,45968,  $n_{H_0}^{20}$  = 1,4481. — 1-Äthyl-1-cyancyclohexanon-2,  $C_9H_{13}ON$  (I, R =  $C_2H_5$ ),  $Kp_{15}$  114–115°,  $Kp_{25}$  129°,  $D_{15}^{20}$  1,0136,  $D_{20}^{20}$  1,008,  $n_D^{15}$  = 1,46619,  $n_{H_0}^{20}$  = 1,46851,  $n_\beta$  = 1,47476,  $n_\gamma$  = 1,47980,  $n_{H_0}^{20}$  = 1,4656; Semicarbazon,  $C_{10}H_{16}ON_4$ , aus A. weiße Nadeln, F. 195°, swl. in Ä. u. Bzn., wl. in Bzl., l. in A. u.  $CH_3OH$ ; Oxim,  $C_9H_{14}ON_2$ , aus h. W. weiße Nadeln, F. 117°. — 1-Cyan-2-äthoxycyclohexen-1,  $C_9H_{13}ON$  (II, R =  $C_2H_5$ ),  $Kp_{16}$  133–135°,  $Kp_{24}$  142–145°,  $D_{13}^{20}$  1,0270,  $D_{20}^{20}$  1,021,  $n_D^{13}$  1,49404,  $n_{H_0}^{20}$  = 1,49741,  $n_\beta$  = 1,50702,  $n_\gamma$  = 1,51511;  $n_{H_0}^{20}$  = 1,4944 (andere Werte vgl. Original); wird durch sd. 10%ig.  $H_2SO_4$  zu Cyancyclohexanon verseift. — 1-Propyl-1-cyancyclohexanon-2,  $C_{10}H_{15}ON$  (I, R =  $C_3H_7$ ), campherartig riechendes Öl,  $Kp_{13}$  122°,  $D_{20}^{20}$  1,09968;  $D_{20}^{20}$  0,997;  $n_D^{20}$  = 1,46459,  $n_{H_0}^{20}$  = 1,46721,  $n_\beta$  = 1,47320,  $n_\gamma$  = 1,47836,  $n_{H_0}^{20}$  = 1,4673; Semicarbazon,  $C_{11}H_{15}ON_4$ , aus A. weiße Nadeln, F. 212–213°, l. in A., sonst wl. in



organ. Mitteln. — *1-Cyan-2-propoxycyclohexen-1*,  $C_{10}H_{16}ON$  (II,  $R = C_3H_7$ ),  $Kp_{13}$  137 bis  $139^\circ$ ,  $D_{20}^{21.2}$  0,9897,  $D_{20}^{20}$  0,991,  $n_D^{21.2} = 1,48676$ ,  $n_{He} = 1,49053$ ,  $n_B = 1,49957$ ;  $n_{He}^{20} = 1,4911$ . — *1-Allyl-1-cyancyclohexanon-2*,  $C_{10}H_{16}ON$  (I,  $R = CH_2 : CH \cdot CH_2$ ), Geruch schwach campherartig,  $Kp_{13}$  120— $121^\circ$ ,  $D_{18.6}$  1,0179;  $D_{20}$  1,017;  $n_D^{18.6} = 1,47842$ ,  $n_{He} = 1,48147$ ,  $n_B = 1,48848$ ,  $n_{He}^{20} = 1,4808$ ; *Semicarbazon*,  $C_{11}H_{16}ON_4$ , aus A. weiße Nadeln, F.  $197^\circ$ . — *1-Benzyl-1-cyancyclohexanon-2*,  $C_{14}H_{18}ON$  (I,  $R = C_6H_5CH_2$ ), aus Bzl. + PAe. weiße Nadeln, F. 56— $57^\circ$ , ll. in organ. Mitteln; *Semicarbazon*,  $C_{15}H_{18}ON_4$ , aus A. weiße Nadeln, F.  $201^\circ$ . —  $\alpha$ -Amino- $\beta,\gamma$ -[tetrahydrobenz]-isoxazol,  $C_7H_{10}ON_2$  (V), aus  $CH_3OH$  oder h. W. Nadeln, F.  $130^\circ$ , ll. in Säuren, l. in  $CH_3OH$  u. A., wl. in Ä., Bzl. u. k. W.; *p-Nitrobenzylidenderiv.*,  $C_{14}H_{13}O_3N_3$ , aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 216— $217^\circ$ , l. in A., Eg., Bzl., wl. in Ä. u. Bzn.; *Acetyl-deriv.*,  $C_9H_{12}O_2N_2$ , aus Ä. derbe Krystalle, F. 82— $83^\circ$ , ll. in organ. Mitteln, unl. in  $Na_2CO_3$ , l. in NaOH, hieraus bald Abscheidung des Na-Salzes. —  $\alpha$ -Dimethylamino- $\beta,\gamma$ -[tetrahydrobenz]-isoxazolbromhydrat,  $C_9H_{14}ON_2 \cdot HBr$ , aus V +  $CH_3Br$  in  $CH_3OH$  durch 11-std. Erhitzen auf  $100^\circ$ ; aus A. mit Ä. gefällt weiße Nadeln, F. 95— $96^\circ$ , unl. in Ä. u. PAe., l. in Aceton, Bzn. u. Bzl., ll. in Alkoholen in W.; *freie Base* unangenehm riechendes Öl, bei Vakuumdest. Zers.; Pikrat aus A. gelbe Nadeln, F. 154— $155^\circ$ . —  $\alpha$ -Amino- $\beta,\gamma$ -[1-methyltetrahydrobenz]-isoxazol (entsprechend V), aus 3-Methyl-1-cyancyclohexanon, klebrige M., F. 66— $70^\circ$ ; Chlorhydrat,  $C_8H_{13}ON_2Cl$ , F.  $78^\circ$ , im Exsiccator über CaO allmähliche Zers., an Luft Braunfärbung; die Base entwickelt bei längerem Kochen mit NaOH Ammoniak u. verharzt; *p-Nitrobenzylidenderiv.*,  $C_{15}H_{15}O_3N_3$ , aus Aceton gelbe Nadelchen, F. 215— $216^\circ$ , wl.; *Benzoyl-deriv.*,  $C_{15}H_{16}O_2N_2$ , aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 95— $97^\circ$ , ll. in A., Bzl., Eg. u. Laugen, wl. in Bzn., unl. in W. u. Säuren. — *1-Cyan-2-aminocyclohexen-1*,  $C_7H_{10}N_2$  (VII b), durch Schütteln von Cyancyclohexanon mit verd.  $(NH_4)_2CO_3$ -Lsg. entsteht allmählich eine feste M., die erneut mit  $(NH_4)_2CO_3$  versetzt wird, wenn die Fl. nicht mehr alkal. reagiert; aus A. derbe Nadeln, F. 94— $95^\circ$ , ll. in A., Ä., Bzl., l. in h. W., swl. in Bzn.; beim Aufbewahren Geruch nach Cyanketon u. Zerfließen; Verreiben der Base mit konz. HCl führt zu einem in W. klar l. Salz, aus der Lsg. scheidet sich bald das Cyanketon ab; Chlorhydrat am besten darstellbar durch Einleiten von HCl in äth. Lsg. der Base; sehr hygroskop., wird durch W. in Keton u.  $NH_4Cl$  gespalten; Einw. von Acetylchlorid auf die Base in Pyridin führt zu einer Verb. mit F. 160— $161^\circ$ , die kein einfaches Acetylderiv. der Base ist. — *1-Cyan-2-aminocyclohexanol-2*,  $C_7H_{12}ON_2$  (VI), aus dem Cyanketon in Ä. durch Einleiten von  $NH_3$ , F. 78— $79^\circ$ , ll. in W., A. u. Eg., wl. in Bzl. u. Aceton, unl. in Ä., sehr zerfließlich. — *1-Cyan-3-methyl-2-aminocyclohexanol-2*,  $C_8H_{14}ON_2$ , F. 68— $70^\circ$ , zers. sich bald. — *1-Cyan-3-methyl-2-aminocyclohexen-1*,  $C_8H_{12}N_2$  (entsprechend VII b), aus dem Methylcyanketon in Ä. + 10%ig.  $NH_4OH$  durch 2-tägiges Stehen, F. 87— $88^\circ$ , ll. Aceton, wl. in A., Ä., Eg. u. Bzl., unl. in PAe.,  $Kp_{10}$  ca.  $150^\circ$ , bei längerem Erhitzen auf  $100^\circ$  Zers.;  $D_{20}^{99.5}$  0,9704,  $n_D^{99.5} = 1,49701$ ,  $n_{He}^{99.5} = 1,50525$ ; *Benzoyl-deriv.*,  $C_{15}H_{16}ON_2$ , aus  $CH_3OH$  oder Aceton Nadelchen, F.  $201^\circ$ , ll. in A. u. Eg., wl. in  $CH_3OH$ , Aceton u. Bzl., unl. in Ä. u. Bzn., l. in w. Laugen u. Säuren, hieraus unverändert fällbar. — *7-Methyl-3-amino-4,5,6,7-tetrahydroindazol* (IX), klebrige M.,  $Kp_{15}$  ca.  $190^\circ$ , sehr hygroskop., gibt mit  $AuCl_3$  krystallin. rotbraunen, mit  $PtCl_4$  gelben, mit  $HgCl_2$  u.  $AgNO_3$  weiße Ndd.; Pikrat aus A. gelbe Nadelchen, F.  $205^\circ$ , unl. in Bzl., Bzn. u. W.; Chlorhydrat,  $C_8H_{11}N_3Cl$ , aus Eg. mit Ä. gefällt bei raschem Erhitzen F. 226— $228^\circ$ , bei langsamem Erhitzen F.  $223^\circ$ , ll. in OH-haltigen Mitteln, unl. in Ä., Aceton, Bzl.; *p-Nitrobenzylidenderiv.*,  $C_{16}H_{16}O_2N_4$ , aus A. gelbe Blättchen, F.  $177^\circ$ , unl. in Bzn.; *Diacetyl-deriv.*,  $C_{12}H_{17}O_2N_3$ , aus  $CH_3OH$  seidenglänzende Nadelchen, F. 122,5— $123,5^\circ$ , l. in organ. Mitteln, h. W. u. verd. Laugen; *Monoacetyl-deriv.*,  $C_{10}H_{15}ON_3$ , aus vorigem durch Stehenlassen mit NaOH

oder durch kurzes Kochen mit verd. Essigsäure u. Übersättigen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  F. 212—213° (unter Braunfärbung), unl. in Ä., Bzl., Bzn. u. Laugen, l. in h. W., verd. Säuren, A. u. Aceton; *Dibenzoylderiv.*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$ , aus A. Nadelchen, F. 194°, unl. in Ä., Bzn., Säuren u. Laugen. — *3,3'-Azo-[7-methyltetrahydroindazol]*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}_6$  (XII), aus salzsaurer Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  gefällt orangerotes Pulver, F. 185 bis 191° (Zers.), ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A., Eg. u. Mineralsäuren, wl. in Bzl., Ä. u. Aceton, bei längerem Kochen mit A. Verharzung. — *7-Methyltetrahydroindazoltriazolen*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4$  (XIV) (Druckfehler im Original), aus salzsaurer Lsg. mit Na-Acetat gefällt gelber Nd., F. 137—145° (Zers.), ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A., Ä., Aceton, Eg., wl. in Bzl., unl. in Bzn. u. k. NaOH; durch h. NaOH Zers.; beim Kochen der alkoh. Lsg. Zers. u. Gasentw., beim Erhitzen auf dem Spatel Verpuffen; Lsgg. in Mineralsäuren gelb. — *7-Methyltetrahydroindazolazo- $\beta$ -naphthol*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ON}_4$  (XV), aus A. carminrote Nadelchen, F. 208°, ll. in Aceton u. Eg., wl. in A. u. Bzl., unl. in Ä. u. Bzn., Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  permanganatähnlich, durch W. himbeerrot werdend. — *7-Methyltetrahydroindazonaphthotriazin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4$  (XVI), aus A. goldgelbe Nadeln, F. 152 bis 154°, ll. in Aceton, Ä., Eg. u. Bzl., wl. in A. u. Bzn., unl. in verd. Säuren u. Laugen; Lsg. in sd. Eg. mit Zinkstaub versetzt wird farblos, durch Luft- $\text{O}_2$  oder Zugabe von  $\text{FeCl}_3$  u. Durchsaugen von Luft tritt die Färbung wieder ein. — *3,3'-Di-(7-methyl-4,5,6,7-tetrahydroindazolyl)*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4$  (X), aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  farblose Nadelchen, F. 229—231°, ll. in A., Eg. u. Mineralsäuren, wl. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Aceton, Bzl., unl. in Ä., Bzn., W. u. Laugen; Pikrat F. 212—213°; *Monoacetylderiv.*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{ON}_4$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  hellgelbe Nadelchen, F. 195—196°, ll. in A., Aceton, Eg. u. Bzl., wl. in Lg., unl. in Ä.; in der Hitze l. in NaOH, unl. in  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; l. in h. verd. HCl, Lsg. gelb, auf Zusatz von Alkali farblos werdend; durch konz. Säure Verseifung; *Diacetylderiv.* wurde nur amorph erhalten, F. 105—120°; in alkoh. Lsg. durch wenig konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Verseifung; *Dimethylderiv.* von  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4$ , über Pikrat gereinigt F. 156—160°, ll. in organ. Mitteln, außer Ä. u. Bzn., Chlorhydrat hygroskop.; Pikrat,  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4 \cdot \text{C}_8\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , aus Eg. gelbe Nadeln oder Blättchen, F. 244°, wl. in Eg., swl. in  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Aceton, unl. in Ä., mit w. NaOH entsteht ein orangerotes Pikrat,  $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{N}_7$  (Hydrat des vorigen), aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadelbüschel, F. 189—191°, ll. in Aceton, wl. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A. u. Bzl., durch konz. HCl wird die Pikrinsäure verdrängt. — *2,2'-Di-(7-methyl-4,5,6,7-tetrahydroindazolyl)*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4$  (XI), aus Eg. oder Bzl. Nadeln, F. 272—273°, ll. in Bzl., wl. in Ä. u. Bzn., swl. in Eg., Aceton, PAe., unl. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A., Säuren u. Laugen. Das bei der Darst. dieser Verb. nebenbei erhaltene Br-haltige Prod. war vermutlich *3-Brom-7-methyltetrahydroindazol*, schwache Base, die kein Pikrat bildet. (LIEBIGS Ann. 441. 68—100. Marburg, Univ.) HA.

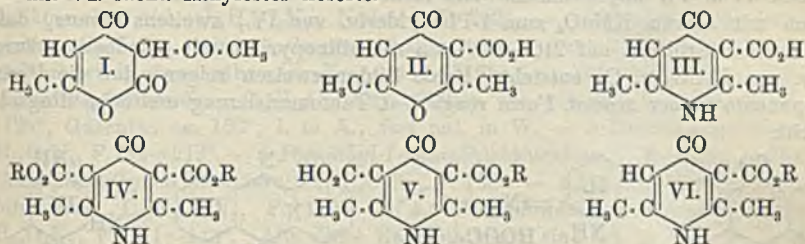
**R. F. Hunter**, *Die Bromierung thiazolringhaltiger Substanzen*. IV. *Die Struktur von Benzothiazolbromiden und die Hugershoffsche Synthese von Benzothiazolbromiden aus arylierten Thioharnstoffen bei ihrer Anwendung auf 1-Phenylaminobenzothiazol-tetrabromid*. (III. vgl. S. 76.) Bzgl. der Struktur der Benzothiazolbromide wiederholt Vf. das schon l. c. angegebene noch einmal. — Der Mechanismus, den HUGERSHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3120 [1903]) für die B. von *1-Anilidobenzothiazol* (Bromieren von Diphenylthioharnstoff in Chlf. u. Red. des Br-Deriv.) angibt, ist nicht richtig. Nach den Unterss. des Vfs. entstehen durch Bromieren von Diphenylthioharnstoff zunächst rote Krystalle von *1-Anilidobenzothiazolbromid*, die an Luft allmählich zu einem gelben Pulver zerfallen, indem Br abgespalten wird; ein Tetrabromid mit F. 136°, das HUGERSHOFF erhalten haben will, konnte Vf. nicht nachweisen.

**Versuche**. Bei allmählicher Zugabe von 8 ccm Br in gleichem Vol. Chlf. zu 10 g Diphenylthioharnstoff in 50 ccm Chlf. scheidet sich zuerst ein gelbes Br-Additionsprod. aus, das bei weiterer Zugabe von Br sich löst unter Entw. von Wärme u. HBr; die nach beendeter Zugabe von Br erhaltene Lsg., die zeitweise



HBr entwickelt, wird auf sd. Wasserbad erhitzt, wobei sich rote Krystalle, F. 115°, absetzen: hieraus nach einiger Zeit die gelbe Verb. F. 125°, Zers. bei 130°; beide Bromide geben bei Red. mit SO<sub>2</sub> u. nachfolgender Behandlung mit NaOH 1-Anilido-benzothiazol. (Chem. News 129. 396—99. 1924. Highbury New Park, Chem. Lab.) HA.

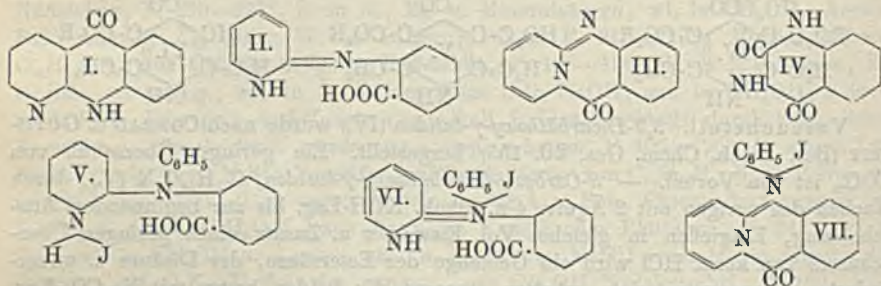
C. F. Rassweiler und Roger Adams, *Die Struktur der Dehydracetsäure*. Die Feistsche Formel (I.) wird definitiv als richtig erwiesen. Nach ihr müßte die durch Behandlung mit 85%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehende isomere Säure Formel II. u. die hieraus mit NH<sub>3</sub> entstehende Iminoverb. die Formel des 3-Carboxy- $\gamma$ -lutidons (III.) haben. Diese Formel wurde nun durch Synthese bestätigt. Der aus dem Kondensationsprod. des Cu-Acetessigsäureäthylesters mit COCl<sub>2</sub> durch NH<sub>3</sub> erhaltene  $\gamma$ -Lutidondicarbonsäureester (IV.) gibt durch partielle Verseifung eine Estersäure (V.), die beim Erhitzen CO<sub>2</sub> verliert unter B. des Esters VI. Die daraus erhaltene einbas. Säure (III.) zeigte sich ident. mit der aus Dehydracetsäure erhaltenen, wie diese einen mit VI. ident. Äthylester lieferte.



Versuchsteil. 3,5-Dicarbäthoxy- $\gamma$ -lutidon (IV.) wurde nach CONRAD u. GUTH-ZEIT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 155) hergestellt. Ein geringer Überschuß von COCl<sub>2</sub> ist von Vorteil. — 3-Carboxy-5-carbäthoxy- $\gamma$ -lutidon, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N (V.); durch Kochen des vorigen mit 2 Äquiv. 4-n. alkoh. KOH-Lsg. bis zur beginnenden Ausscheidung, Eingießen in gleiches Vol. Eiswasser u. Zusatz eines geringen Überschusses von konz. HCl wird ein Gemenge der Estersäure, der Disäure u. unveränderten Ausgangsmaterials erhalten, woraus die beiden ersten mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. ausgezogen u. wieder durch HCl gefällt werden. Dem getrockneten Nd. entzieht k. Chlf. die Estersäure. Flache Nadeln (aus h. W.), F. 181—184° (korr.; Zers.), wl. in k. W., zu ca. 16% l. in h. W. — 3,5-Dicarboxy- $\gamma$ -lutidon wurde vom F. 275 bis 277° (Zers.) gefunden, der aber stark von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt. — 3-Carbäthoxy- $\gamma$ -lutidon, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (VI.), aus V. im Vakuum bei 240° (Badtemp.). (Dabei entstanden stets auch  $\gamma$ -Lutidon, 3,5-Dicarbäthoxy- $\gamma$ -lutidon, Äthoxylutidin u. wahrscheinlich Pyridinderivv.) Nadeln (aus Essigester oder Aceton), ll. in W. u. 95%ig. A., wl. in absol. A., Essigester u. Aceton, unl. in Ä. —  $\gamma$ -Äthoxy-lutidin, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9822, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5018. — 3-Carboxy- $\gamma$ -lutidon, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N (III.), aus h. W. mit 1H<sub>2</sub>O, das bei 100° entweicht, F. wasserfrei 158—159° (Zers.), fast unl. in k. W. u. A., ll. in der Wärme, unl. in Ä., Bzl. u. Chlf. —  $\gamma$ -Lutidon, aus dem vorigen bei 270°, F. 227,5—229° (korr.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2758 bis 2764. 1924. Urbana [Ill.], Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Oskar Seide, *Über die Konstitution des sogenannten  $\alpha$ -Chinochinolons*. Ein Beitrag zur Tautomeriefrage des  $\alpha$ -Aminopyridins. Die von REISSERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 119 [1895]) aus  $\alpha$ -Chlornicotinsäure u. Anthranilsäure gewonnene u. als  $\alpha$ -Chinochinolon (I.) aufgefaßte Verb. hat Vf. durch Erhitzen von  $\alpha$ -Aminopyridin u. o-Chlorbenzoesäure mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Naturkupfer C dargestellt. Sie verhält sich indifferent gegen :PCl<sub>5</sub> u. POCl<sub>3</sub> bis 240°, Zn-Staub bei der Dest. oder in sd. Anthracen, Zn u. Säuren, Sn u. HCl, Na-Amalgam in sd. A., Carbonylreagenzien, HNO<sub>2</sub>, Diazolsgg. In Ätzlaugen ist sie zwar l., wird aber schon durch CO<sub>2</sub> wieder abgeschieden. Diese vom Acridon, dem I. strukturanalog wäre, gänzlich ab-

weichenden Eigenschaften führten Vf. zu der Vermutung, daß die prim. gebildete  $\alpha$ -Pyridylanthranilsäure sich in die tautomere Form II. umgelagert habe (vgl. TSCHITSCHIBABIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1168; C. 1924. II. 983) u. der Ringschluß zum Pyridin-N hin erfolgt sei unter B. eines 2,3-Dihydrobenzchinazolons-4 (III). Dies ist in der Tat der Fall, denn die Verb. wird von saurem  $\text{KMnO}_4$  zum 2,4-Dioxychinazolin (IV.) vom F.  $356^\circ$  (korr.) oxydiert. Die Löslichkeit von III. in Ätzeläugen erklärt sich durch Ringöffnung zu Salzen der  $\alpha$ -Pyridylanthranilsäure, die auch isoliert wurden. Die Säure selbst war wegen Ringschlusses nicht faßbar. Das Ba-Salz geht beim Erhitzen mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in  $\alpha$ -Anilinopyridin, F.  $108^\circ$ , über. — Die große Neigung zur B. des Chinazolonsringes geht auch aus folgendem hervor: Kocht man das Na-Salz der  $\alpha$ -Pyridylanthranilsäure mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$  u. Cu, so erhält man beim Ansäuern der nach üblicher Aufarbeitung gewonnenen wss. Lsg. nicht die erwartete Phenyl- $\alpha$ -pyridylanthranilsäure, sondern VII. Als Zwischenstufen werden V. u. VI. angenommen. Die Konst. von VII. folgt erstens aus der Oxydation mit saurem  $\text{KMnO}_4$  zum 1-Phenylderiv. von IV., zweitens daraus, daß es auch durch Erhitzen auf  $210$ – $220^\circ$  von  $\alpha$ -Anilinopyridin mit o-Jodbenzoesäure in Ggw. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u. Cu entsteht. Beide Bildungsweisen zeigen, daß die Pyridin-komponente in der aromat. Form reagiert u. Tautomerisierung erst beim Ringschluß eintritt.



2,3-Dihydrobenzchinazolons-4,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2$  (III). Isolierung über das Chlorhydrat, Zers. desselben mit  $\text{NH}_3$ . Hellgelbe Nadeln aus verd. A., F.  $211^\circ$ , sl. in Chlf., h. Bzl., zl. in A., wl. in Ä., Lg., W. — Chlorhydrat,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2 \cdot \text{HCl}$ . Hellgelbe Nadeln aus verd. A., F.  $293^\circ$ , ll. in W. mit blauer Fluorescenz, wl. in A. — Pikrat,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ . Gelbe Nadeln aus Aceton, F.  $238^\circ$  (Zers.), wl. in W., A. — Chlorplatinat,  $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Orangefarbene Platten aus W., F.  $248^\circ$ . — Trichlorverb.,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_3$ . Mit  $\text{PCl}_5$  u.  $\text{POCl}_3$  im Rohr ( $180$ – $190^\circ$ , 6 Stdn.). Graue Nadeln aus Bzl., dann Nitrobenzol, F.  $328^\circ$ , unl. in W., A., Säuren, Alkalien, sonst wl. — Bromverb.,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ON}_2\text{Br}$ . Mit Br in Eg. Gelbe Nadeln aus A., F.  $162^\circ$ , ll. in Chlf., Bzl., zl. in A., wl. in W., Lg., l. in Säuren. Wird von saurem  $\text{KMnO}_4$  zu einem Brom-4-oxychinazolins,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{ON}_2\text{Br}$ , oxydiert; Nadeln aus Eg., F.  $227^\circ$  (Zers.). Das Br befindet sich also im Benzolkern. — 1,1-Jodmethylat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{J}$ . Mit  $\text{CH}_3\text{J}$  u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Rohr,  $130$ – $160^\circ$ , 3 Stdn.) oder mit h.  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  u. Eingießen in KJ. Orangefarbene Nadeln aus verd. A., wl. in k. W., A., ll. in h. W. Spaltet bei  $270$  bis  $290^\circ$  im Vakuum  $\text{CH}_3\text{J}$  ab. Wird von saurem  $\text{KMnO}_4$  zu 1-Methyl-2,4-dioxychinazolintetrahydrid,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$  (nach IV.), oxydiert; Nadeln aus W., F.  $264$ – $265^\circ$ , wl., l. in Ätzeläugen. — 1,1-Jodphenylat,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{J}$  (VII). Dunkelbraune Prismen aus W., F.  $365^\circ$ , wl. in A., W. — 1-Phenyl-2,4-dioxychinazolintetrahydrid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$  (nach IV.). Graue Nadeln aus A., F.  $295$ – $296^\circ$ , l. in Alkalien, mit  $\text{CO}_2$  wieder fällbar. — Na-Salz der  $\alpha$ -Pyridylanthranilsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Na}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch Lösen von III. in w.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. Nadeln, ll. in W., A. (LIEBIGS Ann. 440. 311–21. 1924. Moskau, Techn. Hochschule.)

LINDENBAUM.



Arthur W. Dox, *Äthylphenäthylbarbitursäure und verwandte Derivate*. Nachdem die Äthylbenzyllderiv. wegen Erzeugung tetan. Symptome (vgl. DOX u. YODER, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1141; C. 1923. I. 198) als Ersatz des Luminals nicht in Betracht kommen konnten, erschien die Prüfung des entsprechenden Phenäthylderiv., bei dem das  $C_6H_5$  sich in  $\beta$ -Stellung zum Barbitursäure-C befindet, von Interesse. Die Verb. zeigt in der Tat bei intraperitonealer Anwendung als Na-Salz hypnot. Wrkg. von der allgemeinen Art der Dialkylbarbitursäuren ohne Krampfwrkg.; per os wirkt sie viel weniger, wahrscheinlich wegen ihrer geringen Löslichkeit u. langsamen Resorption. — *Phenäthylbromid* läßt sich besser als nach GRIGNARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1049; C. 1904. I. 1493) durch Einw. von HBr +  $H_2SO_4$  auf Phenyläthylalkohol darstellen. Kp.<sub>4</sub> 79—81°. — *Phenyl-äthylmalonsäureäthylester*,  $C_{15}H_{20}O_4$ , fl., Kp.<sub>741</sub> 296—298°, Kp.<sub>2</sub> 142—143°, D.<sup>25</sup> 1,058. — *Phenäthylmalonsäure*,  $C_{11}H_{12}O_4$ , Nadeln, F. 132°, Gasentw. ca. 145°, ll. in A., wl. in W. — *Phenäthylmalonäthylestersäureamid*,  $C_{13}H_{17}O_3N$ , Nadeln (aus Bzl.), F. 98°. — *Phenäthylmalonamid*,  $C_{11}H_{14}O_2N_2$ , Nadeln, F. 232°. — *Äthylphenäthylmalonsäure-äthylester*,  $C_{17}H_{24}O_4$ , wird am besten erhalten, wenn zuerst die Phenäthylgruppe eingeführt wird, etwas zähes Öl, Kp.<sub>741</sub> 314—316°, Kp.<sub>2</sub> 148—150°, D.<sup>25</sup> 1,0382. — *Äthylphenäthylmalonsäure*,  $C_{13}H_{16}O_4$ , Kryställchen von bitterem Geschmack, F. 125 bis 126°, Gasentw. ca. 160°, l. in A., fast unl. in W. — *5-Phenäthylbarbitursäure*,  $C_{13}H_{12}O_3N_2$ , F. 212—213°. — *5-Phenäthyl-1-phenylbarbitursäure*,  $C_{18}H_{16}O_3N_2$ , F. 164°. — *5,5-Äthylphenäthylbarbitursäure*,  $C_{14}H_{16}O_3N_2$ , F. 168°. — *5,5-Äthylphenäthyl-1-phenylbarbitursäure*,  $C_{20}H_{20}O_3N_2$ , F. 110°. — *5,5-Äthylphenäthyl-1-benzylbarbitursäure*,  $C_{24}H_{22}O_3N_2$ , F. 141—142°. Alle diese Barbitursäuren sind wl. in W., ll. in A. u. verd. Alkali. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2843—46. 1924. Detroit [Michigan], PARKE, DAVIS u. Co.) SPIEGEL.

## E. Biochemie.

### E<sub>1</sub>. Enzymchemie.

Rudolf Kochmann, *Über Auxoureasen. Der Mechanismus der Kalkwirkung*. Die von HOSOKAWA (Biochem. Ztschr. 149. 363; C. 1924. II. 1927) beobachtete Steigerung der Ureasewrkg. durch Ca u. Sr wird näher untersucht. Die Steigerung durch Ca ist proportional der Konz. des Ca u. am stärksten, wenn das Ca-Salz vor dem Fermentzusatz auf den Harnstoff wirkt. Ca-Salze schützen das Ferment vor spontaner Zers. Diese Steigerung der Wrkg. läßt sich nicht durch Adsorption des Fermentes an den in den phosphathaltigen Lsgg. entstehenden Nd. von Calciumphosphat erklären. Auch das Filtrat dieses Nd., das frei von Ca ist, wirkt noch verstärkend auf Urease. — Kohlepulver steigert ebenfalls die Wrkg., ohne aber die Schutzwrg. wie Ca zu haben. — Mg, das für sich die Ureasewrkg. steigern kann, hemmt die Wrkg. des Ca. — Aus den Befunden ergibt sich, daß schon ein einzelner Auxokörper der Urease an verschiedenen Punkten angreifen kann. (Biochem. Ztschr. 151. 259—67. 1924. Berlin-Moabit, Krankenh.) HESSE.

J. Hatano, *Über die Spaltung von Seidenfibroinpepton durch Takadiastase*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 149. 228; C. 1924. II. 1927.) 5 g Seidenpepton in 50 cem W. + 1 cem Toluol werden von 5 g Takadiastase in 5 Tagen zu etwa 90% gespalten. Das pH bleibt während der Spaltung konstant 6,5—6,4. (Biochem. Ztschr. 151. 335—36. Berlin-Dahlem, KAISER WILHELM-Inst. f. exper. Ther. u. Biochemie.) HS.

Ernst Herzfeld und Werner Engel, *Über chinin- und atoxylfeste Lipasen in der Thyreoidea*. (Vgl. RONA u. PETOW, Biochem. Ztschr. 146. 144; C. 1924. II. 479.) In den Schilddrüsen von Hammeln u. Rindern finden sich chinin- u. atoxylfeste Lipasen, deren Wrkg. auch durch sehr hohe Giftkonz. nicht aufgehoben wird. (Biochem. Ztschr. 151. 310—13. 1924. Berlin, Univ.) HESSE.

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

**Georg Borissow**, *Über die eigenartigen Kieselskörper in der Wurzelendodermis bei Andropogonarten*. Beschreibung von SiO<sub>2</sub>-Ablagerungen, die stockwerkartig, von Celluloseschichten unterbrochen, in verdickten Endodermiszellwandungen von Andropogon eusorghum, A. saccharatus u. A. Ischaemum, sowie in etwas anderer Form bei Crianthus Ravennae P. B. aufgefunden wurden u. die Vf. vorschlägt RASDORSKY'S Körperchen oder Schräubchen zu benennen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 42. 366—80. 1924. Wladikawkas, Landw. Hochschule.) HABERLAND.

**Marcel Mirande**, *Über die optischen Eigenschaften der Sterinoplasten und des Phytosterins der Knollen der weißen Lilie*. (Vgl. S. 101.) Aus der eingehenden Beschreibung des opt. Verh. verschiedener Sterinoplasten der Lilienknollen geht hervor, daß das *Liliosterin* sich in 2 Formen, einer doppeltbrechenden u. einer nichtdoppeltbrechenden, findet. Diese physikal. verschiedenen Formen dürften höchstwahrscheinlich auch verschiedenen chem. Zuständen entsprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 986—89. 1924.) SPIEGEL.

**Alfred Heiduschka und Constantin Pyriki**, *Über die Isolierung von Lignocerinsäure aus Arachisöl*. Durch sehr häufiges Umkrystallisieren des Fettsäuregemisches aus 96% ig. A. u. Reinigung über das Pb-Salz, bequemer nach nur 2maliger Krystallisation aus A. durch Anwendung von Aceton, in dem Arachinsäure merklich leichter l. ist als Lignocerinsäure, gelang es diese vom richtigen Mol.-Gew., aber abweichend von der Angabe KREILLINGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 880) nur vom F. 77,5° (korr.) zu gewinnen. (Pharm. Zentralhalle 66. 1—3. Dresden, Staatl. Landesstelle f. öffentl. Gesundheitspfll.) SPIEGEL.

**M. Nakao**, *Über die Bestandteile von mandschurischem Pappelknospenöl*. Bei der Dampfdest. der Blattknospen der mandschur. Pappel wurden ca. 2% eines hellgelben Öles erhalten. Konstanten: D.<sup>18</sup> 0,9136,  $\alpha_D = +7,43$ ,  $n_D^{20} = 1,493$ , SZ. 2,77, EZ. 55,91, nach der Acetylierung 69,92. Bei der Dest. unter Atm.-Druck steigt die Temp. schnell bis 175°, bei 250—270° gehen ca. 70% über. Unter 8 mm dest. die Hauptmenge bei 127° u. liefert bei der Rektifikation über Na ein Destillat von Kp.<sub>s</sub> 121—122°, D.<sup>15</sup> 0,9135,  $\alpha_D = +21,22$ ,  $n_D = 1,504$  u. der Formel C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>. Dieses Sesquiterpen, vom Vf. *Populen* genannt, gibt ein Chlorhydrat, F. 87°, ein Bromhydrat, F. 117°, u. bei der Dehydrierung mit S einen KW-stoff, dessen Pikrat bei 115° schm. — Aus der unter 16 mm zwischen 70° u. 115° sd. Fraktion des Öles wurde durch Verseifung mit alkoh. KOH ein Alkohol C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O (Phenylurethan, F. 142°), aus der unter 1 Atm.-Druck bis 175° sd. Fraktion ein Alkohol C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O (bildet kein Phenylurethan) gewonnen. Beide Alkohole sind an Valeriansäure gebunden. — In den tiefer sd. Fraktionen wurde Cineol nachgewiesen, aus den höchstd. Anteilen ein Paraffin, F. 47°, isoliert. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1924. Nr. 513. 4—5.) LINDENBAUM.

**M. Nakao und C. Shibuye**, *Über die Bestandteile von Sannaöl*. Das in Japan Sanna genannte zerschnittene Rhizom von Hedychium spicatum Ham. liefert bei der Dampfdest. ca 2% eines hellgelben, zimtartig riechenden Öles, aus dem Methyl-p-cumarsäureäthylester auskrystallisiert. Das abgetrennte Öl hat die Konstanten D.<sup>15</sup> 0,8769,  $[\alpha]_D = -2,74$ ,  $n_D = 1,480$ , SZ. 1,83, EZ. 100,16, nach der Acetylierung 101,17. Es wurde in folgende Fraktionen zerlegt: 80—120° (18—20 mm), 120—170° (8—18 mm), 170—180° (8 mm). Die 1. ölige Fraktion ist sehr gering u. riecht nach Cineol. Aus der 2. Fraktion wird durch Kühlung Pentadecan, C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>, abgeschieden (Kp.<sub>16</sub> 143—148°, F. 10°, D.<sup>15</sup> 0,7743); der ölige Teil ist Zimtsäureäthylester. Die 3. Fraktion erstarrt ganz u. ist Methyl-p-cumarsäureäthylester, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, F. 50°. Auch sehr geringe Mengen Zimtaldehyd scheinen im Sannaöl enthalten zu sein. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1924. Nr. 513. 2—3.) LINDENBAUM.



**E. Garino-Canina**, *Beitrag zur Kenntnis und zur Bestimmung der Gerb- und Farbstoffe der Weintraube*. Eingehende u. krit. Besprechung reichlichen Literaturmaterials unter stellenweiser Nachprüfung. Es herrscht im großen Ganzen Klarheit über die chem. u. physikal. Eigenschaften der Weinfarbstoffe, nur in bezug auf das Oenotannin herrscht noch Dunkel. (Staz. sperim. agrar. ital. 57. 245—74. 1924. Asti.) GRIMME.

**J. Gadamer**, *Über das Vorkommen von Berberin in Chelidonium majus L.* Vf. konnte durch Zufall in *Chelidonium majus L.* die Ggw. von *Berberin* feststellen. E. MERCK hatte bei der *Chelidonindarst.* krystallisierte Salze als Nebenprodd. gewonnen, die als unreines, salzsaures Sanguinarin bezeichnet wurden. Ihre Aufarbeitung geschah nach dem Cyanidverf.; es wurden gelb gefärbte Krystallnadeln erhalten, die nach dem Reinigen in allen Eigenschaften dem *Berberinchlorhydrat* gleichen. Es wurde ferner nachgewiesen, daß *Berberinpseudocyanid* gegen Erwärmen im Gegensatz zu analogen Pseudocyaniden bereits durch Eg. zerlegt u. in *Berberinacetat* verwandelt wurde. Nach diesen Verss. ist *Berberin* tatsächlich als ein *Chelidoniumalkaloid* u. seine Identität mit dem *Chelidoxanthin* als sicher anzusehen. (Apoth.-Ztg. 39. 1569—70. 1924. Marburg, Univ.) DIETZE.

**Hans Stenzl**, *Die Alkaloide der Lobelia inflata*. Das wichtigste Alkaloid,  $\alpha$ -Lobelin, erst 1921 von WIELAND isoliert, ist als Erregungsmittel für die Atmung von durchschlagender Wrkg. Daneben kommen noch andere Basen in der Pflanze vor; mehrere sind krystallisiert, voraussichtlich nahe Verwandte des  $\alpha$ -Lobelins; die meisten sind amorph mit swl. Chlorhydraten. Diese haben neben der Brechwrkg. eine starke Wrkg. auf die Gefäßnerven, sind ausgesprochene Collapsgifte u. unterscheiden sich dadurch völlig vom  $\alpha$ -Lobelin. Ein „Lobelin“ unbekannter Herkunft bewirkte Vergiftungssymptome schwerster Art. (Pharm. Zentralhalle 65. 730—31. 1924. C. H. BOEHRINGER & Söhne, Nieder-Ingelheim, wissenschaftl. Lab.) DIETZE.

**Charles E. Sando**, *Isolierung und Identifikation von Quercetin aus Apfelschalen*. Bei der Unters. des Pigments der Apfelschale isolierte Vf. aus 68,6 kg frischer Schalen 2,45 g unreines *Quercetin*, das über das Azetylderiv. rein dargestellt werden konnte. Vf. diskutiert u. begründet die Ansicht, daß *Quercetin* oder sein Glukosid, das jedoch nicht dargestellt wurde, die Ursache der Braunfärbung der Apfelschale ist. (Journ. Agricult. Research. 28. 1243—45. 1934.) TRÉNEL.

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

**Theodor Peters**, *Die Wirkung des Lichtes bei der Keimung der Samen von Phacelia tanacetifolia*. Eine Abspülung der Samen von *Phacelia tanacetifolia*, mit Leitungsw. im Licht hergestellt, u. den Samen derselben Pflanze als Keimbett geboten, bewirkt sowohl bei der Keimung am Licht als auch im Dunkeln eine erhebliche Abnahme des Keimprozents. Gegenüber zur Kontrolle angewandtem dest. W. ergaben sich folgende Verhältnisse der Keimprozente (erste Zahlen durch Anwendung der Abspülung): 4 : 23, 7 : 13, 13 : 24, 3 : 26 etc. Im Dunkeln hergestellte Abspülung hemmte im Dunkeln die Keimung nur in geringem Maße oder überhaupt nicht. Der dunkle in den Samenschalen enthaltene braune Farbstoff ist mit dem Hemmungsstoff nicht ident. Die Abspülungen reagieren alkal. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 42. 381—87. 1924. Braunschweig, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

**F. Brieger**, *Über den Siliciumstoffwechsel der Diatomeen*. Kulturverss. mit den Diatomeen: *Fragilaria elliptica*, *Nitzschia palea* u. *Navicula sp.*, bei denen der Kulturflüssigkeit (1,5% Agar, 0,01%  $K_2HPO_4$ , 0,01%  $MgSO_4$ , 0,02%  $Ca(NO_3)_2$ ) wechselnde Mengen (0,0 bis 0,250%)  $K_2Si_2O_6$  zugesetzt wurden, zeigten, daß es für alle drei Arten eine optimale  $K_2Si_2O_6$ -Konz. gibt; die höchste Konz. verträgt *Fragilaria*, sie gedeiht noch bei 1%  $K_2Si_2O_6$ . Die Frage, ob die Diatomeen  $SiO_2$

lösen können, konnte nur für *Fragilaria* entschieden werden; auf einem aus Natronwasserglas + HCl hergestellten, kurze Zeit mit Nährlsg. angefeuchteten SiO<sub>2</sub>-Gel traten bei Kultur von *Fragilaria* nach einiger Zeit deutliche (nicht auf Eintrocknen zurückzuführende) Vertiefungen auf; auf 1 qmm wurden im Laufe eines halben Jahres etwa 2,5 mg SiO<sub>2</sub> (Trockengewicht) gel.; auf welche Weise die Lsg. erfolgt, hat Vf. nicht feststellen können. Es ist bisher auch noch ganz unklar, in welcher Form SiO<sub>2</sub> sich in den Schalen der Diatomeen befindet. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 42. 347—55. 1924. Jena, Bot. Inst.) HABERLAND.

**S. Herke**, *Kohlensäureerzeugung der Wurzeln*. Die Menge der erzeugten CO<sub>2</sub> ist im 1. Wachstumsabschnitt sehr gering u. ist am größten zurzeit der Blüte u. der Ährenb. Die Intensität der B. der CO<sub>2</sub> ist im nährstoffarmen Boden größer als in nährstoffreichen. Beim Eintauchen der Wurzeln lebender Pflanzen in HgCl<sub>2</sub>-Lsgg. wandern beträchtliche Mengen von rechts- u. linksdrehenden reduzierenden Zuckerarten in die Lsg. desgl. verschiedene P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Verb. u. Amide. (Különlényomat a „Kiserletügyi Közlemények 24. 1921, kötét 2 fuzébl.; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 53. 463—64. 1924.) BERJU.

**Chr. Zoeller**, *Vaccinierte Nährböden*. Erörterung über Nährböden, die durch Impfung mit einem Keim u. Entfernung der gewachsenen Keime refraktär gegenüber neuer Einsaat, häufig auch von anderen Keimen, geworden sind, die Ursachen dieser Veränderung u. die Verwendung dieser Art Nährböden, u. a. zu Wundbehandlung. (Journ. de physiol. et de pathol. gén. 22. 361—76; Ber. ges. Physiol. 28. 143. 1924. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Max Levine und F. W. Shaw**, *Weitere Untersuchungen über die Verflüssigung der Gelatine durch Bakterien*. (Vgl. LEVINE u. CARPENTER, Journ. of bacteriol. 8. 297; C. 1924. I. 2160.) Für quantitative Best. der Viscositätsänderung durch Bakterien störte die Eigenschaft der Gelatine, auch unbeimpft durch längere Bebrütung bei 22° ihre Viscosität zu verringern. Es zeigte sich, daß dieser Fehler durch 20 Min. lange Erhitzung auf 50° vor Messung der Viscosität ausgeschaltet werden kann. Es werden noch Befunde über Änderung der Viscositäts-u. Formolwerte durch verflüssigende Bakterien mitgeteilt. (Journ. of bacteriol. 9. 225—34. Ames, Iowa State coll.; Ber. ges. Physiol. 28. 142. 1924. Ref. PUTTER.) SPIEGEL.

**Frank L. Meleney und Zung-Dau-Zau**, *Die Lebensfähigkeit hämolyscher Streptokokken in bestimmten, Gelatine enthaltenden Lösungen*. Zusatz von 0,1% Gelatine erhöht die Lebensfähigkeit von in gewissen Salzlsgg. suspendierten Streptokokken. Dieser Einfluß zeigt sich bei den einzelnen Lsgg. in verschiedenem Grade, am besten bei 0,2%ig. Na-Citratlsg. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 259—61. Peking, Peking union med. coll.; Ber. ges. Physiol. 28. 144. 1924. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Walter H. Eddy, Ralph W. Kerr und R. R. Williams**, *Die Isolierung einer bei 223° schmelzenden Substanz von den Eigenschaften eines Bios aus autolyseierter Hefe*. Das kristalline Prod. wurde aus Hefecautolysat zu ca. 0,03% seines Trockengewichtes durch ein Verf., dessen Hauptteil die spez. Adsorption durch Eisenoxydhydrosol u. die Freimachung daraus durch Ba(OH)<sub>2</sub> ist, schließlich durch Krystallisation aus h. 95%ig. A. gewonnen. Es bildet orthorhomb. Krystalle von der Zus. C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N u. entsprechendem Mol.-Gew. (ebullioskop. in A.), von schwach bitterem Geschmack, l. in W., Säuren u. Alkalien, l. in k. A. bis zu 80%ig., fast unl. in k. 95%ig. A., unl. in W. u. absol. Aceton, in letzterem ll. bei Zugabe einer Spur W., im Vakuum (1 × 10<sup>-6</sup> mm) unverändert sublimierbar. Die chem. Prüfungen machen bisher einen N-Ring mit einer Carboxylgruppe wahrscheinlich u. weisen auf nahe Beziehungen zu Prolin hin. Für das Hefewachstum zeigte die Substanz in geringen Mengen (0,005 mg pro ccm) fördernden Einfluß, auf ober-



gärrige Formen besser als auf untergärrige. Mit Vitamin B kann sie nicht ident. sein, da sie keine antineurit. Eigenschaften erkennen ließ. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2846—55. 1924. New York, Columbia Univ.)

SPIEGEL.

I. S. C. Johnson und R. G. Green, *Leitfähigkeit von Hefezellen*. Lebende Zellen erhöhen den Widerstand von Elektrolytlsgg. mehr als tote. Die Erniedrigung nach abtötendem Erhitzen beruht offenbar auf Diffusion von Elektrolyten aus dem Zellinnern, zum Teil aber auch auf Verringerung der Zellgröße. Exosmose aus abgetöteten Zellen wurde noch bei 1%ig. NaCl-Lsg. festgestellt. Wird die Salzkonz. der Elektrolytlsg. höher als die im Zellinnern, so kann es auch zur Endosmose kommen. (Journ. of infect. dis. 34. 186—91. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 28. 141. 1924. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

Seiji Nakamoto, *Über Bernsteinsäure, die durch Sake-Hefe gebildet wird*. Vf. stellt die Ausbeuten an Bernsteinsäure fest, die aus Glutaminsäure u. Asparagin durch verschiedene Hefen erzeugt wird. Die Bernsteinsäure, die nach EHRlich der Hauptbestandteil der alkoh. Gärung von Glutaminsäure ist, wird aus der Differenz der Gesamtsäure u. der flüchtigen Säuren bestimmt. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 287—89. 1924.)

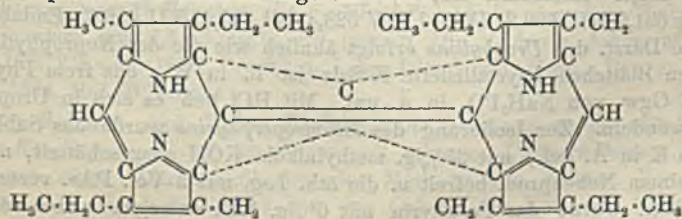
TRÉNEL.

Bokorny, *Zellchemischer Ursprung des Fettes, Vorkommen in Hefe, andern Pilzen keimenden Samen*. Als Ursprung des Fettes in Hefe ist das Zelleiweiß anzusehen. Durch Zusatz von Harn zur Nährlsg. konnten wohl Trockensubstanz u. Eiweißgehalt nicht aber der Fettgehalt der Hefe gesteigert werden. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 65. 31—32.)

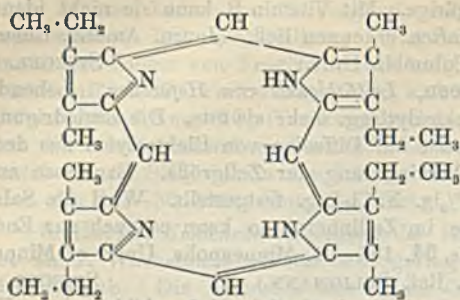
HESSE.

E<sub>4</sub>. Tierchemie.

Hans Fischer und J. Hilger, *Zur Kenntnis der Porphyrine*. XII. *Ätioporphyrin aus Uroporphyrin*. (XI. vgl. S. 242.) Um die auf Grund der früheren Arbeiten vermuteten Beziehungen zwischen den Porphyrinen der B-Reihe — Uro- u. Koproporphyrin — u. den Porphyrinen der A-Reihe festzustellen, erstrebten die Vf. den Abbau des Uroporphyrins zu Ätioporphyrin auf dem von WILLSTÄTTER u. M. FISCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 423; C. 1913. II. 1979) vorgezeichneten Weg. Das so erhaltene Ätiouroporphyrin erwies sich nach F., kristallograph. u. spektr. mit dem aus Chlorophyll u. Hämin dargestellten Ätioporphyrin ident. Der Abbau des Uroporphyrins zum Ätioporphyrin über die Mg-Verb. erfolgt ohne Umlagerung durch glatte Decarboxylierung. Diese Tatsache führt zur Annahme von 4 Carboxylen im Uroporphyrin u. von 8 Carboxylen im Koproporphyrin entgegen der früheren Annahme von 3 bezw. 7 Carboxylen. Beim Uroporphyrin sind die 8 Carboxylgruppen in Malonsäurestellung angeordnet, wodurch sich die glatte Umwandlung in das Koproporphyrin erklärt. Da Uro- u. Koproporphyrin 4 saure Pyrrolkerne enthalten, erklärt sich, warum beim Abbau im Gegensatz zu den Porphyrinen der Häminreihe mit nur 2 sauren Pyrrolkernen keine Basenfraktion entsteht. Ein weiterer Unterschied liegt in der weitergehenden Hydrierung der Kernsysteme der B-Porphyrine, die eine glatte Umwandlung in Ätioporphyrin gestattet. Letzteren werden entgegen WILLSTÄTTER die nachstehenden, der Zus. C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub> u. C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub> entsprechenden Formeln zugeschrieben:

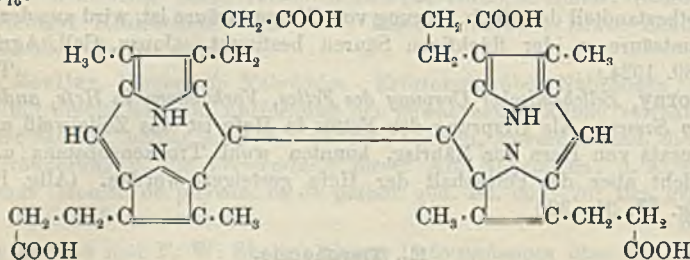


VII. 1.

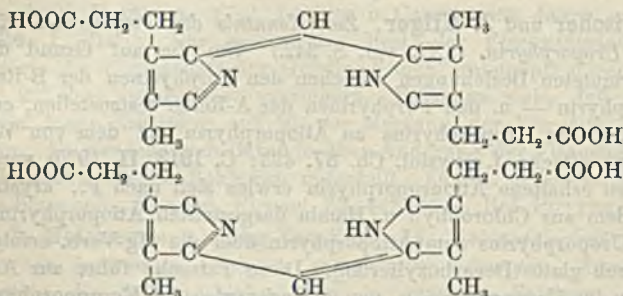


Bei der Annahme von nur 31 C-Atomen könnte die punktiert wiedergegebene Tetrapyrlylmetanformel in Betracht gezogen werden. Für das *Ätiouroporphyrin* WILLSTÄTTER kann möglicherweise eine um 2 H-Atome ärmere ungesätt. Verb. in Betracht gezogen werden, während das *Ätiouroporphyrin* als gesätt. Verb. angesehen werden muß. Für das *Koproporphyrin* ergibt sich danach die Formel

$C_{36}H_{36}N_4O_8$  bezw.  $C_{36}H_{33}N_4O_8$ , für das *Uroporphyrin* die Formel  $C_{40}H_{36}N_4O_{10}$  bezw.  $C_{40}H_{33}N_4O_{10}$ :

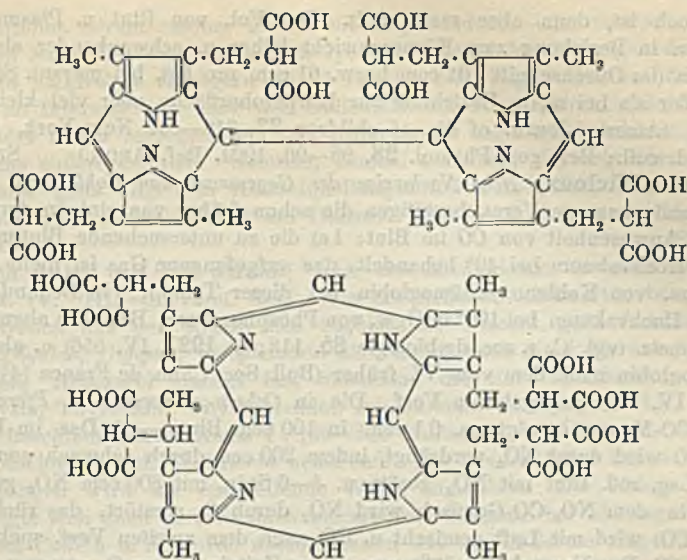


bezw.:



Experimentelles. Zur Einführung des Mg in das Koproporphyrin wurden 0,2 g Koproporphyrinmethylester in 5 ccm Pyridin gel. u. mit 3 ccm konz. methylalkoh. KOH u. 0,06 g MgO 4 Stdn. auf 180° erhitzt. Der mit Ä. gewaschene Nd., das K-Salz der Mg-Verb. wurde in W. gel., worauf sich nach Zusatz von  $NaH_2PO_4$  mit Ä. das freie *Koprophyllin* extrahieren ließ. Absorptionsspektrum: I 622,5, II 584,4 u. 577,1, III 560,0, 548,0, 525,8, IV 499,6, V 418,6. Intensität: III, II, V, IV, I. Beim Erhitzen des K-Salzes im Vakuum sublimiert in geringer Ausbeute das *Ätiophyllin*. Spektrum in äth. Lsg. I 617,2, II 579,3, III 561,0, IV 502,7, Endabsorption 432,7. Intensität: III, II, I, IV. Spektrum des freien Ätioporphyrins: I 643,9, II 631,7, III 596,2, IV 577,7, V 528,4, VI 495,4, VII 466,4. Endabsorption: 441,1. Die Darst. des *Urophyllins* erfolgt ähnlich wie die des Koprophyllins. Das in violetten Blättchen krystallisierte K-Salz ist ll. in W., das freie Phyllin war jedoch bei Ggw. von  $NaH_2PO_4$  in Ä. unl. Mit HCl ließ es sich in Uroporphyrin zurückverwandeln. Zur Isolierung des *Ätiouroporphyrins* wurde das Sublimat des Urophyllin-K in Ä. gel., mit 25%ig. methylalkoh. KOH ausgeschüttelt, mit 5%ig. HCl von einem Nebenprod. befreit u. die äth. Lsg. mit 3 Vol. PAe. versetzt. Der filtrierten Lsg. wurde das Porphyrin mit 6%ig. HCl entzogen u. bei essigsaurer





bezw.:

Rk. in Ä. gebracht. Blauschwarze Krystalle aus Chlf. Krystallograph. Beschreibung u. Vergleich mit Ätioporphyrin aus Hämophyllin durch Steinmetz. Bis 300° keine wesentliche Veränderung, bei 325° Sintern, F. 330—335°. Ein anderes Präparat zeigte schwaches Sintern bei 220° u. F. 270—280°. Mol.-Gew.-Best. in Bzl. 425, berechnet  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_4$ , 476,49. — *Fe-Salz des Ätioporphyrins*, Darst. mit  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Kleine Würfel, ll. in Chlf. Spektrum: I 633,7, II 581,8, III 536,0, in Pyridin: I 562,6, II 543,7, III 514,7, Endabsorption 488,0. Nach Zusatz von Sulfit-lauge Hämochromogenspektrum. *Cu-Salz des Ätioporphyrins*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Cu}$ , Krystalle aus Eg., F. 260°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 140. 223—43. 1924. München, Techn. Hochsch.)

GUGGENHEIM.

**G. B. Zanda**, *Anwesenheit des Kupfers im normalen Auge und unter verschiedenen experimentellen Bedingungen*. (Vgl. Biochim. e terap. sperim. 11. 7; C. 1924. II. 1810.) Mittels der Hämatoxylinprobe (Phenolphthalein war hier zu wenig empfindlich) wurde das V. von Cu auch in n. Augen von Rind, Pferd, Meerschweinchen u. Hund nachgewiesen. Nach Injektionen von Cu (beim Hunde) war der Gehalt vermehrt. (Arch. di ottalmol. 31. 97—107. Cagliari, Univ.; Ber. ges. Physiol. 28. 332—33. 1924. Ref. ASCHER.)

SPIEGEL.

E<sub>3</sub>. Tierphysiologie.

**Henry M. Feinblatt**, *Kreatininämie, nach Untersuchungen, welche sich auf 1500 Blutanalysen stützen*. Nach den im Originalreferat wiedergegebenen Angaben über Kreatiningehalt des Blutes u. Lebensende erscheint hoher Kreatiningehalt prognost. ungünstig. 14 Kranke mit 10 mg/° u. darüber starben sämtlich innerhalb 17 Tagen, von 15 Kranken mit 5—10 mg/° 11 in derselben Zeit, 3 später, von 21 Kranken mit 2,5—5 mg/° im ganzen 16. (Americ. Journ. of the med. sciences 166. 249—56. 1923. Brooklyn, Long Island coll. Hosp.; Ber. ges. Physiol. 28. 105. 1924. Ref. BÜRGER.)

SPIEGEL.

**Harry Bakwin und Helen Rivkin**, *Die Bestimmung der Blutmenge bei normalen Säuglingen und bei Säuglingen mit schwerer Unterernährung*. Die Best. erfolgt nach einer Mikromodifikation der Methode von KEITH, ROWNTREE u. GERAGHTY. Es ergab sich, daß bei der Geburt das Vol. der Blutkörperchen

relativ hoch ist, dann aber rasch fällt. Das Vol. von Blut u. Plasma ist bei Säuglingen in Beziehung zum Körpergewicht höher u. schwankender als bei Erwachsenen (im Durchschnitt 101 ccm bezw. 61 ccm pro kg), bei marant. Säuglingen noch größer als bei n., in Beziehung zur Körperoberfläche aber viel kleiner (1,71 pro qm). (Americ. Journ. of dis. of children **27**. 340—51. New York, CORNELL Univ. med. coll.; Ber. ges. Physiol. **28**. 95—96. 1924. Ref. ARON.) SPIEGEL.

**Maurice Nicloux**, *Neue Nachweise der Gegenwart von Kohlenoxyd im Blut*. Nachstehend genannte Verss. bestätigen die schon früher von einigen Autoren angegebene Anwesenheit von CO im Blut: 1a) die zu untersuchende Blutprobe wird allein im Hochvakuum bei 40° behandelt: das aufgefangene Gas ist nicht brennbar (keine Zers. von Kohlenoxydhämoglobin bei dieser Temp.); 1b) Behandlung der Probe im Hochvakuum bei 100° in Ggw. von Phosphorsäure; Best. des abgespaltenen CO eudiometr. (vgl. C. r. soc. de biologie **85**. 118; C. **1921**. IV. 556) u. als Kohlenoxydhämoglobin nach dem vom Vf. früher (Bull. Soc. Chim. de France [4] **33**. 818; C. **1923**. IV. 633) angegebenen Verf. Die in *Ochsen-, Schweine- u. Pferdeblut* gefundene CO-Menge beträgt ca. 0,1 ccm in 100 ccm Blut. — 2. Das im Blut enthaltene CO wird durch NO<sub>2</sub> verdrängt, indem 200 ccm durch schwach ammoniakal. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lsg. red. Blut mit NO<sub>2</sub> gesätt. u. 4—6 Stdn. mit 300 ccm NO<sub>2</sub> geschüttelt werden; in dem NO<sub>2</sub>-CO-Gemisch wird NO<sub>2</sub> durch O<sub>2</sub> zerstört, das rückständige Gasvol. (CO) wird mit Luft gemischt u. CO nach dem zweiten Verf. spektr. nachgewiesen. 3. Das Versuchstier läßt man einige Zeit in reinem O<sub>2</sub> atmen u. sammelt die ausgeatmeten Gase (Gemisch von O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> u. durch O<sub>2</sub> verdrängtes CO); die ersten beiden Gase werden durch alkal. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entfernt u. im Restgemisch ist CO spektr. nachweisbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 1633—36. 1924.) HA.

**Erich Adler und Leo Strauß**, *Beitrag zum Mechanismus der Bilirubinreaktion im Blutserum*. I. *Physiologischer Teil*. Auf die verschiedene Art des Zustandekommens der Rk. haben sicher die Serumeiweißkörper Einfluß. Besonders erscheinen die Globuline beteiligt. Zusatz sowohl von Globulin, als auch von n. Serum zu direkt kuppelndem stark bilirubinhaltigem Serum führt zu deutlicher Verzögerung der Rk., u. verzögert kuppelndes Serum zeigt nach Wegnahme der Globulinfraktion direkte Diazokuppelung. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **44**. 1—8. 1924.) SPIEGEL.

**Erich Adler und Leo Strauß**, *Beitrag zum Mechanismus der Bilirubinreaktion im Blutserum*. II. *Experimentell-klinische Untersuchungen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Es konnte gezeigt werden, daß gallehaltiges Serum die Diazork. um so schneller gibt, je niedriger der Wert des Verhältnisses Globulin : Albumin (E. Q.) ist, u. daß Zusatz von Globulin zu solchem Serum den Eintritt der Rk. verzögert. Bei allen destruierenden Leberprozessen mit Ikterus u. prompter direkter Rk. findet sich deutliche Senkung von E. Q., bei Besserung des Zustandes sich asymptot. der Norm nähernd, bei rein mechan. Ikterus mit relativ geringerer Störung der Leberfunktion nur mäßige Erniedrigung, die in der Rekonvaleszenz rasch zur Norm zurückkehrt. Bei kompensierten Herzkranken ist E. Q. unverändert, bei Kreislaufstörungen mit Leberstauungen mäßige Erniedrigung, bei dynam. Ikterusformen (perniziöse Anämie usw.) mit sogenannter indirekter Gallenfarbstoffrk. ohne wesentliche Leberfunktionsstörung durchschnittlich physiol. Wert. Bei Gelbsuchtsformen mit direkter Diazork. im Serum ist gewöhnlich stärker erniedrigter E. Q. pathognom. für destruierende Lebererkrankungen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **44**. 9—25. 1924.) SPIEGEL.

**Erich Adler und Leo Strauß**, *Beitrag zum Mechanismus der Bilirubinreaktion im Serum*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Während in eiweißfreier Duodenalgalle die Diazoniumkuppelung von der Temp. unabhängig ist, tritt sie in gallehaltigem Blutserum bei Erwärmen rascher u. farbärker auf. Ferner erfolgt sie im O<sub>2</sub>-gesätt.



oder arteriellen Serum rascher als im mit CO<sub>2</sub> beladenen oder venösen. Die entquellenden Salze der Hofmeisterschen lyotropen Reihe beschleunigen die Rk., die quellenden Elektrolyte verzögern sie. 1 Tropfen NH<sub>3</sub>-Lsg. verhindert den Eintritt der Rk. im Ikterusserum, ohne den Gallenfarbstoff zu zerstören. Kleine Mengen Säuren oder Basen verzögern sie. A., tropfenweise zugefügt, beschleunigt sie dagegen ganz außerordentlich. Gelatine, Gummi arabicum, Glycerin verzögern. Es wirken also ganz allgemein Kolloidquellungsmittel verzögernd, Kolloidentqueller beschleunigend auf den Eintritt der Diazork. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 44. 26—42. 1924.)

SPIEGEL.

**Erich Adler und Leo Strauß**, *Über den Mechanismus der Bilirubinreaktion im Serum*. IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Wie entquellende Elektrolyte beschleunigen auch Diuretica aus der Klasse des *Coffeins* die Diazork. gallenfarbstoffhaltigen Serums, *Digalen*, *Digipan*, *Strophanthin* aber nicht, auch nicht *Harnstoff*, *Na-Salicylat* u. *Ca. Novasurol* erzeugt fast momentan die Rk. Verschiedene *Hormone* (*Hypophysin*, *Thyreoidin*, *Thyreoglandol*) zeigten keine eindeutige Wrkg., *Adrenalin* schwach beschleunigende (Konz. 1:100—500 Millionen). *Na-Taurocholat* wirkt in Spuren beschleunigend, *Cholesterin* hemmend. Als Ursache aller beobachteten Beschleunigungen wird die entquellende Wrkg. angesehen. Die Wrkg. des *Novasurols* zeigte sich auch in vivo nach intravenöser Eingabe bei abklingender Gelbsucht. Bei *Coffein* u. A. wurde nachgewiesen, daß sie, in Serum eingetragen, auch dessen E. Q. (vgl. Mitteilung II) erniedrigen. Der Einfluß auf den Eintritt der Diazork. in ikter. Serum kann zur Prüfung von Substanzen auf quellungshemmende oder fördernde Wrkg. benutzt werden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 44. 43—68. 1924. Frankfurt a. M., Univ.)

SPIEGEL.

**E. Henschke und H. Zwerg**, *Über die Bedeutung der Serumlipase bei der Lungentuberkulose*. Die Herabsetzung der lipolyt. Kraft des Serums ist kein Maßstab der Reaktionsfähigkeit des tuberkulösen Organismus, sondern steht nur mit der Kachexie im Zusammenhang. (Beitr. z. Klin. der Tuberkul. 58. 324—28. Neukölln, Städt. Krankenh. Hasenheide; Ber. ges. Physiol. 28. 139. 1924. Ref. GYÖRGY.) Sp.

**Yoshibumi Masumizu**, *Das Schicksal der in den Warmblüterorganismus eingeführten Amylase*. *Über die Beziehung der peroral oder subcutan zugeführten, amylolytisches Ferment enthaltenden Präparate und der Ausscheidung der Amylase im Urin im Verhältnis zu der des Bluteserums und Beobachtungen über den Blutzuckergehalt bei diesen Versuchen*. Die Wirksamkeit der Amylase schwankte im Laufe des Tages, auch die Gesamtausscheidung eines Tages war nicht konstant. Nach peroraler oder subcutaner Zufuhr war die Ausscheidung im Harn vermehrt, der Gehalt im Bluteserum blieb stets ziemlich konstant. Nach Pankreatin war der Blutzucker ein wenig gesteigert. (Tōhoku Journ. of exp. med. 5. 1—11. Sendai, Tōhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. 28. 139. 1924. Ref. JACOBY.)

SPIEGEL.

**L. Bogendörfer**, *Untersuchungen über den Antikörpergehalt der Haut*. Zerkleinerte, von Blut u. Gewebesaft befreite Haut von bei der Schickprobe negativen Patienten entgiftete Diphtherietoxin, solche von positiv reagierenden nicht. Es dürften also bei der Rk. spezif. Antikörper, die ihren Sitz in den Zellelementen der Haut haben, beteiligt sein. (Zentralbl. f. allg. Pathol. u. pathol. Anat. 33. Sonderbd. 198—206. 1923. Würzburg, Univ.; Ber. ges. Physiol. 28. 149. 1924. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

**R. W. Seuffert und Erich Voigt**, *Vergleichende Studien über den Amino-N-Gehalt des Harnes beim Menschen nach Aufnahme von Glykokoll und Gelatine*. (Vgl. SEUFFERT u. MARKS, S. 539.) Bei Verabreichung etwa gleicher Mengen Glykokoll als solches (bis 10 g täglich) u. in Form von Gelatine zeigte sich nach dem Verhältnis zwischen dem formoltitrierbaren N im Harn u. dem aufgenommenen N die Verabfolgung der reinen Aminosäure für die Verwertung viel ungünstiger.

Bei Vergrößerung der Glykokollgabe über 10 g hinaus vermehrte sich die Ausscheidung von Amino-N stark. (Beitr. z. Physiologie 2. 257—62. 1924.) SPIEGEL.

**Bernard J. Alpers, Clarence J. Campbell und A. M. Prentiss**, *Der Zucker der Cerebrospinalflüssigkeit*. Vf. fand den Zuckergehalt des Liquors n. zu 0,051—0,065%, bei epidem. Encephalitis gesteigert auf im Mittel 0,085%. Bei unbehandelter allgemeiner Parese fanden sich hohe Normalwerte, die bei Behandlung auf niedrige zurückgingen, bei man.-depressiven Irresein n. Werte. Bei Dementia praecox ebenso starke, aber etwas weniger häufige Steigerungen wie bei epidem. Encephalitis, bei Diabetes mellitus weit größere. (Arch. of neurol. and psychiatry 11. 653—63. Boston, Psychopath. Hosp.; Ber. ges. Physiol. 28. 105. 1924. Ref. SCHMITZ.) Sp.

**Aldo Muggia**, *Die Peroxydasen in der Frauenmilch*. Die Rk. nach MARFAN fällt stark aus, solange noch Colostrum in der Milch vorhanden ist, später nur in Form eines Ringes an der Berührungsfläche von Milch u. Guajaklsg. Vf. beobachtete sie nur bei 73% der stillenden Mütter, unabhängig von deren Alter u. dem Ernährungszustand von Mutter u. Kind. Der negative Ausfall kann also nicht, wie angenommen wurde, diagnost. für Stillinsuffizienz verwertet werden. (Pediatrics 32. 674—79. Torino, Osp. infant. Regina MARGHERITA; Ber. ges. Physiol. 28. 139. 1924. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

**H. Roger, Léon Binet et M. Vagliano**, *Wirkung der Lungenfette auf die Kalkbindung*. (Vgl. auch C. r. soc. de biologie 90. 1310; C. 1924. II. 1702.) Die Fette der Lungen wirken bei Ratten, welche eine Rachitis erzeugende Kost bekommen, antirachit.; sie fördern also die Kalkbindung im Organismus. (C. r. soc. de biologie 91. 357—60. 1924.) ARON.

**Amy L. Daniels und Genevieve Stearns**, *Die Wirkung der Hitzebehandlung von Milchmischungen auf den Mineralstoffwechsel von Säuglingen*. Verschiedentlich wurde beobachtet, daß Säuglinge bei einer bestimmten Milchmischung nicht im Gewicht zunahmten, wenn diese pasteurisiert wurde, wohl aber, wenn die gleichen Milchmischungen rasch aufgekocht wurden. Die Ca- u. P-Retention der Säuglinge war erheblich größer, wenn sie die rasch aufgekochten Milchmischungen bekamen, als wenn diese Milchmischungen pasteurisiert wurden. Je länger die Hitzebehandlung der Milch dauerte, desto größer war die Ca- u. P-Ausscheidung in den Fäces u. desto geringer die Menge Ca u. P, welche zur Verfügung stand. Säuglinge, welche lange Zeit mit pasteurisierter Milch ernährt werden, erhalten wahrscheinlich zu wenig Ca für ihren Wachstumsbedarf. (Journ. Biol. Chem. 61. 225—40. 1924. Iowa, Univ.) ARON.

**P. A. Levene und B. J. C. van der Hoeven**, *Die Konzentration von Vitamin B*. (Journ. Biol. Chem. 40. 383; C. 1920. III. 747.) Es wurde versucht, die von OSBORNE u. WAKEMAN angegebene, aus Hefe erhaltene Vitaminfraktion weiter zu reinigen u. konzentrieren. Ein Teil des inakt. Materials kann daraus durch  $\text{CH}_3\text{OH}$  gefällt werden. Mit Lloyd's Reagens kann ein Teil des Vitamins adsorbiert werden. Die beste Adsorption findet sich bei  $\text{pH} = 4$ . Mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  wird ein Teil des Vitamins gefällt. Kaolin gab unbefriedigende Resultate. Die beste Adsorption überhaupt wurde mit Kieselsäure-Gel bei einer Rk. von  $\text{pH} = 5$  erhalten. Aus diesem Gel kann die akt. Substanz durch Alkalien u. durch Säuren bei einer  $\text{pH} = 3$  wieder extrahiert werden. Eine sehr gute Konz. des Vitamins wurde durch Kombination zweier Adsorbentien erhalten. So wurde durch Adsorption mit dem Kieselsäuregel aus einer Lsg., welche das mit dem Ba-Verf. gewonnene Material enthielt, ein Extrakt erhalten, der 200—400 Mal so wirksam war als trockene Hefe. (Journ. Biol. Chem. 61. 429—43. 1924. ROCKEFELLER Inst.) ARON.

**J. Deas**, *Prüfung des Hefewachstum fördernden Vitamins auf seine Wirkung bei Tieren*. Aus den Malzwürzelchen durch Aufgüsse u. Fällungsverf. bereitete Fraktionen, die als Bios I u. Bios II bezeichnet werden u. die das Hefewachstum



fördernde Vitamin enthalten, sind nicht imstande, das Wachstum von Ratten zu fördern. Demnach sind WILDIERS „Bios“, FUNKS Vitamin D, nicht mit dem das Wachstum der Ratten fördernden Vitamin B ident. Auch mit dem antiscorbut. Vitamin C sind sie nicht ident. (Journ. Biol. Chem. 61. 5—8. 1924. Toronto, Univ.) ARON.

L. C. Dunn, *Die Wirkung von Lebertran in verschiedenen Mengen und Formen auf das Wachstum junger Hühner*. Einer von fettlös. u. antirachit. Stoffen freien, aber sonst ausreichenden Nahrung in einer Menge von 0,25—0,5% zugesetzt, genügt Lebertran, um bei jungen Hühnern in der Gefangenschaft Rachitis zu verhüten. Erhöhung des Lebertrangehaltes der Nahrung über 0,5% vermehrt die wachstumsfördernde Wrkg. nicht. Die antirachit. Wrkg. des Lebertrans geht verloren, wenn der Lebertran mit granulierter Stärke gemischt, aufgehoben wird. (Journ. Biol. Chem. 61. 129—36. 1924. Storrs, Landw. Vers. Stat.) ARON.

William E. Anderson und Arthur H. Smith, *Die Wirkung akuten Scorbut auf die darauffolgende Ernährung und das Wachstum von Meerschweinchen*. Der Gewichtsverlust, den Meerschweinchen auf der Höhe eines akuten Scorbut erleiden, kann nicht durch Unterernährung allein erklärt werden. Nach dem Durchmachen eines schweren Scorbut verläuft die Gewichtskurve der Meerschweinchen entweder ebenso steil oder noch steiler als die normaler. Die Nahrungsaufnahme ist in diesen postscorbut. Stadium erheblich vermehrt. (Journ. Biol. Chem. 61. 181 bis 191. 1924. New Haven, Yale Univ.) ARON.

Ralph Hoagland und Alfred R. Lee, *Antineuritische Vitamin in Geflügelfleisch und Eiern*. An antineurit. Vitamin war von allen Geflügelfleischarten das Entenfleisch am reichsten; auch das Perlhuhnfleisch enthält reichlich antineurit. Vitamin. Hühner- u. Putenfleisch enthalten nur wenig, das Fleisch junger Kücken etwas mehr antineurit. Vitamin. Hühnereier hatten ebenfalls eine geringe Vitaminwrkg. (Journ. Agricult. Research 28. 461—72. 1924. Unit. States Dep. Agric.) ARON.

C. H. Werkman, V. E. Nelson und E. I. Fulmer, *Immunologische Bedeutung der Vitamine*. IV. *Einfluß des Fehlens von Vitamin C auf die Resistenz des Meerschweinchens gegen Bakterieninfektion, auf spezifische Agglutininbildung und opsonische Aktivität*. (II. vgl. WERKMAN, Journ. of infect. dis. 32. 263; C. 1924. I. 930.) Mangel an Vitamin C, der Meerschweinchen skorbut. macht, vermindert etwas ihre Widerstandskraft gegen Infektion mit Milzbrand u. Pneumokokken. Hauptursache davon ist die erniedrigte Körpertemp.; B. von spezif. Agglutininen (gegen Typhusbacillen) u. phagocytäre Kraft zeigten sich durch den Vitaminmangel nicht beeinflußt. (Journ. of infect. dis. 34. 447—53. Ames, Iowa State coll.; Ber. ges. Physiol. 28. 148—49. 1924. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Sakuji Kodama, *Wirkung der Asphyxie auf die Größe der Adrenalinausscheidung aus den Nebennieren*. Die Steigerung der Ausfuhr bei Asphyxie (vgl. S. 117) wird gegenüber Anzweiflung durch STEWART u. ROGOFF durch besondere Verss. erwiesen. Unter 17 Verss. blieb nur bei einem das Ergebnis zweifelhaft. Diese Steigerung tritt in der Regel früher ein als die maximale Dunkelfärbung des Blutes. Der Adrenalinhalt der Nebennieren wurde dabei nicht deutlich vermindert. (Tōhoku Journ. of exp. med. 5. 47—70. Sendai, Tōhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. 28. 124—25. 1924. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Adolf Bickel, *Zur Kohlenstoffbilanz bei der Avitaminose*. (Mit Bemerkungen zur Kohlenstoffbilanz beim Diabetes und zur Insulinwirkung.) (Vorl. Mitteilung.) Bei der Avitaminose wird im Vergleich zur Norm ein beträchtlicher Teil des bei dem Umsatz N-freien Materials freiwerdenden C in Form C-haltiger Verb. durch den Harn zur Ausscheidung gebracht, anstatt bis CO<sub>2</sub> oxydiert u. ausgemetnet zu werden. Eine ähnliche partielle, unvollkommene Oxydation des C wie bei der Avitaminose dürfte sich auch beim Diabetes u. bei anderen Stoffwechselkrankheiten

finden, besonders, wenn diese mit einem verminderten O<sub>2</sub>-Verbrauch einhergehen. (Münch. med. Wchschr. 71. 1603—4. 1924. Pathol. Univ. Inst.) ARON.

**Theod. Brugsch und Hans Horsters, Cholere und Choloretica. Ein Beitrag zur Physiologie der Galle.** III. Über die choleretische Wirkung von Chinolinderivaten, insbesondere der Atophanreihe. (II. vgl. S. 543.) Nachdem die choleret. Wrkg. des Atophans gefunden war (vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 38. 367; C. 1924. I. 1826), wurde sie jetzt an verschiedenen Hunden verfolgt. Bei ca. 10% fand sich keine Rk. (Tier mit stark cirrhot. Leber) oder nur geringe (auch bei Autopsie schwere Veränderungen der Leber). Für alle sonstigen Verss. wurden dann nur Hunde benutzt, die auf die intravenöse Atophaninjektion stark reagiert hatten, deshalb als lebergesund angesprochen wurden. Von den Einzelbeobachtungen der Atophanverss. sei noch angeführt, daß mit der Atophancholere Senken von D., der inneren Reibung u. der Oberflächenspannung, Zunahme der Trockensubstanz, hauptsächlich der Gallensäuren u. anderer l. Salze, u. besonders der Farbstoffe in der Galle einhergeht. — Die Kombination von Atophan u. Gallensäuren (Choloretine) bietet keinen Vorteil vor reinem Atophan, wenn dieses überwiegt, u. bei Steigerung der Cholsäurekomponente über 50% des Gemisches sogar eher eine Abnahme der Wrkg. — Chinolin u. andere Chinolinderivv. Es wird berichtet über Verss. mit Chinolin, Chinaldin, 2-Phenylchinolin, 6-Methoxychinolin, 7-Methyl-2-phenylcinchoninsäure, 6-Methyl-2-phenylcinchoninsäure (III), 2,2'-Phenyldichinolin-4,4'-dicarbonsäure (6,6'-Diathophan), 2-p-Oxyphenylcinchoninsäure (I), 2-p-Oxy-m-Carboxyphenylchinolin-4-carbonsäure (IV), 8-Methoxy-2-piperonylcinchoninsäure, 2-Piperonylcinchoninsäure (II), 2-Sulfophenylcinchoninsäure (V), 2-(m,p)-Dimethylphenylcinchoninsäure (VI), ferner kurz über solche mit Chinin, Chinidin, Eucupin, Vucin u. Optochin. Am nächsten kommt dem Atophan in choleret. Wrkg. I, die auch den höchsten Oberflächenquotienten hervorruft, dann II u. III. Geringe Werte zeigt IV, keine Wrkg. V u. VI. 2-Phenylchinolin ließ bei 0,5 g per os schon choleret. Wrkg. erkennen, lähmte dagegen die Gallenbildung bei 2 g. Soweit diese Atophanderivv. auf Wirksamkeit bzgl. des Harnsäurestoffwechsels untersucht sind (vgl. IMPENS, Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 22. 383 [1912]), zeigt sich meist, aber nicht immer, Parallelismus mit der choleret. Wrkg. — Die Atophancholere kommt anscheinend nicht auf dem Wege über das vegetative Nervensystem zustande, sondern vornehmlich durch Steigerung der vitalen Vorgänge in der Leberzelle durch direkte Anregung der biochem. Umsetzungen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 43. 716—40. 1924. Berlin, Charité.) SPIEGEL.

**Eugenia de Micheli, Studien über die Bilirubinämie.** Nach den Ergebnissen der Vf. kann die physiol. Bilirubinämie nicht als Maß der Hämolyse u. als Beweis für Abgabe von fertigem Bilirubin an die Leberzelle herangezogen werden. Die Ergebnisse RETZLAFFS bzgl. Resorption aus dem Darm werden bestätigt. Bzgl. der indirekten Bilirubinrk. sieht Vf. die Bindung an Eiweiß nicht als den ursprünglichen, sondern als einen erst beim Verweilen des Bilirubins in der Blutbahn eintretenden Zustand des Bilirubins an. Danach sind Konz. u. Zustand der Plasma-eiweißkörper für die Rk. von Bedeutung. Ihr Charakter kann sich mit der Intensität des Bilirubinzuflusses ändern infolge Änderung der Adsorptionsbedingungen. Läßt er bei Durchgängigwerden der Gallenwege nach, so wird die ursprünglich direkte Rk. in die zweiphas., dann weiter in die indirekte übergehen. Im hämolyt. Ikterus wird es wegen des geringen Zustroms u. der langen Verweildauer zu vollständiger Bindung kommen. — Auf die ausführliche Erörterung der Literatur kann hier nur hingewiesen werden. (Arch. di patol. e clin. med. 3. 42—56. Pavia, Univ.; Ber. ges. Physiol. 28. 109—10. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

**Francis R. Fraser, Ein Vortrag über Jod bei exophthalmischem Kropf.** Aus der Anwendung des Jods in 24 Fällen u. den dabei angestellten Unterss. zieht Vf.



folgende Schlüsse: J kann eine Senkung des Grundstoffwechsels u. der Herzschlagfrequenz sowie Steigen des Körpergewichtes mit auffälliger Besserung des Allgemeinzustandes herbeiführen. Diese Besserung hält aber in der Regel nicht an. Die Dosierung des J (in 10%ig. alkoh. Lsg.) muß nach dem Zustande des Kranken genau geregelt werden. Zunehmende Härte der Schilddrüse ist eine Indikation für Verringerung der Dosis, die bei längerer Behandlung auch sonst, sobald die anfängliche Besserung eingetreten ist, vorgenommen werden soll. Zu starke Gaben können den Zustand eher verschlechtern. (Brit. Medical Journal 1925. I. 1—4. St. BARTHOLOMEWS Hosp.)

SPIEGEL.

**Ch. Richet fils**, *Physiologie der von ihren zentralen Verbindungen mit Nerven und Herz isolierten Gefäße*. Ausführlichere u. teilweise erweiterte Wiedergabe einer früheren Veröffentlichung (vgl. C. r. soc. de biologie 89. 890; C. 1924. I. 685). Variierung der Durchströmungstemp. ergab Zunahme der Durchströmungsmenge bei steigender, Abnahme bei sinkender Temp. Bei Hunden stimmt die Größe dieser Schwankungen mit der nach der Viscositätsänderung der Fl. zu erwartenden im allgemeinen überein, bei Kaninchen sind sie aber größer. Auch reagiert entgegen dem, was nach jenem physikal. Einfluß zu erwarten wäre, die Durchflußmenge um 40° herum stärker als um 20°. — *Digitalis* wirkt erst in sehr hoher Konz. (1% der Durchströmungsfli.) vasokonstriktor., *Trinitrin* auch dabei nicht. (Journ. de physiologie et de pathol. gén. 22. 303—11; Ber. ges. Physiol. 28. 117—18. 1924. Ref. LEHMANN.)

SPIEGEL.

**Luigi Villa**, *Bestimmungen des Stickstoffs im Blute und in der Ausscheidung bei Diabetikern während der Insulinbehandlung*. Unterss. an 2 Fällen, wo nach je 50 Insulineinheiten Hyperglykämie u. Glykosurie zurückgegangen waren, zeigten im Blute auch Verminderung des Refraktionswertes u. N-Gehaltes, auch des Nicht-eiweiß- u. Harnstoff-N. Im Harn (nur in 1 Falle untersucht) hatte die Harnstoffausscheidung gleichfalls abgenommen. (Problemi d. nutrizione 1. 101—5. Pavia, Univ.; Ber. ges. Physiol. 28. 105. 1924. Ref. LAQUER.)

SPIEGEL.

**Susumu Maki**, *Beiträge zur Pharmakologie des Tuberkulins. Versuche am Meerschweinchen*. Unterss. mit Alt-Tuberkulin, albumosefreiem Tuberkulin, zerriebenen Tuberkelbazillen u. Extrakten aus tuberkulösen Organen ließen keinen Unterschied der Wrkg. auf den Darm gesunder oder tuberkulös erkrankter Meerschweinchen erkennen. Sie erregten meist die glatte Darmmuskulatur, nur das albumosefreie Präparat lähmte sie. (Dieses bewirkte am isolierten Froschherzen in hoher Konz. diastol. Stillstand, der durch Atropin u. Strophanthin nicht behoben werden konnte.) — Die Empfindlichkeit des Darmes gegen *Adrenalin* scheint beim tuberkulösen Tier etwas herabgesetzt zu sein. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 44. 143—57. 1924. Würzburg, Univ.)

SPIEGEL.

**E. Watson-Williams**, *Psicain, ein künstliches Cocain*. Bei Anwendung in der Nase fand Vf. Psicain etwa ebenso wirksam wie natürliches Cocain, wobei auch gleiche „Schrumpfung“ eintritt. Wahrscheinlich werden Nebenwrkkg. wie Erregung, Schwäche usw. durch Psicain nicht so leicht hervorgerufen, so daß es bei empfindlichen Personen von Nutzen sein kann. (Brit. Medical Journal 1925. I. 11. Bristol Royal Infirmary.)

SPIEGEL.

**A. J. Copeland**, *Psicain, ein neues Lokalanästheticum*. An der Hornhaut fand Vf. Psicain 16mal schwächer anästhesierend als Cocain; auf die Herzfasern des Vagus u. die sensor. Fasern des vorderen Cruralnervs wirkte es im Vergleich zu Cocain u. Tutocain sehr schwach (*Novocain* wirkt auf die letzten ebenso stark lähmend wie Cocain, auf die ersten aber selbst in doppelter Konz. gar nicht). Bei Kaninchen wirkt Psicain subkutan mehr tox. als Cocain, intravenös etwa ebenso, bei Meerschweinchen u. Mäusen schwächer. Die Symptome der Wrkg. sind im Charakter, aber nicht im Grade gleich denen des Cocains. Die erregende Wrkg.

des Psicains ist stärker, die Reizwrkg. geringer, Wrkg. auf Gefäße relativ gering. Im ganzen kommt Vf. zu einer Ablehnung des Psicains. (Brit. Medical Journal 1925. I. 9—11.) SPIEGEL.

**A. Le Comte**, *Ist Campher ein Reizmittel für das Herz?* Campher ist als äth. Öl ein Spasmodicum u. wirkt daher lähmend auf glatte Muskeln. Seine Anwendung ist daher angezeigt bei Überreizungen des Herzens, nicht bei Lähmungserscheinungen u. Verblutungen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 68. II. 3248—50. 1924. Hilversum.) GROSZFELD.

**Wilhelm Heupke**, *Über die Einwirkung von Arzneimitteln auf die Hirngefäße des Menschen.* Bei 2 Hirnverletzten wurden folgende Wrkgg. verschiedener Medikamente beobachtet: *Amylnitrit* u. *Nitroglycerin* steigerten stark die Blutfüllung des Gehirns. *Coffein* verengte die Hirngefäße nach kurzer Erweiterung. *Campher*, *Strychnin*, *Pyramidon* u. *Luminal* waren in therapeut. Gaben ohne Einfluß auf diese Gefäße, A. teils unwirksam, teils dauernde Schwankungen des Bluthirnvolumens bedingend. *Adrenalin* verminderte die Blutfüllung nicht oder sehr wenig. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 44. 198—214. 1924. Frankfurt a. M., Univ.) SPIEGEL.

**Otto Kauders**, *Über die Wirkung kleiner Chinindosen auf die therapeutische Impf-Malaria.* 0,1—0,3 g Chinin sind meist genügend, um die Fieberanfalle bei Impfmalaria vorübergehend abzuschwächen oder ganz zu beseitigen u. sie nach einer gewissen Pause wieder zu provozieren. Dabei zeigten sich 3 verschiedene Stufen der Chininempfindlichkeit, damit auch verschiedene Reaktionsarten der Fälle. Bei einer Reihe, die auf die kleine Dosis mit Aufhören des Fiebers bei positivem Parasitenbefunde reagierten, dürfte es sich um Immunisationsvorgänge handeln. In einigen Fällen dieser Gruppe ließen sich eigentümlich degenerierte Parasitenformen nachweisen, den Chininformen ähnelnd, aber davon durch absol. Chromatinfmangel unterschieden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 44. 69—82. 1924. Wien, Univ.) SPIEGEL.

**H. J. van Giffen**, *Vergiftung mit dem Milchsaft von Euphorbia tirucalli L.* Anlässlich eines Vergiftungsfalles wurden die Eigenschaften dieses auf Schleimhäute sehr heftig wirkenden Milchsaftes, wie folgt, näher ermittelt: Mkr. knochenförmige Stärkekörnchen, Milchsaftgefäße, in polarisiertem Licht aufleuchtend, vereinzelt Ringtracheiden vorhanden. Aus PAe. nadelförmige Krystalle F. ca. 66 bis 74°, unscharf. 5 ccm der Lsg. + 5 ccm etwas HNO<sub>3</sub>-haltige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 Tropfen/20 ccm) liefern roten Ring. Rückstand mit wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> befeuchtet, liefert Orangefärbung. Physiolog. Verss. mit alkoh. Auszuge: Eine Spur auf der Zunge bewirkt anhaltendes Brennen u. Flimmern. Eine Spur in W. (10 mg Extrakt/Liter) lähmt u. tötet Goldfische, bewirkt in Kaninchenauge heftige Entzündung. (Pharm. Tijdschrift voor Nederlandsche Indie 1. 376—87. 1924.) GROSZFELD.

**G. Buglia** und **G. Barbieri**, *Warum das Aalgift nach Einführung durch den Magen nicht giftig ist.* (Vgl. BUGLIA, Arch. ital. de biol. 72. 81; C. 1924. II. 1009.) Behandelt man die wss. Auszüge mit Quarz verriebener junger Aale mit HCl, so wird die Giftwrkg. vermindert; bei 0,1—0,3% HCl ist sie (für Frosche) völlig verschwunden, bei höherer Konz. tritt sie wieder auf. NaOH führt ebenfalls zu Entgiftung, am besten bei 0,3%. An Hunden zeigt sich die Entgiftung durch HCl zwar auch, aber nicht vollkommen. Das Ausbleiben von Vergiftungen bei Verwendung von Aalen zur Ernährung erklärt sich durch Zerstörung des Giftes durch den sauren Magensaft u. den alkal. Darminhalt. (Arch. ital. de biol. 72. 116—26. 1923. Pisa, Univ.; Ber. ges. Physiol. 28. 160. 1924. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

**Giorgio Ferri**, *Untersuchungen über den Schlangenbiß und die Vergiftung durch Schlangen.* Feststellungen über die Art, wie der Biß von *Vipera ammodytes* erfolgt. In Bestätigung älterer Verss. von M. u. C. PHISALIX wurde festgestellt, daß subcutane Einspritzung von wss. Extrakt des *Wiesenchampignons* Meerschweinchen gegen



Viperngift immunisiert. Die Immunität ist nach 2 Tagen vollständig. Das reife, sporentragende Gewebe des Champignons ist giftig, sein wss. Auszug wirkt bei subcutaner Injektion unter Umständen tödlich. (Boll. dell'Ist. sieroterap. Milanese 3. 191—95. Pavia, Univ.; Ber. ges. Physiol. 28. 159. 1924. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**D. H. Wester**, *Angreifbarkeit (Brauchbarkeit) einiger Metalle, von Emaille und Porzellan durch Bereitung einzelner pharmazeutischer Präparate usw.* Verss. über die Einw. von Extrakten aus Cortex Cascara, Aloe, Pulpa Tamarindorum cruda, Fructus Myrtilli sowie von 0,186-n.  $H_2SO_4$  u. 0,9-n. NaOH auf Platten aus Neusilber, Tombak, Nirostahl, Rotkupfer, Messing, Phosphorbronze, Emaille, Zinn u. Porzellan lassen das letzte, wenn von guter Qualität, als vorzüglichstes Material zur Herst. pharmaceut. Präparate erscheinen. Von Metallen u. Legierungen kann eigentlich nur Nirostahl als allgemein verwendbar in Betracht kommen. (Pharm. Weekblad 62. 26—28. Arch. der Pharm. 262. 575—77.) SPIEGEL.

**H. Golaz** und **K. Siegfried**, *Über die Extraktion der therapeutischen pflanzlichen Substanzen.* Das Problem der Extraktion dieser Substanzen erfordert die Kenntnis der chem. u. biolog. Zus. der frischen Vegetabilien u. der getrockneten Drogen, welche zur Extraktion verwendet werden sollen. Zu berücksichtigen sind die Einw. der Oxydasen u. Peroxydasen, die Abscheidung der Ballaststoffe u. dgl. Vf. schildert die zweckmäßige Extraktion der frischen Vegetabilien, der getrockneten Drogen im allgemeinen, sowie im besonderen die Extraktion der zuckerhaltigen Drogen, der Glycyrrhiza glabra, die der aromat. Stoffe, Glucoside, glucosid. Tannoide, Alkaloide enthaltenden Drogen, wie Opium, der Atropindrogen, Chinindrogen u. des Mutterkorns. (Schweiz. Apoth.-Ztg. Sonderbeilage Dezember 1924. 16—22.) DI.

**K. Siegfried**, *Grundlagen zur Extraktbereitung.* Bei der Extraktion sollen die wirksamen Stoffe ausgezogen werden, die aber beim Trocknen u. Extrahieren vielfach verändert werden, z. B. bei Cola bezw. bei Digitalis. Es bedarf daher bei manchen Punkten einer intensiven Aufklärungsarbeit, auch über die Stabilisation der Drogen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. Sonderbeilage Dezember 1924. 22—28.) DIETZE.

**G. Arends**, *Konzentrierte Decocta und Infusa.* Abkochungen u. Aufgüsse sind stets frisch zu bereiten. Diese uneingeschränkte Verwerfung von konz. Aufgüssen, wie sie in Deutschland zurzeit noch geübt wird, ist nicht überall gebräuchlich. Für bestimmte Fälle könnte neben dem Infusum eine *Tinctura Ipecacuanhae aquosa* eingeführt werden. Vorschrift wird gegeben. (Pharm. Ztg. 70. 29.) DIETZE.

**P. Casparis**, *Über das Ammoresinol.* Der mit verd. NaOH aus Ammoniacumharz herausgelöste Anteil (58%) wurde acetyliert; ein gut krystallisierendes Monoacetylammoresinol wurde in farblosen Prismen erhalten u. daraus durch vorsichtiges Verseifen das ursprünglich im Harz vorliegende Ammoresinol in farblosen, sechs-eckigen Blättchen vom F. 110°, Zus.  $C_{18}H_{24}O_3$ . Acetylderiv. F. 102,5°, Benzoylderiv. F. 75°. Ammoresinol hat phenol. HO-Gruppe u. stark sauren Charakter; Funktion der 2 anderen O-Atome noch unbestimmt. Gibt keine cholesterinähnlichen Rkk. Mit MILLONs Reagens beim Erwärmen schmutzigrot. Aus alkal. Lsgg. durch  $CO_2$  gefällt. Fehlingsche Lsg. wird nicht reduziert. Löst sich in Chlorkalklg. mit orangeroter Farbe auf, bedingt die Pluggesche Chlorkalkrk. der Droge; die rote Färbung wird bald hellgelb, Fl. trübt sich. Mit  $NH_3$  krystallin. Verb., die mit W. hydrolyt. gespalten wird. Ag-Verb. leicht zersetzlich. Opt.-inakt. Mit Luft, Licht u. Wärme wird es gelb u. verharzt. Aus Lösungsm., außer Bzl., scheidet es sich beim Umkrystallisieren als klebriger, gelber Lack aus. Ammoresinol ist kein Salicylsäureester, läßt sich mit Lubanolbenzoat in Parallele setzen; beide sind Proto-

retine (nach TSCHIRCH). (Schweiz. Apoth.-Ztg. Sonderbeilage Dezember 1924. 33—34.) DIETZE.

**E. Wilczek**, *Bemerkung über zwei neue alkanninhaltige Pflanzen*. Die Wurzeln von in Tunis gesammeltem *Echium humile* Desf. sind in frischem Zustande farblos; beim Trocknen färbten sie sich rot. Ein chem. u. spektr. Vergleich der alkoh. Tinkturen von *Echium humile* u. *Alkana* ergab Identität der Farbstoffe. Auch die trockenen Wurzeln von *Echium longifolium* Lam. u. anderen verwandten Arten aus Marokko enthalten Alkannin, dieses ist weder bei *Alkana*, noch bei *Echium* präformiert. (Schweiz. Apoth.-Ztg. Sonderbeilage Dez. 1924. 14. Lausanne.) DIETZE.

**L. Winkler**, *Die Signaturlehre und deren Arzneimittel*. Signaturlehre ist die früher übliche Heilmittellehre von der arzneilichen Verwendung von Drogen nach ihrer „Signatur“. PARACELSDUS gab die Parole aus, daß die Naturprodd. eigens zum Zwecke der Erkenntnis ihrer Wrkg. bezeichnet oder „signiert“ seien, z. B. Milzkraut wegen der Blattform für Milzleiden, Leberkraut für Leberleiden usw. In gewisser Beziehung zu dieser Lehre steht die heutige Homöopathie u. auch die moderne Organtherapie. Durch zahlreiche Beispiele wird die Signaturlehre erläutert. (Arch. der Pharm. 262. 520—27. 1924.) DIETZE.

**Willi Wobbe**, *Spezialitäten und Geheimmittel*. *Albusol* (WOLFG. SCHMIDT, Serumwerk A.-G., München IX), indifferentes Eiweißpräparat zur unspezif. Proteinkörpertherapie, soll die „Abwehrbereitschaft des Körpers“ erhöhen. (Arch. der Pharm. 262. 534—43. 1924.) DIETZE.

**H. Mentzel**, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften*. *Lorocopräparate* (LOUIS RITZ & Co., Hamburg 8), *Lorococrema*, amerikan. Vaseline Wilburine, Lanolin u. Al-Lactat; *L.-Katarrh-Remedy*, Menthol; *L.-Rheumasalbe*, Salicylsäure; *L.-Rheumaseife*, S u. HCOOH; *L.-Hämorrhoidalsalbe*, Perubalsam; *L.-Peruschwefelpomade*, S u. Balsam peruv. — *Stenergine* (A. BEAUGONNIN, Paris), nucleinsaures Mn. — *Stratol* (Ap. SCHUHS, Köln), homöopath. Komplexmittel, bei Kropf. — *Tonarsan* (Pharmazcutika A.-G., Wien-Graz), Monomethyldinatriumarsenat in Ampullen. — *Urifluine* (A. BEAUGONNIN, Paris), bernsteinsaures Li, bei Arthritis, per os 0,05—0,06 g, per injection 0,02 g. — *Alcesta*, Tabletten mit Alkaloiden von 0,6 g Rad. Ipecac. in hydrat. Al-Silicat. — *Decholin* (J. D. RIEDEL, Berlin-Britz), dehydrocholsaures Na, bei Erkrankungen der Leber- u. Gallenwege, in 5- oder 20%ig. Lsg. intravenös. — *Gute-Fee* (WIELÄND-Apotheke, Charlottenburg), Fluidextrakt von *Cochlearia offic.*, *Betula alba*, *Hamamelis virg.*, Gelsem. semperviv. u. Sulfur. Dil. D. 10, bei Gicht u. Ischias. — *Plumhoff-Rheuma* (FRITZ W. PLUMHOFF, Berlin W. 62), 10% Salicylsäure u. überfettete Kaliseife. — *Proktosalsuppositorien* (HENRY COHRS, Hannover), gegen Hämorrhoiden. (Pharm. Zentralhalle 65. 733—35. 1924. 66. 8—9.) DIETZE.

—, *Spezialitäten und Geheimmittel*. *Asbisan* (Stella-Labor., Hamburg 5), bisher Bismarsan. — *Besana*, Na-Glycerophosphat u. NaHCO<sub>3</sub>, Ol. Menth. ap. u. „Autospor.“ — *Neopanchinal* (Dr. K. SCHMITZ, Breslau), dickfl. Chinaextrakt. — *Nymphosansirup* (Nymphosan-A.-G., München), „Emulsion“ des Zimtsäurebenzyläthers mit Maltose, Fe, NaBr u. Na-Benzozat, gegen Tuberkulose, Asthma usw. — *Partagon* (SANDOZ, Basel), Urethralstäbchen mit AgCl, NaCl u. AgNO<sub>3</sub>. — *Pansana* (Ges. f. biochem. Erzeugn., München O. 27), Proteinkörperpräparat mit Fe, P u. Milcheiweiß, Roborans. — *Quimbo* (TROMMSDORFF, Aachen), Waschsalbe. — *Tussiva-Hustensaft* u. *Tussiva-Hustenbonbons* (EDUARD PALM, München 23), enthalten K-Sulfogujacolat. — *Verit* (Pharm. Labor. Verit, Halle a. S.), Zahnschmerzmittel aus ZnO, A., Thymol, Oleum Cinnam., Caryophyll., Menth. pip. usw. — *Weh-vergeh* (Apoth. H. KONRAD, Mügeln b. Leipzig), poröses Kautschukpflaster mit Camphor, Rosmarin-, Thymianöl, Extr. Lauri eps., Salicylsäure, Phenol u. Chlorophyll. (Apoth.-Ztg. 40. 21—22.) DIETZE.



**The Kansas Blackleg Serum Company, Inc.,** Denver, Colorado, *übert. von:* Oliver M. Franklin, Amarillo, Texas, V. St. A., *Herstellung eines Impfstoffes gegen die Klauenseuche der Schafe.* Man züchtet den Erreger der Krankheit in einem geeigneten Kulturmedium unter aeroben Bedingungen, behandelt die Kultur mit einem Desinfektionsmittel, ohne die Antigene zu zerstören, u. dekantiert entweder einen Teil der überstehenden Fl. ab oder schleudert die abgetöteten Bakterienleiber aus u. trocknet sie. — Zur Herst. des Kulturmediums wird gemahlene Schweineleber mit W. extrahiert, hierauf gekocht u. der Saft aus dem Brei ausgepreßt. Zu der Bouillon wird die übliche Menge an Pepton u. Nährsalzen gegeben, alsdann ein geschlossenes, Stärke u.  $\text{CaCO}_3$  enthaltendes Musselinsäckchen hingehängt u. das Kulturmedium wie üblich sterilisiert. Das Einbringen der Stärke u. des  $\text{CaCO}_3$  in dem verschlossenen Säckchen erfolgt zwecks Verhinderung des Mischens dieser Stoffe mit der Nährfl. u. zwecks späteren leichten Abtrennens von der gewonnenen Bakterienkultur. Stärke u.  $\text{CaCO}_3$  beschleunigen das Wachstum der Bakterien, das letztere dient auch dazu, die  $\text{pH}$  der Fl. nahezu neutral zu erhalten. Dieses Kulturmedium wird alsdann mit erkrankten Schafen frisch entnommen, gereinigten unverdünnten, virulenten oder pathogenen Bakterien geimpft. Die Züchtung des Erregers der Klauenseuche „Clostridium chauvei“, eines anaeroben, sehr widerstandsfähige Sporen bildenden Bakteriums, erfolgt in dem beschriebenen Kulturmedium unter aeroben Bedingungen. Ist eine genügende Vermehrung der Bakterienkolonie erfolgt, so wird die Fl. zwecks Entfernung größerer Teilchen durch Baumwolle oder ein Drahtnetz geseiht, mit  $\frac{1}{2}\%$  des Gesamtvolumens an 37 bis  $40\%$  ig.  $\text{CH}_2\text{O}$  versetzt u. 3—7 Tage auf einem Wasserbad bei ca.  $45^\circ$  gehalten. Die vegetativen u. Sporenformen der Bakterien werden so abgetötet, nicht jedoch die Antigene, die ihre volle Immunitätswirkung beim Impfen der Tiere mit der Vaccine beibehalten. Man gießt schließlich nach Absitzenlassen der Bakterienleiber, die darüberstehende Fl. bis auf  $\frac{1}{10}$  des ursprünglichen Volumens ab u. trocknet sie. Das so erhaltene trockne Pulver kann entweder in einer geeigneten Fl. suspendiert unmittelbar injiziert oder zu Kügelchen geformt werden. (A. P. 1511557 vom 10/2. 1922, ausg. 14/10. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Kalle & Co., Aktiengesellschaft,** Biebrich a. Rh., *Herstellung eines Nährbodens für Influenzabacillen und zur Herstellung von Impfstoffen aus diesen,* 1. dad. gek., daß Pneumokokken- u. Streptokokkenkulturen durch Erwärmen auf etwa  $50^\circ$  abgetötet werden, worauf die so erhaltenen Kulturen, mit Venenblut versetzt zu Nährböden verarbeitet werden. — 2. dad. gek., daß man auf diesen Nährböden gezüchtete Influenzabacillen mit  $\text{NaCl}$ -Lsg. aufschwemmt u. mit schwach sauer wirkenden Stoffen so lange behandelt, bis nur ein Teil der Influenzabacillen aufgeschlossen wird, worauf man den Impfstoff auf die gewünschte Verdünnung einstellt. — Z. B. werden Strepto- u. Pneumokokken aus Grippeputum oder Grippeempyemfl. nach dem in der Bakteriologie üblichen Plattenverf. in Reinkultur gezüchtet u. auf ihre Virulenz an weißen Mäusen durchgeprüft. Bei einem Titer von 1:10000 wird auf Bouillon weiter gezüchtet. Aus den Bouillonreinkulturen werden die Bakterien abzentrifugiert u. bei  $35^\circ$  mit physiolog.  $\text{NaCl}$ -Lsg. ausgeschüttelt. Nach 1std. Erwärmen der M. auf  $56^\circ$  wird mit Kaninchenblutagar (9 Teile auf 1 Teil Schüttelmasse) vermischt. Auf diesem Nährboden werden die Influenzabacillen wie üblich gezüchtet, nach gutem Wachstum mit ca.  $\frac{1}{2}$ — $1\%$  ig. Milchsäure- $\text{NaCl}$ -Lsg. von den festen Nährböden abgeschüttelt u. bis zum vollständigen Aufschluß digeriert. Diesem Prod. wird etwa die gleiche Menge nur mit  $\text{NaCl}$ -Lsg. abgeschüttelter Influenzabacillen hinzugesetzt. Die gemischten Aufschwemmungen werden auf Grund des Diaphanieverf. nach einem Standardtyp eingestellt. Die so gewonnenen Impfstoffe haben unverkennbare spezif. Heilwirkung bei Grippe u. Grippepneumonie. (Oe. P. 96830 vom 27/9. 1922, ausg. 10/5. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Rudolf Reitler**, Wien, *Herstellung einer neuartigen Vaccine*, 1. dad. gek., daß man eine Kultur der fluoreszierenden Art von *Bacterium proteus*, die aus gonorrhöisch erkrankten Organen isolierbar ist, für sich allein oder im Gemenge mit einer Bakterienkultur eines spezif. Erregers in üblicher Weise zu einer Vaccine verarbeitet. — 2. dad. gek., daß man eine Vaccine aus der fluoreszierenden Art von *Bacterium proteus*, die aus gonorrhöisch erkrankten Organen abscheidbar ist, mit einer Vaccine eines spezif. Erregers vermischt. — Man stellt z. B. eine Aufschwemmung von einem Gehalt von 20 Millionen Gonokokken u. 40 Millionen *Bacterium proteus* pro cem in 0,5%ig. Phenollsg. her, indem man Gonokokken- bzw. Proteuskulturen auf festen Nährböden mit der Phenollsg. abspült. Dann wird die Gonokokkenaufschwemmung auf 40, die Proteusaufschwemmung auf 80 Millionen Keime pro cem mit Phenollsg. verd. Diese beiden Aufschwemmungen werden miteinander zu gleichen Teilen vermischt u. in Ampullen gefüllt, die nach Verschuß an drei aufeinanderfolgenden Tagen je 1 Stde. lang auf 60° erwärmt werden. Der zur Verwendung kommende, sich in einer fluoreszierenden Abart des *Bacterium proteus* zuweilen als Begleiter von gonorrhöischen Urethriden u. Cystiden in der Harnröhre u. im Harn findende Bakterienstamm ist wie folgt gek., 1. morpholog. bewegliche, in ihrer Größe sehr schwankende Stäbchen von ca. 2  $\mu$  Länge, Gram negativ, peritr. Begeißlung; 2. kulturell auf allen üblichen Nährböden leicht wachsend, starke B. eines *Bacterium fluorescens*, Kolonien rund, leicht gebuchtet, Gelatine wenig verflüssigend; *Drygalski*-Agar bleibt unverändert (keine B. von Säuren), Sporen fehlen. Zur Herst. der Aufschwemmung werden Reinkulturen des Bakteriums auf Agar mit physiolog. NaCl-Lösg. abgespült u. nach Abtötung entweder allein bei Infektionen mit nicht kultivierbaren Erregern oder in Mischung mit Vaccinen kultivierbarer Mikroorganismen verwendet, u. zwar in Form von intramuskulären oder intravenösen Injektionen. (Oe. P. 93946 vom 6/12. 1921, ausg. 10/8. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

**Franz Ressel**, Wien, *Herstellung eines Präparates zum provisorischen Füllen der Wurzelkanäle und Kronendefekte*, dad. gek., daß ZnO, ZnSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Mastix, Glycerin, Sandarak, Vaseline, Ceresin u. Bienenwachs unter Anwendung von Hitze zu einer leicht knetbaren M. verarbeitet werden. — Man schm. die Bestandteile bei ca. 70° zusammen u. setzt nach Bedarf die bei der Zahnbehandlung üblichen Desinfektionsmittel zu. Die keine Guttapercha enthaltende M. kann bereits bei 37° gebrauchsfertig gemacht werden u. übt keine Reizwrkg. aus. (Oe. P. 96963 vom 10/1. 1923, ausg. 26/5. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Alexander Kesküla**, Zürich, Schweiz, *Schönheitsmittel*, das auch hautpflegende, hygien., d. h. äußerlich erfrischende u. desinfizierende Eigenschaften hat, gek. durch eine gesätt. Lsg. von H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> in A. — Zum Gebrauch wird das Mittel, dem auch Glycerin oder ein Riechstoff, wie Benzoeharz, zugesetzt sein können, mit Watte auf das Gesicht aufgetragen u. hinterläßt nach dem Trocknen einen matten, unauffälligen, weißen Schimmer auf der Haut. (Schwz. P. 102863 vom 5/8. 1922, ausg. 2/1. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

## G. Analyse. Laboratorium.

**O. Wittstock**, *Ein praktischer Gasentwickler*. Der App. (Abbildung im Original) eignet sich besonders zur Entw. von HCl. Er besteht aus einem Entwicklungsgefäß, auf dem sich ein Aufsatz in Form einer Woulffschen Flasche befindet, der am Boden 2 verschieden lange Röhren hat. Die kürzere ist durch einen Glasstift verschließbar. Das entwickelte Gas streicht durch die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Aufsatz u. wird so getrocknet. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 14—15. Godesberg.) JUNG.

**Marie Anna Schirmann**, *Über die Erzeugung, Erhaltung und Messung höchster Vakua*. (Die Extremvakuumpumpe, das Adsorptionsmanometer). Vf. beschreibt (ohne



nähere Einzelheiten anzugeben) die Möglichkeit, eine Pumpe mit einer Sauggeschwindigkeit bis 30 l/sec zu konstruieren, welche bei Verwendung von Absorptionsmitteln ein Extremvakuum von  $10^{-12}$ — $10^{-15}$  mm erreichen soll. Mittels elektrodenloser Entladung werden diese Extremvakua aufrecht erhalten u. mittels Absorptionsmanometer gemessen. (Physikal. Ztschr. 25. 631—35. 1924. Wien, Univ.) BECKER.

**E. Stern**, *Schnellviscosimeter*. Antwort an KLEVER (S. 411). (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 945. Charlottenburg. 1924.) JUNG.

**J. C. Mc Lennan** und **G. M. Shrum**, *Eine neue Art von Metallvakuumflaschen*. (Vgl. Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. Sekt. III. 31; C. 1922. III. 474.) Vff. geben eine Beschreibung u. Abbildung eines Metallvakuumgefäßes (Nickelsilber) zur Verflüssigung von  $H_2$ . Der Absorptionsbehälter ist so eingebaut, daß 30 g Holzkohle darin der tiefsten Temp. unterworfen werden können. Besondere Beachtung verdient der ähnlich wie ein kleiner Blasebalg konstruierte Expansionsraum. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18. Sekt. III. 151—53. 1924. Toronto, Univ.) JOS.

**Rudolf Auerbach**, *Beiträge zur Meßmethodik und zur Theorie, der Diffusionsmessung gefärbter Stoffe*. Die Diffusion in verd. Gelatinelsgg. verläuft symbat mit der ungehinderten Diffusion. Für Teilchen, die über eine bestimmte Größe hinausgehen, wirkt eine Gelatinegallerte als Ultrafilter. Verss. über Diffusion durch verd. Gelatine sind deshalb zur Charakterisierung von Systemen, die an der Grenze von kristalloider u. kolloider Zerteilung stehen, sehr geeignet. Das Fortschreiten der Diffusion kann nach einer vom Verf. angegebenen Methode colorimetr. einfach u. genau verfolgt werden. Die Abhängigkeit der Diffusion von der absol. Teilchengröße wird auf Grund des Einsteinschen Gesetzes berechnet u. führt zur Aufstellung einer Standardkurve für die Dispersoidanalyse von Farbstoffen. (Kolloid-Ztschr. 35. 202—15. 1924. Leipzig, Univ.) THIESSEN.

**P. A. Thiessen**, *Leitfähigkeitsmessungen mit Wechselstrom unter Anwendung eines empfindlichen Gleichstromnullinstrumentes*. Wechselstrom beliebig zu wählender Frequenz wird in die Meßbrückenschaltung gesandt. An der Stelle, an der bei der üblichen Schaltung das Telephon (Nullinstrument) hängt, wird der Wechselstrom durch einen von Eigenschwingungen freien Elektronenröhren-Verstärker verstärkt. Der verstärkte Wechselstrom wird durch eine Elektronenröhre gleichgerichtet (Gittergleichrichtung) u. mittels eines empfindlichen Drehspuleninstrumentes gemessen. Durch die objektive Ablesbarkeit der Galvanometerausschläge kann die Nullstellung der Meßbrücke sehr genau ermittelt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 473—74. 1924. Göttingen, Univ.) THIESSEN.

**J. Percy Baumberger**, *Drei Hinweise bezüglich der Wasserstoffelektrodeentechnik*. An Stelle von Pt-Folie kann dünner, spiralgig gewundener, glatt gehämmerter Pt-Draht treten. Als Verb. werden mit KCl gesätt. Agarröhren empfohlen. Schließlich wird eine einfache Schüttelanordnung beschrieben. (Journ. of laborat. and clin. med. 9. 720—22. STANFORD Univ.; Ber. ges. Physiol. 28. 322. 1924. Ref. GYEMANT.) SPIEGEL.

**A. Friederich**, *Das Interferometer und seine Verbindungsmöglichkeiten*. (Druckfehler im Original: *Verwendungsmöglichkeiten*.) Vortrag. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 64. 540—41. 1924.) JUNG.

**Willi Claus**, *Über elektrometrische Analysen*. In Anlehnung an KOLTHOFF werden die elektrometr. Analysenverff. eingeteilt in: 1. einfache Leitfähigkeitsmessungen, 2. konduktometr. oder Leitfähigkeits-Titrationen, 3. potentiometr. oder Potential-Titrationen. Ihre theoret. Unterlagen werden nacheinander besprochen, an Hand einzelner Beispiele wird das Wesentlichste dieser Verff. erörtert u. gezeigt, daß es heute schon möglich ist, mit analyt.-gravimetr. bisher schwer faßbaren Ionen in leichter Art fertig zu werden u. die Best. mehrerer Stoffe nebeneinander

in einer Lsg. ohne große analyt. Operationen unter größter Zeitersparnis mit Genauigkeit vorzunehmen. (Gießbereitg. 22. 7—12.) NEUFELD.

**W. Jaeger und H. von Steinwehr**, *Über die Festsetzung der Verbrennungswärme von Normalsubstanzen*. (Vgl. ROTH, Naturwissenschaften 12. 622; C. 1924. II. 1831.) Es wird nur die *Verbrennungswärme von Benzoesäure* behandelt P. T. R. I. FISCHER-WREDE 1909—1911 u. DICKINSON; 26470 u. 26436 Joule pro g, auf das Vakuum reduziert, DICKINSONS Zahl mit dem elektr. Wärmeäquivalent der Vff. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 25; C. 1919. I. 801) aus dem Wert in cal.<sub>90</sub> berechnet. Die Abweichung der beiden Zahlen vom Mittel übersteigt nicht die Genauigkeitsgrenze der Einzelwerte. Der von den Vff. berechnete Mittelwert weicht über 1/2 Promille von dem durch die „internationale“ Kommission angenommenen Dickinsonschen Wert ab. Die Kritiken, welche die Zahlen von FISCHER-WREDE u. die Eichung der Reichsanstalt erfahren haben, werden zusammengestellt. Wenn Differenzen bestehen, dürfen diese nicht ohne weiteres auf die Eichung geschoben werden. Das Bureau of Standards u. die Physikal.-Techn. Reichsanstalt müssen, um eine Entscheidung herbeizuführen, die Messungen unter Benutzung derselben Substanz wiederholen. Der von der „internationalen“ Kommission geäußerte Wunsch, daß das Verhältnis zwischen Joules u. cal. genau bestimmt wird, ist bereits durch die Messungen der Vff. erfüllt. (Ztschr. f. physik. Ch. 114. 59—64. 1924. Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt.) W. A. ROTH.

**W. A. Roth und R. Lassé**, *Mikroverbrennungsbombe und Mikrocalorimeter*. II. Anhang: *Abnorme Verbrennungen*. (I. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 30. 417; C. 1924. II. 2189.) Statt des Mikrobeckmann wird ein gutes, wenn auch langsamer ansprechendes gewöhnliches Modell benutzt. Eine bequeme Methode, die *Abkühlungsgeschwindigkeit* eines calorimetr. *Thermometers* zu bestimmen, wird angegeben. Geeicht wird das Calorimeter mit Benzoesäure (6324,5 cal pro g), verbrannt werden Paraffin. liq. u. reinste Salicylsäure. Die Unsicherheit der Resultate ist halb so groß wie beim Arbeiten mit dem Mikrobeckmann u. kaum größer als bei einer Makrobombe (bei 3—5 Verss. mittlere Abweichung vom Mittel 0,5 Promille; rechnerische Unsicherheit des Resultates 0,3 Promille), *Verbrennungswärme* der *Salicylsäure* 5241,5 cal. pro g, in Luft gewogen, wie bei VERKADE u. COOPS jr. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 561; C. 1924. II. 1244), wo Salicylsäure als zweite Eichsubstanz vorgeschlagen wird. — Eine unvollständige Verbrennung durch Sublimation konnte trotz des kleinen Wegs für die Flamme nicht nachgewiesen werden. W. A. ROTH hatte unvollständige Verbrennung in der Makrobombe stets bei *Benzoylsuperoxyd* beobachtet (Explosion u. Rußbildung); wahrscheinlichste *Verbrennungswärme* 6417 cal. pro g. Daraus werden weitere thermochem. Daten berechnet. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 607—9. 1924. Braunschweig, Techn. Hochsch.) W. A. ROTH.

—, *Ein neuer CO<sub>2</sub>-Indicator für das Kesselhaus*. Der „Apex“ Indicator beruht darauf, daß die durch Absorption der CO<sub>2</sub> hervorgerufene Druckverminderung in einem Röhrenmanometer, dessen Skala nach Gehalt CO<sub>2</sub> geeicht ist, sichtbar gemacht wird. (Engin. Mining. Journ. Press. 118. 1035.) JUNG.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**E. Rupp**, *Zur Gehaltsbestimmung von Hydrosulfitpräparaten*. Vff. empfiehlt als Titersalz anstelle von K<sub>2</sub>FeCy<sub>6</sub> Eisenalaun, als Endanzeiger durch etwas Rhodanamon erzeugtes Ferrirhodanid, das nach Red. des Fe<sup>+++</sup> verschwindet. Die Werte mit ausgekochter Lsg. liegen um 0,3% höher als mit unausgekochter. Erstere stimmen mit denen nach ORLOFF (vgl. Lunge-Berl 3. 884) überein. Zur Vermeidung des hohen Verbrauchs an KJ nach diesem Verf. reduziert Verf. HgCN



mit Hydrosulfit, filtriert Hg ab, löst in  $\text{HNO}_3$  u. titriert mit Rhodanlsg. Eine Alkalisierung der  $\text{HgCN}$ -Lsg. ist nicht nötig. (Chem.-Ztg. 49. 42. Breslau.) JUNG.

—, *Entsilberte Kupferlösungen. Schnellbestimmungen des Jodgehaltes.* In den Filtraten von der Best. des Ag mit  $\text{ZnJ}_2$  wird der Überschuß an Reagens bestimmt durch Ausschütteln der von Fe befreiten Lsg. mit  $\text{CS}_2$ , nach dem Ansäuern u. unter Zusatz von konz.  $\text{HNO}_3$ . Man stellt zum Vergleich eine Lsg. von J in  $\text{CS}_2$  gleicher Farbtiefe aus einer Standard-KJ-Lsg. her. (Chem. Trade Journ. 76. 39.) JUNG.

L. Rosenthaler, *Zur Bestimmung des Eisens in Ferrum reductum.* Die Methode der Ph. Helv. IV. zur Best. des Fe im Ferr. reduct. ist unbrauchbar, ebenso wie die von SCHMIDT zum Nachweis von Hg in  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . — Vf. gibt ein Verf. an zur Ausführung der jodometr. Best. des Cu neben Fe. Man oxydiert die zu untersuchende, überschüssiges Cu enthaltende Fl. bei Vorhandensein von  $\text{Fe}^{++}$  mit Brom- oder Chlorwasser, entfernt den Überschuß durch Kochen, wobei man eine entstehende Trübung durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wegnimmt u. setzt  $\text{NH}_3$  im Überschuß hinzu. Bei Ggw. von  $\text{Fe}^{+++}$  fällt die vorherige Oxydation fort. Man füllt auf ein bestimmtes Vol. auf, filtriert u. verwendet einen Teil des Filtrats zur Titration. Dazu wird das Filtrat zunächst mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert u. dann mit  $\frac{1}{4}$  Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Nach dem Erkalten wird KJ zugesetzt u. die Titration in üblicher Weise zu Ende geführt. Ohne den Zusatz von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verläuft die Zers. des KJ zu langsam; offenbar ist in der Lsg. ein Cu-haltiger Komplex vorhanden, der durch die konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgespalten wird. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 62. 765—66. 1924. Bern.) DIETZE.

M. Mitschek, *Manganbestimmung in mit Kobalt hochlegierten Spezialstählen und Ferrolegierungen.* Das Chlorat-Verf., das bei niedrigen Mn-Gehalten versagt, liefert gute Resultate (Analysetabelle im Original), wenn man der kobalthaltigen Stahllsg. eine abgemessene Menge eingestellte  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. hinzufügt, so daß alles Mn als  $\text{MnO}_2$ -Hydrat ausfällt. (Chem.-Ztg. 49. 25—27. Ternitz a. d. Südbahn.) JU.

—, *Zinnanalyse.* Zur Analyse von Verunreinigungen, wie Cu, Pb, Ni, Zn, Fe in metall. Sn werden 10—50 g des Sn in einem  $\text{Br}_2$ -HBr-Gemisch gelöst, die Lsg. eingedampft, u. der Vorgang wiederholt. Sn, As, Sb werden auf diese Weise vollständig verflüchtigt, während im Rückstand die anderen Metalle nach bekannten Methoden bestimmt werden. Es wird an mehreren Analysenbeispielen gezeigt, daß eine Mitverflüchtigung von Fe mit dem Sn nicht zu befürchten ist u. daß Fe mittels jodometr. Titration quantitativ im Rückstand bestimmt werden kann. (Mitt. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde 42. 13—14. 1924.) BECKER.

### Organische Substanzen.

E. S. West, *Verhinderung der Hypochloritreaktion des Anilins durch Ammoniak.* Enthält das mit Hypochlorit zu prüfende Anilin geringe Menge  $\text{NH}_3$  oder Ammoniumsalze, so tritt statt der Violettfärbung zunächst Gelb- u. Braunfärbung u. schließlich B. eines braunen Nd. auf. Durch Zugabe von HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vor Zufügen des Hypochlorits wird Violettfärbung erzeugt; alkalisieren wirkt ähnlich, jedoch weniger gut. Nach Vertreiben von  $\text{NH}_3$  durch Durchleiten von Luft (bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen nach Zugabe von Alkali) tritt die Violettfärbung unverändert auf. Das Ausbleiben der Violettfärbung in Ggw. von  $\text{NH}_3$  ist teils auf eine Rk. zwischen Hypochlorit u.  $\text{NH}_3$ , teils auf eine Rk. zwischen  $\text{NH}_3$  u. der gefärbten Verb. zurückzuführen. NaCl u. andere Salze, wenn sie in hoher Konz. vorhanden sind, verhindern gleichfalls die Violettfärbung. In Ggw. aller hindernden Stoffe tritt die Rk. ein, wenn die Anilinslg. tropfenweise mit der Hypochloritlsg. unterschichtet wird. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1270—71. 1924. Chicago, Univ.) HA.

H. W. van Urk, *Die Reaktion mit Nitroprussidnatrium auf Aceton und Acetaldehyd.* In Bestätigung der Angaben von MULLIKEN fand Vf. die Legalsche Rk. mit gereinigtem

Aceton erst orange, nach 20 Min. reingelb, nach Ansäuern mit Eg. purpurstichig rot, nach 20 Min. noch unverändert, wenn auch etwas abgeschwächt. Reiner Acetaldehyd gibt dagegen schon mit NaOH die rote Färbung, die nach 5 Min. in Orange, nach 20 Min. wieder in schmutziges Violett, nie aber in reines Gelb übergeht, u. nach Zusatz von Essigsäure Orange, das nach 20 Min. fast verblichen ist. Bei Erwärmen der alkal. Lsg. fallen die Proben mit beiden Stoffen grün bis blaugrün aus, was für Acetaldehyd auch bei langem Stehen der essigsäuren Lsg. gilt. Bei der Rk. nach ROTHERA gibt Acetaldehyd überhaupt keine Färbung, ebensowenig bei der Ausführung nach WAGENAAR, bei der übrigens das Ansäuern ganz unterbleiben kann. Bei beiden ist die Ggw. von  $\text{NH}_4$ -Salz erforderlich, die erste ist empfindlicher. Daß die Rk. mit Acetaldehyd in Ggw. von NaOH, nicht aber in Ggw. von  $\text{NH}_3$  eintritt, scheint darauf hinzuweisen, daß zur B. eines gefärbten Prod. mit Nitroprussidnatrium eine Kette von mindestens 3 C erforderlich ist, was beim Acetaldehyd erst in Ggw. von NaOH infolge Aldolkondensation der Fall ist; der Fortgang dieser Kondensation würde dann das Verschwinden der Färbung erklären. (Pharm. Weekblad 62. 2—8.)

SPIEGEL.

H. W. van Urk, *Das Verhalten verschiedener Ammoniumsalze bei der Reaktion von Rothera.* (Vgl. vorst. Ref.) Verss. mit verschiedenen  $\text{NH}_4$ -Salzen zeigten, daß die Rotherasche Rk. auf Aceton am empfindlichsten mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ist. Aus der Reihenfolge der Empfindlichkeit mit den verschiedenen Salzen schließt Vf., daß die Ggw. von  $\text{NH}_4$ -Salzen notwendig ist, um die Dissoziation des  $\text{NH}_4(\text{OH})$  zurückzudrängen, u. daß in dem verschiedenen Einfluß auf die Empfindlichkeit derjenige der Anionen auf die Löslichkeit des entstehenden Reaktionsprod. zum Ausdruck kommt. (Pharm. Weekblad 62. 8—10.)

SPIEGEL.

Walter Parri, *Über die Unterscheidung von Citronen- und Weinsäure.* Trägt man in einige cem einer Lsg. von 3 g Ammoniumphosphormolybdat u. 0,3 g Ammoniumvanadat in 100 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etwas von der auf Citronensäure zu prüfenden Weinsäure ein, so bildet sich bei Anwesenheit von Citronensäure ein blauer Ring bezw. färbt sich das Reagens blau. Beim Erwärmen Farbumschlag in Grün, Rückschlag in Blau beim Wiederabkühlen. *Zimtsäure* gibt bei gleicher Behandlung ein flüchtiges Rotviolett, welches beim Erwärmen in Kastanienbraun, beim Abkühlen in Veilchenblau umschlägt, *Bernsteinsäure* in der Kälte u. in der Wärme goldgelb, *Äpfelsäure* k. goldgelb, w. hellblau, auch beim Abkühlen. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 6. 537—38. 1924. Udine.)

GRIMME.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

J. Vincent Falisi und Vera A. Lawton, *Tafeln für blutchemische Berechnungen.* Die unter Benutzung des Systems von FOLIN u. WU aus den colorimetr. Ablesungen errechneten Werte für *Kreatinin*, *Rest-N*, *Harnstoff-N*, *Zucker* u. *Harnsäure* werden in Tabellen in  $\text{mg}/\%$  gegeben. (Journ. of laborat. and clin. med. 9. 566—71. Denver, FITZSIMONS Gen. Hosp.; Ber. ges. Physiol. 28. 106. 1924. Ref. SCHMITZ.)

SPIEGEL.

E. Jacobs und W. Scheffer, *Quantitative Urobilinogenbestimmungen im Stuhle.* Unterss. nach der Brugsch-Retzlaffschen Methode unter Benutzung eines darauf geeichten Autenriethschen App. Die Methode gibt im Vergleich zu gewichtsanalyt. Bestst. gute Resultate, einige dagegen erhobene Einwände konnten widerlegt werden. Die n. Ausscheidung von Urobilin (Urobilinogen) im Stuhle wurde zu 0,1 g täglich im Durchschnitt ermittelt. Sie geht parallel dem Blutfarbstoffumsatz, wobei eine Wechselbeziehung zwischen Neubildung von Blutkörperchen, Zerfall u. Ausscheidung besteht. Die Resorption oder Zerstörung von Urobilin im Darm errechnet sich auf ca. 40%. Zwischen Urobilingehalt in Stuhl u. Harn besteht keine Parallelität. — Bei mit stärkerer Hämolyse einhergehenden Erkrankungen geht fast das ganze



Urobilin in den Darm über, nur wenig mehr als n. in den Harn, bei Lebererkrankungen umgekehrt. Vielleicht handelt es sich bei Stuhl- u. Harnurobilin um verschiedene Pyrrolkomplexe, die aber bisher nicht unterschieden werden können. In Fällen von perniziöser Anämie ist, abgesehen vom Endstadium, die Urobilinausscheidung im Stuhl stets vermehrt (zuverlässiges Frühsymptom), was niemals bei Endokarditis, Carcinom, Aorteninsuffizienz usw. festgestellt wurde. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 44. 116—42. 1924. Berlin, Charité; Städt. Krankenh. Charlottenburg-Westend.)

SPIEGEL.

**F. v. Bruchhausen und Cäcilie Pomp**, *Über die Bestimmung des Chroms in toxikologischen Fällen*. Zur Best. des Cr in toxikolog. Fällen kann man gewichtsanalyt. oder jodometr. verfahren. Letzteres Verf., von GADAMER empfohlen, gibt um 10% zu niedrige Werte. Nach einer Voroxydation mit  $\text{KClO}_3$  wird die restlose Zerstörung der organ. Substanz mit einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{KNO}_3$ -Schmelze vorgenommen. Die alkal. Lsg. der Schmelze wird mit Essigsäure angesäuert u. das Chromat durch  $\text{BaCl}_2$  als  $\text{BaCrO}_4$  gefällt. Das auf Asbestfilter gesammelte  $\text{BaCrO}_4$  wird mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. gekocht, das entstandene  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  wird in saurer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. mit KJ versetzt u. das ausgeschiedene  $\text{J}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert. — Die gefundenen Unterwerte werden durch Nitrite verursacht. Auch Versuche mit  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  gaben keine einwandfreien Resultate. Brauchbar als Oxydationsmittel war  $\text{KClO}_4$ ; Vorversuche mit Chromalaun in der Weise, daß man ein Gemisch von 1 g mit 1 g trockenem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. 2 g  $\text{KClO}_4$  im Porzellantiegel zum Schmelzen erhitzte, zeigten, daß die Umwandlung der Chromverb. in Chromat sehr leicht u. quantitativ stattfindet. Die Zerstörung wurde durch Veraschen bewerkstelligt u. die Asche dann mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{KClO}_4$  in einem Porzellantiegel verpufft. Wenn auf andere Metallgifte Rücksicht zu nehmen ist, wird die auf nassem Wege mit  $\text{KClO}_3$  u.  $\text{HCl}$  zerstörte Substanz mit  $\text{H}_2\text{S}$  von den Metallen der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe befreit u. das Filtrat nach dem Eindampfen möglichst weitgehend verascht. Die etwa noch kohlehaltige Asche wird mit 2 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. 2 g  $\text{KClO}_4$  gemischt u. in Porzellantiegel (50 ccm) in kleinen Anteilen eingetragen. Die Verpuffung ist milde, wenn nicht zuviel organ. Substanz vorhanden. Ist die Schmelze nicht gelb, so schmilzt man nochmals mit  $\text{KClO}_4$ . Zu starkes Erhitzen ist nicht statthaft, da Red. zu Chromverb. eintreten kann. Die Schmelze wird mit W. gel., ev. filtriert, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt (auf 15 ccm 1 g), mit 1 g KJ u. nach 10 Min. mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert. (Apoth.-Ztg. 40. 9—10. Marburg, Univ.)

DIETZE.

**Lloyd D. Felton**, *Ein neuer Indicator zur Prüfung des reduzierenden Vermögens der Bakterien*. (Vgl. Journ. Exp. Med. 38. 291; C. 1924. I. 1393.) Manche Bakterien verwandeln, je nach Beschaffenheit des Nährbodens in verschiedener Stärke, *p*-Nitromalachitgrün in *p*-Aminomalachitgrün, was sich durch Umschlagen der grünen Farbe in Rot zu erkennen gibt. (Journ. of infect. dis. 34. 414—19. Boston, HARVARD Univ.; Ber. ges. Physiol. 28. 143—44. 1924. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

**J. B. Esty und C. C. Williams**, *Studien über Hitzeresistenz. I. Eine neue Methode zur Bestimmung der Hitzeresistenz von Bakteriosporen*. 25—30 Röhrchen mit der gleichen Sporenaufschwemmung werden verschiedene Zeit lang erhitzt; der %-Satz der Röhrchen, in denen noch Wachstum auftritt, wird berechnet u. ergibt bei Eintragung in ein Koordinatensystem (Abszisse = Zeit, Ordinate = %-Satz der Überlebenden) eine logarithm. Kurve. (Journ. of infect. dis. 34. 516—28. Ber. ges. Physiol. 28. 142—43. 1924. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

**R. W. Lamson**, *Die van Slykesche Methode für die Bestimmung des Aminosäurestickstoffs, angewandt für die Untersuchungen von Bakterienkulturen*. Vf. bevorzugt die van Slykesche Methode vor der Sörensenschen, benutzt zur Verhinderung der Schaumbildung Caprylalkohol. Die Ergebnisse sind von der Technik, auch von der Art des Schüttelns stark abhängig. Neben einigen Analyseergebnissen gibt

Vf. theoret. Betrachtungen bzgl. Berechnung des Durchschnittswertes aus verschiedenen Bestst. (Journ. of bacteriol. 9. 307—13. Boston, HARVARD med. school.; Ber. ges. Physiol. 28. 141—42. 1924. Ref. KADISCH.) SPIEGEL.

C. R. Fellers, O. E. Shostrom und E. D. Clark, *Schwefelwasserstoffbestimmung in Bakterienkulturen und in bestimmten Konserven.* H<sub>2</sub>S, aus der Kultur durch Luft ausgetrieben, wird durch Jodlsg. geführt, das dabei verflüchtigte J in Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. aufgefangen. Jene wird dann mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg., diese mit J-Lsg. titriert, um den J-Verbrauch zu ermitteln. 15 Min. Durchlüftung lassen 99—100% des vorhandenen H<sub>2</sub>S gewinnen. Die gewöhnlichen Stoffwechselprodd. der Bakterien (flüchtige Fettsäuren, Phenol, Indol, Skatol, geringe Mengen NH<sub>3</sub>) stören nicht. Für die Unters. ist die Art des verwendeten Peptons von Bedeutung. Mit „Difco“-Pepton erhielten Vf. Entbindung von H<sub>2</sub>S bei 12 von 53 untersuchten Kulturen, im allgemeinen nicht durch nichtproteolyt. Arten, mit hohen Werten durch Vertreter der Coli- u. Proteusgruppen, Paratyphusstämmen u. einen proteolyt. Anaerobier. — Die Methode ist auch für Unters. von *Nahrungsmittelkonserven* verwendbar. (Journ. of bacteriol. 9. 235—49. Seattle [Washington], Nat. Canners assoc. lab.; Ber. ges. Physiol. 28. 145. 1924. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

J. Stamm, *Phenolphthalin als Reagens zum Nachweis der Zersetzung des Narkoseäthers.* (Vgl. Pharmacia 4. 18; C. 1924. II. 515). Das empfindlichste Reagens zum Nachweis einer beginnenden Ä.-Zers. ist eine alkal. Phenolphthalinlsg. Zur Darst. kocht man 1 g Phenolphthalein mit 5 g Zn-Staub in 10 g NaOH + 20 g W. bis zur Entfärbung, verd. mit W. auf 50 ccm u. filtriert die Lsg. durch Asbest. Zur Ausführung der Probe bringt man 2 ccm dest. W., 1 Tropfen der alkal. Phenolphthalinlsg., 1—2 Tropfen CuSO<sub>4</sub>-Lsg. (1 : 2000) zusammen, schüttelt durch u. überschichtet mit 0,5—1 ccm des zu untersuchenden Ä. Ist dieser unzersetzt, so bleibt das Reagens farblos. Enthält der Ä. aber Peroxyde, so bildet sich nach 1—2 Min. an der Berührungsfläche beider Schichten ein rosa bis intensiv rot gefärbter Ring. — Außer dieser Probe ist es notwendig, die Neßlersche Probe auszuführen, da durch dieselbe der höhere Zers.-Grad des Ä. festgestellt werden kann. — Narkose-Ä. ist in braunen Flaschen, die in schwarzes Papier eingeklebt werden müssen, aufzuheben, da braune Flaschen allein keinen Schutz gegen Licht, auch nicht gegen elektr., bieten. (Pharmacia 1924. 8 Seiten. Sep.) DIETZE.

J. I. Dorgels, Delft, Holland, *Calorimeter.* Ein Kessel wird durch zuströmendes W. teilweise gefüllt, wobei die von den Behälterwänden u. dem W. eingeschlossene Luft Anteile des W. in 3 senkrechten Röhren empordrückt. In 2 von diesen Röhren münden Leitungen für das zu untersuchende Gas bzw. die Füllung eines Luftthermometers, welche das W. abwechselnd schließt u. öffnet. Das dritte Rohr enthält einen Überlauf, der den Kessel in regelmäßigen Zeitabschnitten siphonartig entleert. Das zu untersuchende Gas gelangt durch ein Rohr mit unterem Wasserverschluß, der durch das aus dem Kessel ablaufende Wasser zeitweilig geschlossen wird, zu einem Brenner, der mittels einer drehbaren Scheibe, in den Heizraum eines Calorimeters geschwungen wird. Im Innern des Calorimeters befindet sich das erwähnte Luftthermometer. Dieses ist mit dem bereits erwähnten absperrbaren Rohr verbunden, von dem eine Zweigleitung zu einem drehbaren Manometer führt, das eine Schreibvorr. betätigt. (E. P. 222 839 vom 22/8. 1924, Auszug veröff. 3/12. 1924. Prior. 1/10. 1923.) KÜHLING.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

H. Illies, *Die Quecksilberdampfturbine von Emmet.* Bei der Quecksilberdampfturbine von W. E. R. EMMET wird Hg in einem Kessel bei 2,45 at u. 435° ver-



dampft. Der expandierte Hg-Dampf dient zum Antrieb einer Turbine, der Hg-Abdampf wird bei 1 at Vacuum u. 210° in einem Kessel zur Erzeugung von Wasserdampf ausgenutzt, der eine Dampfturbine antreibt. Beschreibung u. schemat. Abb. der Anlage bei der Hartford Electric Light Co. (Feuerungstechnik **13**. 61—62. 1924.)

NEUFELD.

**O. Brunler**, *Dampfkessel mit Innenfeuerung. Seine Bedeutung für die chemische Industrie.* Vf. beschreibt einen Dampferzeuger, bei dem eine Ölflamme unter W. brennt u. berichtet über seine Anwendung zum Eindampfen von Pottaschelösungen, Alkali, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usw. Die Verbrennung in Ggw. von W. liefert höhere calor. Werte als die theoret. (Chem. Trade Journ. **76**. 10—11.)

JUNG.

**Georg Weißenberger**, *Trocknung empfindlicher gelatinöser Stoffe.* Die Trocknung findet in Kanälen im Gegenstrom statt; die Oberfläche bleibt dann weich u. die Fl. wird aus der M. gleichmäßig ausgetrieben. Empfindliche Stoffe werden im Umluftbetrieb getrocknet; es zirkuliert dieselbe Luft, ein Teil wird abgezogen u. am Kanal Anfang durch Frischluft ersetzt. Die Luftzuführung erfolgt am Boden. Um das Ausweichen der Luft zu verhüten, werden die Transportwagen mit Schirmen versehen oder so gebaut, daß sie in das Kanalprofil passen. (Mitt. d. Ges. f. Wärmewirtsch. **3**. 1 Seite. Sep. Wien, Techn. Hochsch.)

JUNG.

**S. C. Prescott**, *Die Bedeutung der Bakteriologie für industrielle Probleme.* Kurze Besprechung der Wichtigkeit bakteriol. u. fermentativer Prozesse in der Landwirtschaft, in der Nahrungsmittel-Konservierungsindustrie, den Leder- u. Faserstoffindustrien, im Gärungsgewerbe, bei der Herst. von Aceton, Butylalkohol, Glycerin, Essig-, Milch- u. Buttersäure. Ausblick auf die Möglichkeit industrieller Gewinnung von Citronen- u. Propionsäure, n- u. i-Propylalkohol, Amylalkohol u. Glykol durch Mikroorganismen u. die Verwertung synth. Prozesse auf enzymat. Basis, endlich oberflächliche Bemerkungen über das Fermentproblem, wobei durchgehend die gefässentliche Vermeidung jeder Erwähnung der Verdienste Deutschlands an der Bearbeitung der besprochenen Gebiete auffällt. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **19**. 552—66. 1924. Boston [Mass.].)

GERNGROSS.

**Wilhelm Secker**, München, *Herstellung eines säurebeständigen Überzuges für Betonbehälter*, unter Verwendung einer aus S mit säurebeständigen Zusätzen bestehenden M., 1. dad. gek., daß die M. in geschmolzenem Zustand als Verputz auf die Betonwand aufgetragen u. mit h. Eisen zusammengesmolzen, gedichtet u. die Oberfläche mit h. Eisen geplättet wird. — 2. M. bestehend aus einer Mischung von S, Glasstaub u. gemahlenem Ton. (D. R. P. **407 823** Kl. 12 f vom 12/10. 1921, ausg. 24/12. 1924.)

KAUSCH.

**Paul H. Müller**, Hannover, *Vorrichtung zum Ausscheiden fester Stoffe aus Flüssigkeiten* mit im wagerecht gelagerten Abscheideraum parallel zueinander angeordneten Wänden, 1. dad. gek., daß ein sich stetig bis auf den Querschnitt des Abscheideraumes erweiterndes Zuführungsrohr u. ein sich stetig verjüngendes Abführungsrohr vorgesehen ist, u. daß die Trennungswände in der Strömungsrichtung der Fl. u. schräg von oben nach unten unter Freilassung eines Zwischenraums an ihrem unteren Ende verlaufen, wobei der Abscheideraum gegebenenfalls die Gestalt eines dreiseitigen oder vierseitigen auf eine Kante gestellten Prismas besitzt. — 2. dad. gek., daß der Abscheideraum zylinderförmig gestaltet ist, wobei ein trichterförmiger, als Schlammabführungskammer dienender Ausbau am unteren Ende des Abscheideraumes vorgesehen ist. (D. R. P. **407 374** Kl. 12 d vom 25/3. 1923, ausg. 19/12. 1924.)

KAUSCH.

**De Laval Separator Company**, New York, übert. von: **Cyrus Howard Hapgood**, Nutley, N. J., *Trennen fester Stoffe von Flüssigkeiten.* Man unterwirft fl. Gemische zweier Stoffe einer Temp., bei der der leichtere Bestandteil fl. bleibt,

der schwerere dagegen fest wird, zentrifugiert das Gemisch, um es in Zonen zu trennen, erhitzt den schwereren Teil während des Zentrifugierens derart, daß der dem leichteren anhaftende Teil fl. wird. (A. P. 1513986 vom 25/3. 1922, ausg. 4/11. 1924.) KAUSCH.

**Société Ricard, Allenet & Cie.**, übert. von: Eloi Ricard, Melle, Deux-Sèvres, Frankreich, *Reinigen von Flüssigkeiten*. Man setzt zu der Fl. ein in W. l. Alginat u. ein Füllmittel für die Alginsäure hinzu. (A. P. 1515968 vom 24/12. 1921, ausg. 18/11. 1924.) KAUSCH.

**Westinghouse Lamp Company**, übert. von: Henry Kneeland Richardson Newark, und Theodore Mac Lean Switz, East Orange, V. St. A., *Herstellung von Tiegeln*. 400 Teile gepulvertes ThO<sub>2</sub> werden mit 0—600 Teilen gepulverter Stücke von bei wiederholtem Glühen unbrauchbar gewordenen Thoriumtiegeln, 20—100 Teilen Kryolith, 0—100 Teilen ZrO<sub>2</sub>, 300—600 Teilen W. u. einer kleinen Menge P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder eines anderen Elektrolyten vermischt, die Mischung in Kugelmühlen bis zu einem gewissen, aber nicht zu hohem Feinheitsgrade vermahlen u. von eingeschlossenen Luftblasen in geeigneter Weise, zweckmäßig durch Evakuieren befreit. Hierauf wird die M. geformt, bei von 30—90° steigenden Temp. getrocknet u. bei von 800 bis 1920° steigenden Temp. gebrannt. Der Zusatz der Reste von verbrannten Thoriumtiegeln verhindert zu starkes Schwinden der M. u. die dadurch bedingte Verringerung der Porosität der Erzeugnisse. (A. P. 1512801 vom 28/8. 1923, ausg. 21/10. 1924.) KÜHLING.

**Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H.**, Berlin, *Doppelwandiges Glasgefäß mit Ausgußring*. Doppelwandiges Glasgefäß nach DEWAR-WEINHOLD mit als Schutzkappe über der Halsverschmelzstelle angeordnetem Ausgußring, dad. gek., daß dieser Ausgußring eine weit seitwärts in eine scharfe Tropfkante auslaufende Trichterform besitzt. (D. R. P. 407623 Kl. 341 vom 15/4. 1921, ausg. 29/12. 1924.) KAUSCH.

**Louis Gumz**, Niederdollendorf a. Rh. und **Albert Weimar**, Meißen i. Sa., *Tellerrockner*, 1. gek. durch die Verb. zweier Gruppen von an sich bekannten treppenartigen Tellerflächen zu einem Doppelkegel. — 2. dad. gek., daß in den Doppelkegel ein der Neigung der Treppenstufen folgender Hohlkörper eingebaut ist. (D. R. P. 407652 Kl. 82a vom 2/2. 1921, ausg. 31/12. 1924.) KAUSCH.

**B. F. Goodrich Company**, New York, übert. von: **George Oenslager** und **Julian C. Howard**, Akron, Ohio, *Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel*. Zu behandelndes Gut (Fäden) wird im untersten Teil einer aufrechten Trockenkammer mit einer (Kautschuk-)Lsg. überzogen, dann in der Kammer nach oben befördert, unten in die Kammer eine beschränkte Menge Luft eingeführt, das Innere der Kammer erwärmt u. die mit dem Dampf des flüchtigen Lösungsm. beladene Luft oben aus der Kammer in solcher Menge abgezogen, daß sich ein explosives Gasdampfgemisch in der Kammer nicht bilden kann. (A. P. 1513928 vom 26/4. 1920, ausg. 4/11. 1924.) KAUSCH.

### III. Elektrotechnik.

**W. Braumüller**, *Der Fiat-Elektroofen*. Der Fiaterlektroofen ist ein verbesserter HÉROULT-Ofen. Sein Wirkungsgrad ist von 50% des sonst üblichen von HÉROULT auf 70% gebracht. Sein Elektrodenverbrauch beträgt 4,5 kg je t Schmelzgut. Er hat Graphitelektoden, die kleinere Durchmesser als Kohlelektroden zulassen u. Stromverluste verringern. (Gewerbefleiß 103. 247—50. 1924.) NEUFELD.

**W. Bedenbacher**, *Über den Gebrauch von Thermoelementen*. Bei einem in zwei Hülsen eingeschlossenen Thermolement findet durch Nacheilen u. Wärmeableitung eine Falschmessung statt; letztere macht sich auch bemerkbar; wenn das Rohr fensterartige Aussparungen hat. Bei frei hervorstehender Thermostelle eines



Kupfer-Konstantan-Elementes findet Beeinflussung durch Korrosion u. B. einer Isolierschicht von Flugasche u. Ruß statt. Vf. schlägt folgende Bauart vor: Im Eisenrohr steckt durch Asbest isoliert ein Kupferklotz; durch eine axiale Bohrung ist der mit Perlen isolierte Konstantandraht geführt, der beim Austritt in schraubenförmigen Rillen mit dem Kupferklotz verschweißt ist. Da die Stellung des Elements zum Rauchschieber für die Messung wichtig ist, empfiehlt Vf. das *Rauchgasthermometer* mit dem Schieber zu verbinden. — Störungen lassen sich durch vergleichsweises Einschalten eines Zusatzwiderstandes in den Widerstand des Galvanometers erkennen. Das Verhältnis der Anzeigen mit u. ohne Zusatzwiderstand bleibt bei allen Temp. konstant, solange keine Störung auftritt. Wenn der Kontakt der Meßstelle gestört ist, ändert sich das Verhältnis der Anzeigen sofort. (Apparatebau 36. 298—300. 1924. Weichenstephan.) JUNG.

J. F. Monnot, Mill Hill, *Elektrolyte für alkalische Sammler*, bestehend aus 28,5—33%ig. wss. Lsgg. von KOH, vorzugsweise 29,4%ig. Lsgg., welche den geringsten spezif. Widerstand bieten. (E. P. 222701 vom 15/11. 1923, ausg. 30/10. 1924.) KÜHLING.

Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg, übert. von: F. Petz, Nürnberg, *Elektrolyse*. Man verwendet in einer Zelle (für die Elektrolyse von W.) mit Wänden aus Zement o. dgl., die mit den Elektroden in Verb. stehen, eine oder mehrere in die Wände in der Zone zwischen anliegenden Elektroden eingebettete Metallagen, die den Durchbruch des Stromes durch die Wände infolge ihrer polarisierenden Wrkg. vermindern sollen. (E. P. 222856 vom 23/9. 1924, Auszug veröff. 3/12. 1924. Prior. 3/10. 1923.) KAUSCH.

Henri David, Frankreich, *Diaphragma für elektrolytische Verfahren* bestehend aus einem Metallgewebe, auf dem ein Gemisch von Zement u. NaCl oder andere Zementgemische befestigt sind. (E. P. 573155 vom 15/11. 1923, ausg. 19/6. 1924. D. Prior. 29/11. 1922.) KAUSCH.

Elektric Water Sterilizer & Ozone Company, Scottdale, Pennsylvan., übert. von: Frank E. Hartman, Scottdale, *Ozon*. Man unterwirft den Inhalt einer Ozonerzeugereinheit der Einw. ungedämpfter Hochfrequenzwechselströme. (A. P. 1514964 vom 30/1. 1923, ausg. 11/11. 1924.) KAUSCH.

Erich Oppen, Hannover, *Anordnung der Isolatoren elektrischer Gasreiniger* in Nebenkammern gemäß D. R. P. 406062, 1. dad. gek., daß das Durchtrittsloch kon. ist. — 2. dad. gek., daß der Ringspalt im Durchtrittsloch durch einen verstellbaren Konus verändert werden kann. — 3. dad. gek., daß der Konus zweiteilig ist. (D. R. P. 407294 Kl. 12e vom 7/11. 1922, ausg. 15/12. 1924. Zus. zu D. R. P. 406062; C. 1925. I. 421.) KAUSCH.

Kabelfabrik und Drahtindustrie Aktiengesellschaft, Wien, *Isolierverfahren für Drahtspulen*. Die Spulen werden zunächst beliebig, z. B. mit Phenolformaldehydlacken imprägniert, dann mit einer Schicht von härtbarem Kunstharz (Resinol) umgossen u. diese Schicht durch Erhitzen in den unl. u. unschmelzbaren Zustand (Resit) übergeführt. (Oe. P. 98168 vom 30/8. 1923, ausg. 10/10. 1924.) KÜHLING.

Arthur Wehnelt, Deutschland, *Oxydkathoden für Entladungsröhren*. Die Kathoden, welche aus edlen Metallen, wie Pt oder Au, aber auch aus unedlen Metallen, wie Ni oder W, bestehen können, werden mit, gegebenenfalls vorher durch Pressen u. Erhitzen geformten Mischungen von Oxyden, Hydroxyden oder beliebigen anorgan. oder organ. Verb. verschiedener Alkali- oder Erdalkalimetalle mit Ausnahme der Salze der stickstoffhaltigen Säuren überzogen, z. B. mit einer Mischung von 30 Teilen Ca(OH)<sub>2</sub>, 5 Teilen Ba(OH)<sub>2</sub> u. 5 Teilen Sr(OH)<sub>2</sub>. Die Erzeugnisse sind haltbarer, ihre Fähigkeit Elektronen auszusenden, ist mindestens die gleiche als die der bekannten Oxydkathoden, der Überzug kann in dickerer Schicht aufgetragen u. die

Kathoden deshalb länger benutzt werden als die bekannten Kathoden u. schließlich ist ihr elektr. Widerstand viel geringer als der der letzteren. (F. P. 551008 vom 5/5. 1922, ausg. 26/3. 1923. D. Priorr. 6/5. 1921 u. 4/4. 1922.) KÜHLING.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland, *Oxydkathoden*. Kathoden aus Pt, Pd, Ni, Cu o. dgl. bezw. Legierungen dieser Metalle werden mit einer Schicht eines oder mehrerer Erdalkalimetalle überzogen, z. B. durch Aufschmelzen, Führen von Drahtkathoden durch geschmolzenes Erdalkalimetall, Auftragen zersetzlicher Erdalkaliverbb., z. B. BaN<sub>2</sub> u. Erhitzen. Hierauf wird die Kathode unter Luftabschluß über den F. des Erdalkalimetalls erhitzt, wobei Legierung, oder wenn das Grundmetall in poriger Form verwendet wurde, auch nur Aufsaugen des Erdalkalimetalls eintritt. Das Erdalkalimetall wird dann, zweckmäßig nur teilweise, oxydiert, z. B. dadurch, daß die Kathode der Luft ausgesetzt wird. Besteht das Grundmetall aus Cu, so ist ein besonderer Oxydationsvorgang überflüssig, weil das Cu genügend Oxyd enthält, um eine ausreichende Menge Erdalkalimetall zu oxydieren. Poriges Grundmetall wird z. B. dadurch erhalten, daß Pt mit Cu überzogen u. so stark erhitzt wird, daß sich das Cu erst mit dem Pt legiert u. dann verdampft. (Oe. P. 97876 vom 18/12. 1923, ausg. 25/9. 1924.) KÜ.

**Adolfo Pouchain**, Turin, *Sammler*. Die negativen Elektroden bestehen ganz oder teilweise aus Zn, der Elektrolyt aus in W. gel. ZnSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Alkalisulfat u. HgSO<sub>4</sub>. Die Lsg. kann auch mit einem mehrwertigen Alkohol besonders Glycerin u. mit Vaselinöl vermischt werden. Die Selbstentladung des Sammlers bei offenem Stromkreis soll vermieden werden. (A. P. 1512485 vom 18/4. 1921, ausg. 21/10. 1924.) KÜHLING.

**Naamlooze Vennootschap Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland, *Chemische Reaktionen*. Chem. Verb. (Zr-, Ti-, Nb-, Vd-, B-Nitride) werden als Überzug auf glühenden Körpern (Drähte, Stäbe), die Kathoden für thermoion. App., X-Strahlenrohre o. dgl. darstellen, gewonnen, indem man die Drähte oder Stäbe in einem flüchtigen Halogenid des positiven Elements der zu bildenden Verb. u. einem oder mehr Gasen des negativen Elements gegebenenfalls in Ggw. eines reduzierenden Gases (H<sub>2</sub>, CO, KW-stoff) erhitzt. (E. P. 223244 vom 10/10. 1924, Auszug veröff. 10/12. 1924. Prior. 11/10. 1923.) KAUSCH.

#### IV. Wasser; Abwasser.

**W. Nover**, *Verwendung von Wässern für industrielle, insbesondere Kühl- und Kesselspeisezwecke*. Einwände gegen eine frühere Veröffentlichung von BAMBERG (Gas- u. Wasserfach 66. 720; C. 1924. I. 820). (Gas- u. Wasserfach 67. 755—56. 1924. Bremen.) SPLITTGERBER.

**Fr. Bamberg**, *Praktische Erfahrungen über das Verhalten der in Wässern gelösten Gase und Salze und ihr gegenseitiges Abhängigkeitsverhältnis bei der Wasseraufbereitung*. Polemik gegen NOVER (vgl. vorst. Ref.). (Gas- u. Wasserfach 67. 756—58. 775—78. 1924. Berlin Charlottenburg.) SPLITTGERBER.

**Keppner**, *Abwasserreinigung, System Hoffmann*. Empfehlung des von MAX HOFFMANN in Lübeck ausgearbeiteten Systems für Hauskläranlagen. (Gesundheitsingenieur 47. 590. 1924. Holzminden a. d. W.) SPLITTGERBER.

**A. Frederking**, *Die Inbetriebsetzung und Überwachung der Wasserreiniger*. Allgemeine Angaben über Chemikalienzusatz, Wasserunters. [Wasserprüfer FREDERKING] u. Betriebsüberwachung. (Die Wärme 47. 613—14. 1924.) SPLITTGERBER.

**W. Lohmann**, *Einwandfreies Wasser für die Mineralwasserindustrie*. Die Arbeit begründet die Notwendigkeit der Verwendung von einwandfreiem W. in der Mineralwasserindustrie u. gibt Hinweise zur Probeentnahme u. Unters. (Ztschr. f. ges. Mineralwasser- u. Kohlensäure-Ind. 30. 411—12. 429—30. 445—46. 461—62. 477—78. 493—94. 509—10. 526—27. 573—74. 589—90. 1924.) SPLITTGERBER.



**A. Splitzgerber**, *Die verschiedenen Ursachen des Fischsterbens*. Fischsterben kann eintreten: 1. durch Vergiftung der Fische durch schädliche Abwässer, 2. durch Sauerstoffschwund, verursacht a) durch die eigene Lebenstätigkeit von Wassertieren u. -pflanzen, hauptsächlich zur Zeit der Wasserblüte u. bei ruhender Sauerstoffproduktion während der Nacht oder im Schatten, b) durch meteorolog. Einflüsse, c) durch die biol. Selbstreinigung des Wassers, 3. durch Entbindung von Fischtötenden Gasen aus dem Grundschlamm infolge rascher Verminderung des Barometerstandes. (Wasser u. Gas 15. 245—51. 1924. Wolfen, Kr. Bitterfeld) SPL.

**W. C. de Graaff**, *Nochmals die bakteriologische Trinkwasseruntersuchung*. Polemik mit u. Erwiderung von SMIT (vgl. Chem. Weekblad 21. 461; C. 1924. II. 2782). Wesentlich für die Beurteilung ist, ob überhaupt fäkale Verunreinigungen, sei es alten oder neuen Datums, nachgewiesen werden. (Chem. Weekblad 21. 511 bis 512. 566—67. 605—6. 1924. Utrecht) GROSZFELD.

**Leon Gartzweiler**, Berlin-Friedenau, *Lösung von Gasen in strömenden Flüssigkeiten, besonders in zu reinigendem Wasser und Abwasser*. Das in bekannter Weise einer beliebigen Gaserzeugungs- oder Aufspeicherungsstelle entnommene Gas, wie Cl oder CO<sub>2</sub>, wird unter Einschaltung bekannter Regelungs- u. Anzeigevorr. in den fließenden Wasserstrom in fein verteiltem Zustande in Form von Gasblasen eingeführt. Das W.- u. Gasblasengemisch wird hierauf entweder im Gleich- oder Gegenstrom gegen horizontal oder geneigt angeordnete rauhe, geriefte oder gerippte Reibungsflächen geführt, so daß die Gasblasen gegen diese gedrückt werden. — Es wird eine rasche u. vollständige Lsg. der Gase in dem W. erreicht. (D.R. P. 407244 Kl. 85c vom 18/1. 1921, ausg. 17/12. 1924.) OELKER.

## V. Anorganische Industrie.

**C. B. Kinney**, *Die Herstellung von Chromsalzen aus Chromerz in den U. S. A.* Besprechung der in den Vereinigten Staaten vorkommenden Chromerze, der Fabrikation von Na<sub>2</sub> u. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, der Fabrikations- u. Importziffern für K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, der Preisschwankungen während der Jahre 1915—1922. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 579—87. 1924. Napa [Cal.]) GERNGROSS.

**Rhenania Verein Chemischer Fabriken Akt.-Ges.**, Aachen (Erfinder: Fritz Projahn, Stolberg, Rhld.), *Gewinnung von Schwefel, Thiosulfaten und Sulphydraten* aus Gasen, welche H<sub>2</sub>S u. SO<sub>2</sub> enthalten, dad. gek., daß man die Gase zunächst mit Sulphydratlaugen der Alkalien oder Erdalkalien wäscht u. darauf der Einw. von Hydroxyden oder Sulfiden der Alkalien oder Erdalkalien aussetzt. (D.R. P. 407875 Kl. 12i vom 4/8. 1923, ausg. 24/12. 1924.) KAUSCH.

**Chemical Construction Company**, New York, übert. von: **Ingenuin Hechenbleikner** und **Peter S. Gilchrist**, Charlotte, Nord Carolina, *Schwefelsäure*. Man läßt SO<sub>2</sub> mit einem Gemisch von nitroser H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HNO<sub>3</sub> reagieren, leitet den Überschuß des SO<sub>2</sub> u. die Stickoxyde durch zwei Reaktionskammern, deren erste verhältnismäßig konz. nitrose H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. deren zweite verd. nitrose H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält. (A. P. 1513903 vom 20/12. 1923, ausg. 4/11. 1924.) KAUSCH.

**Dow Chemical Company**, Midland, Michigan, übert. von: **Coulter W. Jones**, Midland, Mich., *Bromextraktion*. Br-enthaltende Lauge wird fein verteilt, am besten durch Füllkörper, einem Vakuum ausgesetzt. (A. P. 1513821 vom 7/5. 1920, ausg. 4/11. 1924.) KAUSCH.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.** (Erfinder: **Wolf Johannes Müller** und **Hanns Carstens**), Leverkusen b. Köln a. Rh., *Herstellung von Salpetersäure aus nitrosen Gasen*. (D.R. P. 407617 Kl. 12i vom 27/2. 1923, ausg. 19/12. 1924. — C. 1924. II. 224.) KAUSCH.

**Arthur B. Lamb**, Trustee, Cambridge, übert. von: **Alfred T. Larson**, Washington, *Katalysator für die Ammoniaksynthese*. Den üblichen Katalysatoren, z. B. geschmolzenem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wird ein Gemenge von  $\text{Cs}_2\text{O}$  u. dem Oxyd eines elektro-negativeren Metalls, z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zugemischt, u. die M., welche von Halogenen, Schwefel, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Pb, Sn, B u. dgl. frei sein muß, zunächst bei  $300-400^\circ$ , später bei  $400-500^\circ$  im Strom von  $\text{H}_2$  oder  $\text{H}_2$  u.  $\text{N}_2$  reduziert. Der Katalysator synthetisiert  $\text{NH}_3$  bei  $400-500^\circ$  u. gewöhnlichem oder erhöhtem Druck. (A. P. 1510598 vom 10/11. 1923, ausg. 7/10. 1924.) KÜHLING.

**Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag**, Schweden, *Sticksoxyde*. Calciumcyanamid oder andere Cyanamide oder Metallcyanide werden in Luft,  $\text{O}_2$  oder  $\text{O}_3$  verbrannt. (F. P. 571017 vom 24/9. 1923, ausg. 10/5. 1924. D. Prior. 2/11. 1922.) KAUSCH.

**Luigi Casale**, Rom, *Katalysatoren für die Ammoniaksynthese*. (Kurzes Ref. nach A. P. 1502336 vgl. C. 1924. II. 1969.) Als Ausgangsstoff dient Fe des Handels oder andere Metalle der Eisengruppe, oder ihre Legierungen, welche beträchtliche Mengen von Beimengungen, darunter auf Metalloide enthalten können. Diese Rohstoffe werden zweckmäßig bei Ggw. von Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien unter Bedingungen geschmolzen, bei denen sie in heftigstes Sieden geraten u. ein wesentlicher Teil der M. verdampft. Z. B. werden Eisendrehspläne in einem Magnesia-tiegel unter Zusatz von  $\text{CaO}$  an einem Punkt erhitzt u. dann ein starker Strom von  $\text{O}_2$  durchgeleitet. Mit dem verdampfenden Metall verflüchtigen sich die Verunreinigungen. (Oe. P. 97665 vom 11/7. 1922, ausg. 25/8. 1924.) KÜHLING.

**Federal Phosphorus Company**, Birmingham, Alabama, übert. von: **Bethune G. Klugh**, Anniston, Alabama, *Bindung von Phosphorsäure*. Vom Schmelzen natürlicher Phosphate herrührende  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Dämpfe werden in Ggw. von  $\text{CO}$ -Gas mit  $\text{NH}_3$  in Berührung gebracht. Das gebildete  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  wird alsdann von dem  $\text{CO}$  getrennt. (A. P. 1514912 vom 20/10. 1920, ausg. 11/11. 1924.) KAUSCH.

**Vernon T. Stewart**, Montclair, N. J., *Arsensäure*. Man behandelt weißen Arsenik in Ggw. von W. unter Kochen mit  $\text{Cl}_2$ -Gas am Rückflußkühler, wodurch die B. von  $\text{AsCl}_3$  oder anderer flüchtiger As-Verbb. vermieden wird. (A. P. 1515079 vom 18/9. 1922, ausg. 11/11. 1924.) KAUSCH.

**Frans Georg Liljenroth**, Stocksund, Schweden, *Wasserstoff und Phosphorsäure*. (D. R. P. 406411 Kl. 12i vom 24/4. 1923, ausg. 24/11. 1924. Schwed. Prior. 28/8. 1922. — C. 1924. I. 2625.) KAUSCH.

**Rhenania Verein Chemischer Fabriken Act.-Ges. Zweigniederlassung Mannheim** (Erfinder: **Friedrich Rüsberg**), Mannheim, *Gewinnung von Sulfaten der Alkalien*, insbesondere der fixen Alkalien durch Umsetzung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mit entsprechenden in W. l. Salzen der fixen Alkalien, l. dad. gek., daß die in W. l. Salze der fixen Alkalien im Überschuß angewendet werden. — Die Abscheidung der Sulfate der fixen Alkalien erfolgt bei Tempp. unterhalb  $35^\circ$ , zweckmäßig bei gewöhnlicher Temp. oder darunter. Die ammoniakal.,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - u.  $\text{NaCl}$ -haltigen Mutterlaugen werden nach entsprechender Anreicherung mit  $\text{NaCl}$  in der Ammoniak-sodafabrikation verwendet. (D. R. P. 407341 Kl. 12i vom 28/3. 1922, ausg. 13/12. 1924. Zus. zu D. R. P. 405922; C. 1925 I. 425.) KAUSCH.

**Robert Illig**, Jülich, *Aufbereitung von Steinsalz in lockeres Speisesalz*, darin bestehend, daß man gemahlenes Steinsalz mit voluminösem Salz von im wesentlichen gleicher Körnung, das durch Trennung der feinen Krystalle von den größeren des Steinsalzes durch Schlämmen in einer für  $\text{NaCl}$  indifferenten Fl. von hoher D. oder durch Ausfällen konz.  $\text{NaCl}$ -Lsg. erhältlich ist, vermischt. (D. R. P. 407988 Kl. 12i vom 26/4. 1921, ausg. 31/12. 1924.) KAUSCH.

**American Lurgi Corporation**, New York, übert. von: **Conway von Girsewald** und **Hans Weidmann**, Frankfurt a. M., *Lithiumsalze und Lithium*. Man



stellt eine Li enthaltende Lsg., fällt das Li als Fluorid u. scheidet dieses von der Lsg. Das LiF kann mit anderen Metallsalzen (z. B. CaCl<sub>2</sub>) umgesetzt u. das so erhaltene Li-Salz elektrolysiert werden. (A. P. 1515001 vom 19/4. 1923, ausg. 11/11. 1924.) KAUSCH.

**Samuel S. Sadtler**, Springfield, Pennsylvan., *Calciumarsenat*. Man mischt eine Lsg. von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Ca(OH)<sub>2</sub> u. einer organ. Substanz (Zucker), die mit dem Ca ein lösliches Salz als Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu bilden vermag. (A. P. 1513934 vom 13/10. 1921, ausg. 4/11. 1924.) KAUSCH.

**Sheldon J. Dickinson**, Dundee, V. St. A., *Metallisches Beryllium*. Ein Berylliumsalz, z. B. BeF<sub>2</sub>, wird, zweckmäßig unter Zusatz eines Flußmittels, wie CaF<sub>2</sub> oder MgF<sub>2</sub>, bei oberhalb 1285°, dem F. des metall. Be, elektrolysiert, wobei sich das Be an der Kathode abscheidet. (A. P. 1511829 vom 1/10. 1921, ausg. 14/10. 1924.) KÜ.

**Borr-Company**, New York, V. St. A., *Herstellung von Aluminiumsulfatlösungen* in ununterbrochenem Betriebe, gek. durch Anwendung mehrerer Lösebehälter, in deren ersten der Bauxit u. die Säure allmählich eingeführt werden, das zersetzte Gut mittels einer unten an einer hohlen, zentrischen Welle befestigten Rührvorr. nach der Mitte des Behälterbodens geschaufelt, durch die Welle zu einer Verteilervorr. oberhalb des Behälters gehoben, von dort wieder in die Behälter ausgetragen wird, worauf es durch Überlaufvorr. in die nächsten Lösebehälter geführt, hier in gleicher Weise bewegt u. von da zum Waschen einer aus mehreren Behältern bestehenden Waschanlage zugeführt wird, in denen das ungelöste Gut mittels über dem Boden rotierender Rührwerke nach einer zentralen Austragsöffnung geschaufelt u. durch Pumpen in die nächsten Behälter geschafft wird, wobei die Waschfl. in entgegengesetzter Richtung zu der Stromrichtung des Bauxitaufschlusses durch die Waschbehälter geführt wird. (D. R. P. 407484 Kl. 12m vom 5/1. 1923, ausg. 23/10. 1924.) KAUSCH.

**Electric Smelting & Aluminium Company**, Sewaren, N. J., übert. von: **Alfred H. Cowles**, Sewaren, *Tonerde, Alkali und Dicalciumsilicat*. Man stellt ein gesintertes Prod. her, das 2 Moleküle Ca(O)<sub>2</sub> auf 1 Molekül SiO<sub>2</sub> u. weniger als 1 Molekül Alkalioxyd enthält, laugt das Prod. aus u. scheidet die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus der Lauge aus. (A. P. 1514657 vom 20/11. 1915, ausg. 11/11. 1924.) KAUSCH.

**Soc. des Mines de Potasse d'Alsace**, **Amelie, Max, Joseph, Else, Théodore, Prince Eugène, Fernand (Autrefois Reichsland) Anna Marie, et Marie Louise**, Wittelsheim, Frankreich, *Magnesiumsulfat*. Man behandelt eine Suspension von calciniertem Dolomit u. Gips mit CO<sub>2</sub>, das bei der Calcinierung des Dolomits erhalten wurde. (E. P. 224223 vom 25/10. 1924, Ausz. veröff. 24/12. 1924. Prior. 29/10. 1923.) KAUSCH.

**Carl M. Loeb**, New York, übert. von: **Alan Kissock**, Los Angeles, Californ. *Molybdate*. Man unterwirft ein Gemisch von Mo- u. Fe-haltigem Gut einem oxydierenden Röstprozeß. (A. P. 1514972 vom 1/4. 1924, ausg. 11/11. 1924.) KAUSCH.

**International Filter Company**, Chicago, übert. von: **Abraham S. Behrman**, Chicago, *Basenaustauschender Stoff*. Man mischt eine Lsg. eines Salzes eines amphoteren Metalls (Al) mit einer Lsg. eines Alkalisilicats, wobei sich ein alle Ausgangsstoffe einschließendes Gel bildet. (A. P. 1515007 vom 8/10. 1923, ausg. 11/11. 1924.) KAUSCH.

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

**R. Rieke**, *Rötliche Verfärbungen an Schmelzglasuren*. Die bekannten rötlichen Verfärbungen von Schmelzglasuren werden auf einen Gehalt an Chromoxyd zurückgeführt. Außerst geringe Mengen dieses Oxydes vermögen mit dem in der Glasur enthaltenen Zinn einen Pinkfarbkörper zu bilden, der diese rötliche Ver-

färbung hervorruft. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 5. 50—52. 1924. Staatl. Porz. Man. Berlin.) BAUER.

**G. Kopka**, *Wärmebilanzen eines Porzellanrundofens*. Vf. führt die Wärmebilanz an einem Rundofen mit überschlagender Flamme mit 3 Etagen durch. Ein Ofen gab vor einem Umbau nach moderneren Gesichtspunkten einen therm. Wirkungsgrad von 17%. Nach dem Umbau erhöhte sich der Wirkungsgrad auf 32,5%. Kohlenersparnis durch Umänderung und Verbesserung der Ofenkonstruktion ist durch Herabminderung der Wärmeverluste erzielt worden. Brandführung und Ofenkonstruktion und, dadurch bedingt, kurze Branddauer, sowie wirtschaftliche Rauchgaszu. geben Ersparnisse. (Keramos 3. 495—98. 1924. Karlsbad. Sep.) BA.

**Karl Otto**, *Die Gasverwendung in der Glasindustrie*. Histor. Entw. der Glasindustrie durch die Verwendung der Gasfeuerung bis zum heutigen hohen Stande. (Gas- u. Wasserfach 67. 753—55. 772—75. 1924. Dermbach, Rhön.) SPLITZGERBER.

**G. Klitzke** und **H. Tropitzsch**, *Betriebstechnische Untersuchungen der Rohmaterialien in Porzellanfabriken*. Es werden kurz die bekannten Unterss. besprochen, die in der Keramik üblich sind, um einen ungefähren Überblick über die Eignung der Rohmaterialien zu erhalten, ohne wissenschaftlich genaue Resultate zu bekommen. (Keramos 3. 505—7. 1924. Marktredwitz, Bayern. Sep.) BAUER.

**Ernst P. Bauer**, *Viscositätsmessungen in der Keramik*. Vf. bespricht ein von ihm konstruiertes Viskosimeter, das aus dem Viskosimeter von FISCHER hervorgegangen ist. Das *Fischer-Bauer Viskosimeter* ist ein Kugelfallviskosimeter. Es gestattet, zähe u. undurchsichtige Suspensionen auf ihre Zähflüssigkeit zu prüfen. Für die Keramik kann man mit seiner Hilfe die Gießfähigkeit bestimmen. War es mit den bisher gebräuchlichen Ausflußviskosimetern nur möglich, das Fließvermögen des Gießschlickers zu kontrollieren, vermag man jetzt auch den Wert der Ansteifung bei längeren Stehen des Schlickers zu finden. Formel zur Berechnung des vom Verf. neu gebrauchten Ansteifungswertes, des Versteifungsfaktors, und genaue Beschreibung des Apparates. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 5. 27—35. 1924. Staatl. Porz. Man. Berlin.) BAUER.

**Fred M. Locke**, Victor, V. St. A., *Glas*, enthaltend mehr als 78% SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, weniger als 5% Alkali, u. geringe Mengen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. BaO, SrO, CaO oder MgO, z. B. 78,73% SiO<sub>2</sub>, 14,22% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,24% Na<sub>2</sub>O, 0,62% K<sub>2</sub>O, 1,33% CaO, 0,86% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Spuren von MgO u. Mn. Die Gläser besitzen niedrige FF., große Festigkeit u. Isolierfähigkeit u. Ausdehnungskoeffizienten von etwa 0,0000032. (A. P. 1510521 vom 16/9. 1916, ausg. 7/10. 1924.) KÜHLING.

**Société Chimique de la Grande Paroisse**, Frankreich, *Glasherstellung*. Anstelle der üblichen Verwendung von Gemischen von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. CaO oder CaCO<sub>3</sub> bei der Glasherstellung wird ein Gemisch von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. CaSO<sub>4</sub> verwendet. Man kann so das voraussichtlich demnächst im Überschuß zur Verfügung stehende Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in die Glasindustrie einführen, ohne auf die Ggw. von SO<sub>4</sub> verzichten zu müssen, welches für gewisse Zwecke wichtig zu sein scheint. (F. P. 575279 vom 5/1. 1924, ausg. 26/7. 1924.) KÜHLING.

**Corning Glass Works**, Corning, V. St. A., *Durchsichtiges, aber für ultraviolette Strahlen undurchlässiges Glas*. Dem Glassatz wird V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. ein oxydierendes Salz, z. B. KNO<sub>3</sub>, zugesetzt. Ein Teil des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kann durch TiO<sub>2</sub> oder Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ersetzt werden. (Oe. P. 97388 vom 12/12. 1919, ausg. 25/6. 1924. A. Prior. 27/3. 1916.) KÜHLING.

**Medusa Cement Paint Company**, übert. von: **Spencer B. Newberry**, Cleveland, V. St. A., *Zementfarbe*, bestehend aus Portlandzement,  $\frac{1}{10}$ —1% vom Gewicht des Portlandzementes an Borsäure oder Borax u. 1—10% einer hygroskop. Verb., z. B. NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub> o. dgl. Zum Gebrauch wird die Mischung mit 40 bis



60% W. zum Brei angerührt u. auf die zu behandelnde Fläche mit Bürsten aufgetragen oder aufgesprüht. (A. P. 1510795 vom 29/10. 1921, ausg. 7/10. 1924.) KÜ.

**Edwin C. Eckel**, Washington, V. St. A., *Herstellung von Zement*. Mischungen von titanhaltigem Eisenerz u. Kalkstein werden im Hochofen mit Koks verschmolzen. Die Hauptmenge des Fe schm. aus, sammelt sich am Boden u. wird von dort abgezogen, die übrigen Bestandteile bilden eine aus CaO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehende Schlacke, welche fein gepulvert u. als Bindemittel verwendet wird. Von der Schlacke eingeschlossenes metall. Fe kann magnet. abgeschieden werden. (A. P. 1511323 vom 14/1. 1924, ausg. 14/10. 1924.) KÜHLING.

**Jeffery-Dewitt Company**, Detroit, übert. von: **Joseph A. Nagle**, Columbus, V. St. A., *Bindemittel für keramische Stoffe*. Mehl wird mit W. zu einem dünnen Brei angerührt u. dieser mit Dampf behandelt. Der Mischung können Desinfektions- u. Parasitenvertilgungsmittel zugesetzt werden. Die M. dient vorzugsweise zum Formen von Siliciumcarbid, Sillimanit, Diaspor u. dgl. (A. P. 1512299 vom 10/1. 1921, ausg. 21/10. 1924.) KÜHLING.

**Carl L. Wright und Edward Toal**, Oakland, V. St. A., *Schutzanstrichmittel*. Das Mittel, welches marine Bauten gegen den Angriff von Bohrtieren schützen soll, besteht aus einer Mischung von Asphalt, gemahlener roten Ziegeln u. durch Luftfeuchtigkeit gelöschten Kalk oder Kieselgur. (A. P. 1512659 vom 18/5. 1921, ausg. 21/10. 1924.) KÜHLING.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**J. Skinner, B. E. Brown und F. R. Reid**, *Einwirkung von Borax auf Wachstum und Entwicklung von Feldfrüchten*. (Vgl. S. 155.) Durch Feldverss. wurde festgestellt, daß schon geringe Mengen von B-Verbb., wie z. B. 2 bis 3 lbs Borax je Acre als Kopfdüngung zu Kartoffeln, schädigend auf das Pflanzenwachstum einwirken. Hierdurch konnte die schädliche Wrkg. von einem Borax enthaltendem K-Düngesalz von Searles Lake Cal. erklärt werden. (U. S. A. Dep. of Agric. Bull. 1126. 1923; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 53. 472—74. 1924. Washing on. Ref. STRIGL.) BERJU.

**R. Nagan Gowda**, *Nitrifikation und die nitrifizierenden Organismen*. I. Eingehende Unterss. über Isolierung von Nitrit- u. Nitratbildnern, von denen einige Arten u. ihre konstanten Begleiter beschrieben werden. Als bestes Nährmittel erwies sich ein aus Bodenextrakt mit gewaschenem Agar hergestelltes. (Journ. of bacteriol. 9. 251—72; Ber. ges. Physiol. 28. 144. 1924. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Koji Miyake und Ishio Tamachi**, *Über das Wesen der Acidität, die auf einem Reisfeld nach der Düngung mit Sojabohnenkuchen auftritt*. Vff. untersuchen laboratoriumsmäßig die Einw. von 10 g lufttrocknem Sojabohnenkuchen während einer Zeit bis zu 60 Tagen auf 200 g gleichfalls lufttrockenen u. auf 1 mm gesiebten Lehmboden in 200 ccm H<sub>2</sub>O, die Zers. des organ. Düngers u. sein Einfluß auf den Boden wurde jeden 10. Tag durch Analyse der abfiltrierten Bodenlösung verfolgt. Vff. identifizierten an Säuren SiO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CO<sub>2</sub>, Fettsäuren — darunter mit Sicherheit Ameisen-, Essig- u. Milchsäure —, Aminosäuren, HCl nur in Spuren u. in keinem Falle HNO<sub>3</sub>; die Säuren waren zum größeren Teil an NH<sub>4</sub>, Fe, Al, Mn, Ca, Mg u. Na, K gebunden. Die erhebliche Menge titrierbarer Acidität kann deshalb nur durch die saure Rk. von in 1. Linie Al-Salzen erklärt werden u. damit der schädigende Einfluß des organ. Düngers durch die tox. Wrkg. des Al. (Journ. Biochemistry 3. 305—23. 1924.) TRÉNEL.

**Koji Miyake, Michitaro Sugawara und Koji Nakamura**, *Über das Wesen der Ammonium-Absorption durch Böden*. Zur Klärung der Frage, ist die Bodenabsorption von Ammonium ein physikal. oder chem. Vorgang, studieren Vff. die Absorption von NH<sub>4</sub>; indem sie 1. die Konz., 2. die Einwirkungszeit, 3. die Temp.

u. 4. die Anionen der Ammoniumsalze verändern u. kommen zu folgendem Ergebnis: 1. Bei Konz. kleiner als 0,1-n. gehorcht die Ammonium-Absorption in guter Annäherung der Freundlich'schen Formel. 2. Die Absorption gehorcht ferner der Zeitformel  $x = k \cdot t^m$ , in der  $x$  der absorbierte Betrag u.  $k$  u.  $m$  Konstanten bedeuten, die von Vff. experimentell bestimmt wurden. — Nach etwa 30 Min. ist die Absorption konstant. 3. Temp.-Erhöhung erniedrigt die Absorptionswerte; fände eine chem. Rk. statt, so müßte das Gegenteil eintreten. 4. Ammoniumsalze schwacher Säuren werden stärker absorbiert als die starker Säuren; bei einem chem. Vorgang müßte infolge der größeren Dissoziation starker Säuren auch hier das Gegenteil statthaben. — Danach sprechen Vff. die Ammonium-Absorption als *physikalischen* Vorgang an u. erklären sie wie folgt:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist in Lsg. dissoziiert gemäß  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$ ;  $\text{NH}_4\text{OH}$  wird durch die Bodenkolloide physikal. absorbiert; die in Freiheit gesetzte  $\text{HCl}$  löst in *sekundärer* chem. Rk. die Basen des Bodens, wobei Al u. Fe leichter gel. werden als Ca u. Mg. (Journ. Biochemistry 3. 283—304. 1924.)

TRÉNEL.

**N. Hannsson**, *Einfluß von Cocoskuchen, Cocosmehl und Leinsamenschrot auf die Milchproduktion*. Nach den Ergebnissen der Fütterungsverss. sind Cocoskuchen u. Mehl ein ausgezeichnetes Futtermittel für Milchkühe. Beide erhöhen den Fettgehalt der Milch. 1 kg Leinsamen von n. Zus. hat etwa den gleichen Nährwert als 1 kg Haferschrot + 1 kg Weizenkleie. Leinsamenschrot wird von den Kühen gern genommen. Es hat einen hohen Nährwert u. übt einen günstigen Einfluß auf die Behaarung aus. (Kungl. Landbruks-Akademiens, Handlingar och Tidskrift 6. 497—519. 1922, BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Chem. 53. 481—82. 1924. Ref. SCHÄTZLEIN.)

BERJU.

**Mineraria Italiana**, Italien, *Düngemittel*, bestehend aus Mischungen von feinpulvertem Rohphosphat,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  u. geeigneten Oxyden u. Silicaten. (F. P. 574777 vom 20/12. 1923, ausg. 18/7. 1924.)

KÜHLING.

**Josef Mayerl**, Wien, *Herstellung eines Mittels zur Bekämpfung der Reblaus und anderer Parasiten des Weinstocks*, dad. gek., daß man Gaswasser von der Teerergewinnung ansäuert u. mit einem wss. Auszug von  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  versetzt. — Man laugt z. B.  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  mit W. aus u. gibt die Lauge zu Gaswasser, das durch Eintragen von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60—66° Bé. angesäuert wurde. (Oe. P. 95731 vom 7/6. 1921, ausg. 25/1. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Harry C. Young**, St. Louis, Missouri, *Schwefel in kolloidaler Form enthaltendes fungicides und insekticides Mittel*. Man gibt zu wss. Lsgg. von Ca-Sulfiden, Nader K-Sulfiden, solange noch ein Nd. entsteht, eine Säure, wie  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder eine andere Mineralsäure, u. bis die  $\text{pH}$  zwischen 3,2 u. 6,4 beträgt, oder leitet gleichzeitig  $\text{SO}_2$  u.  $\text{H}_2\text{S}$ , in W. letzteren im Überschuß. Zu dem so gewonnenen flockigen Nd. wird dann eine Leimlsg. oder Lsgg. von Casein bzw. Kieselgur gesetzt. Das Prod. enthält den S in leicht, sogar bei gewöhnlicher Temp., oxydierbarer Form u. hat starke fungicide oder insekticide Wrkgg. Man kann ihm auch andere insekticide Mittel zusetzen. — Die Herst. des Mittels kann auch auf eine andere Weise erfolgen. Z. B. werden gesätt. wss. Lsgg. eines Alkali-, Erdalkali- oder  $\text{NH}_4$ -Thiosulfats, wie  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , zunächst in der Kälte langsam mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur völligen Umsetzung der Komponenten versetzt, hierauf auf 80° erwärmt u. h. durch Gaze, Filtertuch usw. filtriert. Dann wird die  $\text{pH}$  des Filtrats auf 3,2—5,8 eingestellt. Dies Prod. wird mit einer wss. Lsg. von der gleichen  $\text{pH}$  eines Prod. vermischt, das durch gleichzeitiges Einleiten von  $\text{SO}_2$  u.  $\text{H}_2\text{S}$ , ersteres im Überschuß, in W. gewonnen wurde. Das Gemisch enthält l. S,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ , Salze von Polythionsäuren, unl. S, W. u. als Verunreinigungen Sulfate. Die Ggw. des S in der Mischung verhindert eine allzu schnelle Verflüchtigung der  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ , andererseits



reicht die Menge des S u. des W. zur fortdauernden Erzeugung neuer Mengen  $H_2S_2O_8$  aus. Beim Bespritzen von Bäumen mit dem Mittel haftet es gut an den Blättern u. kann nicht so leicht durch Regen ausgewaschen werden wie andere S-haltige Präparate. (A. P. 1515803 vom 4/4. 1923, ausg. 18/11. 1924.) SCHOTTL.

### VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**Keijiro Nishio**, *Alter Bergbau in Japan*. Abhandlung über den Gebrauch von Metallen bei den prähistorischen Stämmen u. über den Bergbau u. Metallurgie im alten Japan. (Engin. Mining Journ.-Press 118. 1013—16. 1924. Tokio, Japan.) JUNG.

**E. W. T. Slater**, *Manganbergbau in Indien*. Vf. erörtert V. der Manganerze u. ihre bergmännische Gewinnung. (Engin. Mining Journ.-Press 118. 1017—18. 1924. Hassan, Mysore State, Indien.) JUNG.

**C. W. Mason**, *Temperfarben*. Vf. bespricht die Literatur, welche sich experimentell mit den Anlauffarben der Metalle befaßt u. kommt zu dem Schluß, daß diese Temperfarben durch Interferenz des Lichtes an dünnen Schichten entstehen, welche von der Oberfläche des Metalls u. der Oberfläche einer auf diesem gebildeten mehr oder weniger durchsichtigen Verb. gebildet werden. Eine körnige Struktur des dünnen Films erhöht die Lebhaftigkeit der Farbe, desgleichen eine gewisse Undurchsichtigkeit, bezw. Eigenfärbung des Films. Eine Erklärung durch Brechung u. selektive Reflexion des Lichts reicht allein zur Erklärung der Anlauffarben nicht aus. (Journ. Physical Chem. 28. 1233—44. 1924. Cornell Univ.) BECKER.

**Bruno Schapira**, *Über mechanische Röstöfen*. Zur Verarbeitung von n. Kiesen, von Gasmasse für  $H_2SO_4$ - oder Sulfiterzeugung u. von S-armen Erzen, sowie von Schwefelkies-Zinkblendekonzentraten u. ä. dienen mechan. Röstöfen. Beschrieben u. abgebildet werden ein Röstofen mit Vortrocknung von HUMBOLDT, ein Herkules-Röstofen, ein gekühlter Röstofen mit 7 Stockwerken von WAGNER für Durchsatz von 6—6,5 t hochwertigen Feinkieses, ein BRACQ-MORITZ-Röstofen mit 8 Stockwerken für 8—9 t Durchsatz u. Luftkühlung der Rührarme. Die luftgekühlten Rührarme des LURGI-Ofens werden abgebildet u. eine Frischlaugenbereitung nach dem Lurgi-Verf. beschrieben, ebenso ein Drehtellerofen von KRUPP. (Feuerungstechnik 13. 57—61. 1924.) NEUFELD.

**Kōtarō Honda**, *Über die Schmiedetemperatur des Stahls*. Vf. bestimmt die Abhängigkeit der Längsdehnung von Stählen mit wechselndem C-Gehalt von der Temp. Es zeigt sich, daß die Dehnungs-Temp.-Kurve zwei Minima bei etwa 200° u. 900° u. zwei Maxima bei 760° u. 1200° besitzt. Diese Werte verschieben sich nur wenig mit dem C-Gehalt. Als optimale Schmiedetemperatur kommt 1200° in Betracht. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. 13. 21—25. 1924.) BECKER.

**A. Mallock**, *Spezifische und latente Wärme von Eisen und Stahl*. (Vgl. Nature 113. 566; 114. 429; C. 1924. II. 160. 2451.) Vf. erhitzt wie früher Fe mit Holzkohle (statt Graphit wie bei den ersten Verss.) u. nimmt die Abkühlungskurven der Stähle mit verschiedenem C-Gehalt auf. Es ergibt sich, daß mit steigendem C-Gehalt die Umwandlungsdauer beim Abkühlen von hoher auf tiefe Temp. zunimmt u. die Temp., bei welcher diese Umwandlung vollendet ist, sinkt. Desgleichen nimmt mit steigendem C-Gehalt die gesamte Wärmemenge ab, welche notwendig ist, um den Stahl von Zimmertemp. auf etwa 400° zu erhitzen. Die effektive spezif. Wärme schwankt weitgehend mit dem C-Gehalt. Am stärksten ändert sie sich, wenn C gegen Null abnimmt. Die spezif. Wärmen oberhalb von 850° u. unterhalb von 400° verhalten sich zu einander wie 1:3. (Nature 115. 14. Exeter.) BECKER.

**S. W. J. Smith, A. A. Dee und W. V. Mayneord**, *Der Magnetismus von angelassenen Kohlenstoffstählen*. Eine frühere Arbeit von SMITH u. GUILD (Proc. Physical. Soc. London 24. 342 [1912]) über die Selbstentmagnetisierung von angelassenen Stahlblöcken hatte ergeben, daß das restliche magnet. Moment des

magnetisierten Blockes nicht kontinuierlich Null wird, wenn die Temp. ansteigt, sondern bei etwa 180° des Vorzeichen wechselt u. bei 220° ein Maximum des negativen Moments erreicht wird. Dann fällt es langsam ab, bis das Temperaturgebiet erreicht ist, bei welchen Stahl aufhört ferromagnet. zu sein. Vff. stellen nun fest, daß der Umkehrpunkt bei 180° auf die lamellenartige Struktur des Fe-Fe<sub>3</sub>C-Eutektikums zurückzuführen ist, welches stets in den Stählen enthalten ist. Wird diese Lamellenstruktur zerstört, dann verschwindet auch der Vorzeichenwechsel des magnet. Moments. Durch Messungen wurde festgestellt, wie weit die Stärke des Restmomentes bei 220° von den äußeren Abmessungen des Stahlbarrens u. vom magnet. Feld, welches zur primären Magnetisierung diente, abhängt. Die Resultate sind in Kurven wiedergegeben. (Proc. Physical. Soc. London 37. 1—14. 1924. Birmingham, Univ.)

BECKER.

**E. Walter**, *Ergebnis einer Rundfrage bei den chemischen Fabriken über Erfahrung mit Aluminiumverwendung.* Al-Gefäße sind im Braugewerbe zum Lagern von Bier sehr günstig; es bildet sich ein Al-freier glasurartiger Ansatz aus oxal- u. phosphorsaurem CaO, Eiweiß usw., der das Al vor dem Angriff des gärenden Bieres schützt. Ein Fruchtessig von 2,5% Säure griff 99% ig. Al in der Kälte nicht, beim Sieden nur in Spuren an; die Verwendung von Al-Gefäßen zum Lagern von Essig erfolgt somit bedenkenfrei. Zur Verwendung für Essigleitungen ist Al dagegen unbrauchbar u. zwar greift Spritessig Al 5—30mal stärker an als chem. reine Essigsäure gleicher Konz. (1—10%); der stärkste Angriff geschah bei 1% ig. Säure. Zur Aufbewahrung von Milch u. von gezuckerten u. ungezuckerten Spirituosen eignet sich 99% ig. Al ebenfalls. Auch zum Transporte von HNO<sub>3</sub> werden Al-Gefäße verwendet. Gegen Weinsäure ist Al in der Kälte sehr beständig. (Ztschr. des Vereins deutscher Kupferschmiedereien 1924. Nr. 45 u. 46; Dtsch. Essigind. 28. 342—43. 1924.)

RÜHLE.

**N. F. Budgen**, *Pyrophore Legierungen; ihre Herstellung und Eigenschaften.* Darst. der Gewinnung u. Verwendung des Ce u. seiner Legierungen. (Chem. Trade Journ. 75. 761. 1924.)

JUNG.

**E. P. Polushkin**, *Bestimmung der strukturellen Zusammensetzung von Legierungen mit einem metallographischen Planimeter.* Vff. mißt mittels eines Planimeters in Mikrophotographien von metallograph. Schliffen die von den einzelnen Komponenten eingenommenen Flächen aus u. bestimmt auf diese Weise deren relatives Volumverhältnis. Die Methode eignet sich zur Best. der Volumen der Strukturbestandteile bei binären Eutektika u. anderen binären Legierungen von bekannter Zus. Die Genauigkeit der Messung ist hinreichend groß, um unter Umständen eine chem. Analyse zu ersetzen. Geprüft wurde sie am Bi-Sn-Eutektikum, Ag-Cu-Eutektikum, Fe<sub>3</sub>P-Fe-Eutektikum u. Bronze. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1387. 19 Seiten. New York.)

BECKER.

**L. Quack**, *Ein neues Flammenwerkzeug zum Bleilöten.* Beschreibung des Bleilötbrenners „ASSA“, der es ermöglicht, Blei mit Leuchtgas u. O<sub>2</sub> zu löten. (Chem.-Ztg. 49. 36. Berlin.)

JUNG.

**Minerals Separation Ltd.**, London, *Schwimmbarmachung von Kupfersulfid o. dgl.* Zur unterschiedlichen Schwimmbarmachung von Kupfersulfiden vor anderen Metallsulfiden, wie ZnS, PbS u. FeS durch Anwendung eines bekannten, nur wenig wasserlöslichen Schaumbildners, wie Kresol, wird der letztere einer alkal. Badfl. in einer solchen Menge zugesetzt, die in der verwendeten Wassermenge ohne Anwendung weiterer Lösungsm. vollständig in echte Lsg. übergeht. — Es wird eine prakt. vollkommene Abscheidung des CuS als hochgradiges Konzentrat erzielt. (D. R. P. 405957 Kl. 1a vom 8/7. 1920, ausg. 10/11. 1924. E. Prior. 29/3. 1919.) OE.



**John Allingham**, Los Angeles, V. St. A., *Reduktion von Erzen*. Zur Ausführung der Red. dient ein geneigt angeordneter Schachtofen, in dessen oberen Teil ein fast wagerecht liegender Drehrohrofen mündet. Die zerkleinerten Erze werden mit einem kohlenstoffhaltigen Stoff, wie Kohlepulver, Petroleumrückstände o. dgl. gemischt u. dem Drehrohrofen zugeführt, in dem sie durch die Abhitze des Schachtofens, gegebenenfalls auch durch einen am unteren Ende angebrachten Brenner erhitzt u. teilweise reduziert werden. Aus dem Drehrohrofen gelangt die M. in den Schachtofen, in dem sie mittels in einer Anzahl von Brennern erzeugter Flammen stark erhitzt wird. Als Brennstoff für diese Brenner dienen fl. oder gasförmige Kohlenwasserstoffe, die Menge der zugeführten Luft bezw. sauerstoffhaltigen Luft ist so gewählt, daß der Gehalt an  $O_2$  völlig verbraucht wird u. noch unverbrannte Kohlenstoffverbb zur völligen Red. der Erze vorhanden sind. Das hierbei entstandene Metall sammelt sich am Boden des Schachtofens. (A. P. 1512262 vom 1/8. 1921, ausg. 21/10. 1924.)

KÜHLING.

**Louis Burgess und Maurice Barnett**, New Jersey, *Reduktion von Oxyden*. Oxyde des Al, Ti, Zr, Be, B, Si usw. in reiner Form oder als Erze o. dgl. werden, mit Kohle oder in der Hitze verkohlenden Stoffen gemischt, im letzteren Fall in einer indifferenten bezw. reduzierenden Atm., geglüht, u. im Lichtbogen erhitzt. Je nach der angewendeten Menge Kohle entsteht das entsprechende Metall bezw. Metalloid, sein Carbid oder Gemische dieser Stoffe. Enthält der Rohstoff  $SiO_2$ , so entsteht das entsprechende Silicid, gegebenenfalls neben dem Element, unter Umständen auch zugleich das Carbid u. SiC. Um Verflüchtigung von Teilen der Reaktionserzeugnisse zu verhüten, erfolgt die Umsetzung unter Druck, der mittels des entstehenden CO erzeugt wird. (A. P. 1512271 vom 11/9. 1920, ausg. 21/10. 1924.)

KÜHLING.

**Friedrich Schaffer**, Budapest, *Verbesserung von Formstücken aus austenitischen Manganstählen*. Die Formstücke werden aus Manganstahl hergestellt, dessen Gehalt an Mn größer ist als zur Umwandlung des gesamten vorhandenen C in Mangan-carbid erforderlich ist. Die Formstücke werden zunächst auf Temp. über  $1000^\circ$  erhitzt u. dann abgekühlt; wobei die in der Zeiteinheit zur Einw. gebrachten Wärmekapazitäten planmäßig entsprechend einer den gewünschten Eigenschaften des Formstücks gewählten Zeittemperaturkurve geändert werden, die jedoch innerhalb des einerseits durch die Zeittemperaturkurve der Abschreckung u. andererseits durch die Zeittemperaturkurve der langsamen Abkühlung an freier Luft begrenzten Gebietes verlaufen muß. Die Erzeugnisse sind frei von ausgeschiedenem Carbid. (Oe. P. 97789 vom 16/6. 1919, ausg. 10/9. 1924. D. Prior. 25/4. 1918.) KÜ.

**Vulcan Detinning Company**, Seward, übert. von: **William J. Buttfeld**, North Plainfield, V. St. A., *Rückgewinnung von Zinn aus Altmittel*. Die Rohstoffe, vorzugsweise Weißblech, werden, zweckmäßig mittels h. verd. Alkalilauge, von Farbe, Lack, Fett o. dgl. befreit u. dann bei etwa  $90^\circ$  mit oxydierend wirkenden alkal. Fl. behandelt, z. B. mit NaOH u.  $NaNO_3$  enthaltenden wss. Lsgg. Hierbei löst sich das Sn als Stannat. Aus dieser Lsg. wird das Stannat durch Krystallisation, z. B. nach Anreichern der Lsg. mit NaOH oder  $NaNO_3$  oder beiden, oder nach Einengen u. Abkühlen, abgeschieden, in h. W. gelöst, bei etwa  $80^\circ$  mit Eisenanoden u. Zinn- oder verzinneten Kathoden elektrolysiert u. das an der Kathode gewonnene Sn geschmolzen. Die Mutterlauge von der Krystallisation des Stannats u. der entzinnete Elektrolyt werden zu weiterer Stannatb. in den Vorgang zurückgeleitet. (A. P. 1511590 vom 1/11. 1920, ausg. 14/10. 1924.)

KÜHLING.

**Karl Neumann-Spallart**, Wien, *Reinigung von schwammförmig ausgefalltem Silber oder Gold*. Die aus ihren Lsgg. mittels unedler Metalle gefällten Edelmetalle werden in w. W. verteilt, die anhaftenden unedlen Metalle durch vorsichtigen Zusatz verd.  $HNO_3$  oder anderer Säuren, in diesem Fall unter Mitverwendung eines

Oxydationsmittels gel. u. die Lsg. durch Auswaschen entfernt. (Oe. P. 98169 vom 15/10. 1923, ausg. 10/10. 1924.) KÜHLING.

John A. Boughton, Everett, V. St. A., *Formsand*. Scharfer Sand von hohem Gehalt an SiO<sub>2</sub> u. gleichmäßiger Korngröße wird innig verrührt mit einem dünnen Brei, der durch Vermischen von ein SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reichem, an CaO, Alkali u. dgl. armem Ton mit W. erhalten worden ist. Unter diesen Bedingungen wird jedes Sandkörnchen mit dem Tonbrei überzogen u. das Erzeugnis ist bildsam, haltbar u. hitzebeständig. (A. P. 1511939 vom 26/10. 1922, ausg. 14/10. 1924.) KÜ.

Kemet Laboratories Company, Inc., New York, übert. von: Hugh S. Cooper, Cleveland, V. St. A., *Emailieren von Metallen*. An Stelle oder neben SnO<sub>2</sub> oder ZrO<sub>2</sub> wird den Emailsätzen CeO<sub>2</sub> oder das Oxyd einer anderen seltenen Erde bezw. Gemische von solchen Oxyden zugesetzt. Enthält das Oxyd Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so besitzt die Emailleschicht gelbliche Farbe. Dies kann durch Zusatz von etwas Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vermieden werden. (A. P. 1510829 vom 11/1. 1921, ausg. 7/10. 1924.) KÜHLING.

Ernst Mautner, Wien, *Blatmetalle*. Die Metalle werden in bekannter Weise auf mit Trennschichten aus Gelatine, Harz o. dgl. bedeckten Unterlagen aus Glas, Porzellan, Cellon o. dgl. niedergeschlagen, hierauf an gummiertes Papier oder einen anderen verbrennlichen, zusammenhängenden Stoff gebunden, mit diesem abgezogen, auf mit Fasergips ausgegossene Asbestplatten gelegt u. gegläht. Die Metallhäutchen werden dann, gegebenenfalls in mehreren übereinander gelegten Lagen, durch Pressen oder Walzen verdichtet u. geglättet. Es lassen sich so auch hauchdünne Häutchen unverletzt ablösen u. glätten. (Oe. P. 97406 vom 1/10. 1923, ausg. 10/7. 1924.) KÜHLING.

## IX. Organische Präparate.

H. G. Chickering, *Cyanide und chemische Technik*. Vf. beschreibt die Entw. eines Verf. zur Herst. von NaCN durch Überleiten von N<sub>2</sub> über Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. C bei 975° unter Druck. An Stelle von Soda u. Koks wurde eingedampfte Kochlauge aus der Papierfabrikation vorteilhaft verwendet u. dadurch als Nebenprod. Entfärbungskohle gewonnen. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 967—70; Chem. Trade Journ. 76. 40—41. 1924.) JUNG.

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., übert. von: Koloman Róka, Konstanz i. B., *Verfahren zum Chlorieren von Acetylen*. Man läßt C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. Cl<sub>2</sub> in Ggw. von Katalysatoren u. überhitztem Dampf als Verdünnungsmittel bei Temp. zwischen 400 u. 250° aufeinander einwirken. — Z. B. wird durch ein mit Tonscherben, die mit CuCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> oder FeCl<sub>3</sub> imprägniert sind, beschicktes Tonrohr C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. Cl<sub>2</sub> im Verhältnis von 1:2 u. gleichzeitig überhitzter Dampf geleitet, nachdem das Reaktionsrohr vorher auf die erforderliche Temp. gebracht wurde. Die aus dem Rohr tretenden, lediglich *Chlorierungsprodd. des Acetylen*s, Dampf u. HCl enthaltenden Gase geben bei der Kondensation zwei Schichten, von denen die obere ein wss. HCl-Lsg., die untere schwerere die Cl-Derivv. enthält. Nach Trennung der beiden Schichten können die einzelnen Chlorierungsprodd. durch fraktionierte Dest. abgeschieden werden. (Hierzu vgl. auch A. P. 1418882; C. 1923. II. 1152, bezw. E. P. 174635; C. 1922. IV. 941.) (A. P. 1516350 vom 1/9. 1922, ausg. 18/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER

Auguste Lumière, Lyon, Frankreich, *Herstellung von Thioglycerinsulfosäure und deren Derivaten*. Man behandelt *Epichlorhydrin* bei 15° mit wss. NaHSO<sub>3</sub>-Lsg., löst das *Na-Salz* der *Chlorhydrinsulfosäure* Cl·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·SO<sub>3</sub>Na in W., setzt die theoret. Menge NaHS hinzu u. erhitzt zum Sieden. Man erhält so das *Na-Salz* der *Thioglycerinsulfosäure* SH·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·SO<sub>3</sub>Na. Die wss. Lsg. des Salzes wird mit Ag<sub>2</sub>O versetzt, wobei sich ein gräulicher Nd. bildet, der beim Erwärmen



eine gelb gefärbte Lsg. bildet. Ein Überschuß von Ag<sub>2</sub>O muß vermieden werden, da andernfalls Red. zu metall. Ag (Spiegel) erfolgen würde. Beim Abkühlen auf 0° fällt aus der Lsg. das *Ag-Na-Salz* der *Thioglycerinsulfosäure* AgS·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·SO<sub>3</sub>Na (hierzu vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 540; C. 1923. I. 1406). Außer als innerliches *Antisepticum* kann es auch zur *Konservierung* von *Leim* u. *Gelatine* dienen. Andere Metalle oder Metalloide, wie Hg, Pb, Sb oder As, geben analoge Komplexverb. mit dem Na-Salz der *Thioglycerinsulfosäure*. (F. P. 548343 vom 31/5. 1921, ausg. 12/1. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.,** Leverkusen b. Köln a. Rh., *Darstellung einer komplexen Silberverbindung der Thiodiglykolsäure*, darin bestehend, daß man die Thiodiglykolsäure durch Behandeln mit einer Ag-Verb. in eine komplexe Ag-Verb. überführt. — Z. B. wird Ag<sub>2</sub>O in einer wss. Lsg. von Thiodiglykolsäure unter Erwärmen gel., filtriert u. das Filtrat bis zur eben noch sauren Rk. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert. Nach nochmaligen Erwärmen auf 100° u. 48std. Stehenlassen wird in A. filtriert, wobei das *Ag-Na-Salz* der *Thiodiglykolsäure* ausfällt. Farbloses, in W. ll. Pulver, die neutral reagierende wss. Lsg. ist gut haltbar u. übt keine Beizwrkkg. aus. Anstelle des Ag<sub>2</sub>O können auch die Ag-Salze der Adipinsäure, Zimtsäure, Salicylsäure oder Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet werden. (Schwz. P. 105813 vom 6/7. 1923, ausg. 1/7. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**Carl Mangold,** Wien, **Rudolf Defris** und **Franz Hecke**, Stockerau, *Verfahren zur Gewinnung von Citronensäure oder deren Salzen* aus Citronen oder rohem Citronensaft, dad. gek., daß man den rohen Saft oder die geschälten Citronen bei einem Druck von 3—5at. u. einer Temp. von 130—150°, mit oder ohne Zusatz von Klär- u. Entfärbungsmitteln erhitzt, filtriert, den unl. Rückstand säurefrei auswäscht u. das so gewonnene Filtrat in bekannter Weise auf *citronensaure Salze* oder durch Zerlegung dieser mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf *Citronensäure* verarbeitet. — Als Klär- u. Entfärbungsmittel dienen z. B. Eponit oder gereinigte Tierkohle. Beim Erhitzen des Saftes scheiden sich Eiweiß- u. Schleimstoffe als unl. körniger, besonders leicht auswaschbarer Nd. ab. Das braun gefärbte u. brenzlich riechende Filtrat gibt bei Neutralisation mit Ca(OH)<sub>2</sub> oder CaCO<sub>3</sub> *Calciumcitrat* mit einem Gehalt von 72% an Citronensäure gegen nur 64% bei der bisher im Handel erhältlichen Ware. (Oe. P. 93942 vom 19/7. 1921, ausg. 10/8. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

**Irwin S. Joseph,** Rahway, V. St. A., *Herstellung von Alkalicyaniden*. Fein gepulverter Kalkstickstoff wird in W. verteilt u. durch allmählichen Zusatz eines Alkalisalzes, dessen Säurerest ein unl. Kalksalz bildet, in letzteres u. Alkalicyanamid verwandelt. Als Zusätze dienen z. B. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zweckmäßig, um das Eintreten alkal. Rk. zu verhüten, unter Mitbenutzung von NaHCO<sub>3</sub> bezw. NaHSO<sub>4</sub>. Die vom unl. Kalksalz filtrierte Lsg. wird bei niederer Temp., gegebenenfalls im Vakuum, zur Trockne verdampft u. der Rückstand mit Holzkohle o. dgl. verschmolzen. (A. P. 1510891 vom 23/4. 1923, ausg. 7/10. 1924.)

KÜHLING.

**United States of America,** übert. von: **Graham Edgar,** Washington, V. St. A., *Temperaturregelung bei chemischen Umsetzungen*. Umsetzungen zwischen festen u. fl. Stoffen werden in der Weise durchgeführt, daß der feste Stoff in einem Luftstrom fein verteilt u. in diesem Zustand mit der fein verteilten (verstäubten) Fl. in Berührung gebracht wird. Hierbei werden unerwünschte Temperaturschwankungen vermieden u. das Erzeugnis der Umsetzung zugleich getrocknet. Z. B. wird in dieser Weise *Kalkstickstoff* mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu Harnstoff umgesetzt, Überschuß an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann durch fein verteiltes Rohphosphat neutralisiert werden. (A. P. 1511875 vom 3/1. 1920, ausg. 14/10. 1924.)

KÜHLING.

**Société Anonyme de Produits Chimiques de Saint-Denis,** Paris, *Herstellung von Harnstoff aus Calciumcyanamid*. Man setzt zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 54° Bè. fein gepulvertes CN·N : Ca u. hält hierbei die Temp. durch Außenkühlung unterhalb 35°.

Nach kräftigem Verrühren der M., wird sie einige Stdn. auf 50° erwärmt, fein gemahlen u. mit 40–50° w. W. extrahiert. Nach Abpressen des unl. Anteils wird die wss. Lsg. des *Harnstoffs* mit einer neuen Menge des mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorbehandelten CN·N:Ca vermischt u. getrocknet. Das Prod. ist an Harnstoff angereichert. — Die wss. Harnstofflsg. kann auch vorsichtig mit soviel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert werden, daß die Lsg. ca. 67% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, u. wird dann zur Zers. von CN·N:Ca verwendet, wobei ein Prod. mit noch höherem Harnstoffgehalt entsteht. — Diese Prodd. können auch mit natürlichen *Phosphaten* versetzt u. dann mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 53° Bè. bei ca. 75° behandelt werden. Man erhält ein l., H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. Harnstoff enthaltendes Gemisch, das entweder als solches oder nach Extraktion mit W. u. Eindampfen unterhalb 75° als *Mischdünger* Verwendung finden kann. (F. P. 547514 vom 19/5. 1921, ausg. 18/12. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

**Eduard Kopetschni, Graz, Darstellung von Hydrazoderivaten des Anthrachinons**, dad. gek., daß man Azoanthrachinone mit (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S behandelt. — Man erhitzt z. B. *2,2'-Azoanthrachinon* in alkoh. Suspension mit wss. (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S-Lsg. zum Sieden, bis der schwachgelbliche Ausgangsstoff eine kräftig ziegelrote Färbung angenommen hat. *2,2'-Hydrazoanthrachinon* ist in h. A., Eg. u. Xylol fast unl., in Anilin u. Nitrobenzol in der Wärme ll. mit hellgelber Farbe, aus diesen Lsgg. krystallisiert es in roten Blättchen beim Erkalten wieder aus; stärkere Reduktionsmittel u. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> führen es in *2-Aminoanthrachinon* über. — Das in analoger Weise aus *1,1-Azoanthrachinon* erhaltliche *1,1'-Hydroazoanthrachinon* ist ein in A. u. Eg. unl., in Nitrobenzol mit gelbroter Farbe l. violettrotes Pulver. Die Prodd. sind Ausgangsstoffe für die Herst. von Farbstoffen. (Oe. P. 96528 vom 17/6. 1922, ausg. 10/4. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel (Schweiz), Darstellung von Bromdiäthylacetylbenzylamin**, dad. gek., daß man Bromdiäthylacetylhalogenide auf Benzylamin einwirken läßt. — Die Rk. wird zweckmäßig in Ggw. indifferenten Verdünnungsmittel, wie Ä., u. von halogenwasserstoffsäurebindenden Stoffen, wie NaOH oder einem Überschuß von Benzylamin, ausgeführt. Beispiele für die Herst. des Amids unter Verwendung von *Bromdiäthylacetylbromid* sind angegeben. Das *Bromdiäthylacetylbenzylamin*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·CO·C(Br)·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, farblose, schwach bitter schmeckende Krystalle, F. 59–60°, swl. in W., ll. in A., Ä. u. Bzl., besitzt wertvolle sedative u. hypnot. Eigenschaften u. findet, da es nur wenig tox. wirkt, therapeut. Verwendung. (Schwz. P. 102419 vom 28/10. 1922, ausg. 1/12. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

**National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: Homer W. Hillyer, Farmington, Connecticut, V. St. A., Herstellung von 6-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfosäure**. Reine *2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfosäure* wird in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gel. u. bei einer Temp. von 0° oder darunter mit der annähernd theoret. erforderlichen Menge Mischsäure nitriert. — Die Nitrosäure wird so in derart reinem Zustande gewonnen, daß sie ohne besondere Abscheidung nach Neutralisation der konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Alkali diazotiert u. mit Azofarbstoffkomponenten gekuppelt werden kann. Gießt man die Reaktionslsg. auf Eis u. krystallisiert das ausgeschiedene Rohprod. aus h. W. um, so wird die *6-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfosäure* in durchsichtigen gelben Prismen erhalten, die Lsg. in verd. Alkali ist orangegelb gefärbt, auf Zusatz von mehr Alkali dunkler werdend; Mononatriumsalz aus h. W. dunkelrote Platten mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O, gegen Congo sauer reagierend, die h. wss. Lsg. zers. Carbonate, NaCl fällt aus ihr das Na-Salz nahezu quantitativ in leuchtenden gelblichroten Krystallen aus. (A. P. 1504044 vom 12/3. 1920, ausg. 5/8. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

**National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: Don W. Bissell und Robert B. Mc Cann, Buffalo, New York, V. St. A., Herstellung**



von 3-Oxy-4',4''-tetraäthylhydriaminotriphenylmethandisulfosäure. Man kondensiert 1 Mol. *m*-Oxybenzaldehyd mit mindestens 2 Mol. Diäthylanilin in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 66° Bé. bei 60—115°, gießt den Inhalt des Gefäßes in eine eiserne Pfanne, zerkleinert die erkaltete Schmelze u. vermahlt das entstandene Sulfat des 3-Oxy-4',4''-tetraäthylhydriaminotriphenylmethans zu einem groben Pulver. Dieses wird in ein Gemisch aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 66° Bé. u. 26%<sub>ig</sub>. Oleum eingetragen, wobei die Temp. nicht über 30° steigen soll, gibt weitere Mengen 26%<sub>ig</sub>. Oleum hinzu u. rührt 48 Stdn. bei 23—27°. Hierauf wird das Sulfonierungsgemisch in W., das sich in einem verbleiten Kessel befindet, unter starkem Rühren eingegossen. Beim Abkühlen auf 15° scheidet sich das Hydrat der Disulfosäure in grauweißen feinen Krystallen ab, die mehrfach mit h. W. gewaschen, filtriert u. durch einen Luftstrom getrocknet werden. Das Prod. verliert bei ca. 70° sein gesamtes Krystallwasser u. geht in die wasserfreie 3-Oxy-4',4''-tetraäthylhydriaminotriphenylmethandisulfosäure, feines, in W. u. verd. Säuren wl., in Alkalien ll. Pulver, über, F. 282—282,5°, leicht wieder durch Einw. von W. das Hydrat rückbildend. Das Vorliegen einer zweibas. Säure ergibt sich darans, daß das Prod. zur Lsg. ca. 2 Äquivalente NaOH benötigt. (A. P. 1509413 vom 29/11. 1920, ausg. 23/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Édouard Goutal und Henri Hennebutte, Paris, *Abscheidung von Phenolen aus Alkaliphenolatlösungen*. An Stelle der CO<sub>2</sub> aus Kalkbrennöfen werden die bei der trocknen Dest. von Brennstoffen, wie Torf oder Braunkohle, zunächst entstehenden an CO<sub>2</sub> reichen Gase in die wss. Lsgg. der Alkaliphenolate eingeleitet — Neben Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden so die freien Phenole erhalten. Gleichzeitig werden die aus den Lsgg. austretenden Gase an CO, H u. CH<sub>4</sub> angereichert u. können so zu Heizzwecken nutzbar gemacht werden, während sie ursprünglich nahezu unverbrennlich sind. (E. P. 545137 vom 11/11. 1921, ausg. 6/10. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: Don W. Bissell, Buffalo, New York, V. St. A., *Herstellung von m-Nitrobenzaldehyd*. Man trägt allmählich in die 2 $\frac{1}{2}$ -fache Menge Nitriersäure, enthaltend ca. 28—30% HNO<sub>3</sub>, 63—66% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 4—7% W., unter Rühren u. Innehaltung einer Temp. von 5 bis 10% Benzaldehyd ein, filtriert die ausgeschiedenen Nitroverb. ab, wäscht sie mit einer 40° w. Waschl. u. scheidet aus dem gebildeten Öl den *m*-Nitrobenzaldehyd durch dreimalige fraktionierte Krystallisation ab. Die ölige Mutterlauge enthält dann in der Hauptsache *o*-Nitrobenzaldehyd. Die Ausbeute an Mononitroderiv. beträgt ca. 92—95%. B. von Nitrobenzoesäure tritt bei dem Verf. nicht ein. Der *m*-Nitrobenzaldehyd dient als Ausgangsstoff für die Herst. von *m*-Aminobenzaldehyd. (A. P. 1509412 vom 24/1. 1920, ausg. 23/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Paul Karrer, Zürich (Schweiz), *Darstellung von Phlorisocapronophenon*, darin bestehend, daß man Phloroglucin mit Isocapronsäurenitril u. Halogenwasserstoff zu dem Ketimidchlorhydrat kondensiert u. letzteres durch Verkochen mit W. zu Phlorisocapronophenon verseift. (Hierzu vgl. auch KARRER u. ROSENFELD, Helv. chim. Acta 4. 707; C. 1922. I. 327.) (Schwz. P. 102196 vom 6/11. 1922, ausg. 1/12. 1923. Zus. zu Schwz. P. 97749; C. 1923. IV. 828.) SCHOTTLÄNDER.

La Industrial Resinera-Ruth, S. A., Bilbao, Spanien, *Darstellung eines Gemisches von Camphen und Isobornylester aus Pinenchlorhydrat* durch Erhitzen mit einer Fettsäure u. fettsaurem Zn, dad. gek., daß man die Entchlorung bei Temp., die über dem Kp. der angewandten Fettsäure liegen, vornimmt. — Z. B. wird Pinenchlorhydrat mit einer bereits einmal zur Entchlorung gebrauchten Zn-Acetat-Eg.-Lsg., enthaltend Eg., Zn-Acetat, etwas Na-Acetat, wenig NaCl u. Terpene, 4 Stdn. unter Druck auf 120—125° erhitzt, dann wasserfreies Na-Acetat zugefügt u. noch  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 100° gerührt. Nach mehrstd. Stehen scheidet sich die *Terpenschicht* klar ab. Diese u. das ebenfalls ausgeschiedene NaCl werden abgetrennt, worauf die Zn-Acetat-Eg.-Lsg., nach entsprechendem Konzentrieren, wieder ge-

brauchsfertig ist. (Schwz. P. 105232 vom 24/5. 1923, ausg. 2/6. 1924. Span. Prior. 5/1. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

The Grasselli Chemical Company, Ohio, übert. von: Roger N. Wallach, New York, V. St. A., Herstellung von 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure. Man behandelt eine homogene Schmelze von  $\beta$ -Naphtholalkali in  $\beta$ -Naphthol bei ca. 200—300° mit CO<sub>2</sub> unter erhöhtem Druck. — Z. B. wird wasserfreies  $\beta$ -Naphthol-Na unter Rühren bei 225° in  $\beta$ -Naphthol gel. u. unter Druck in die Schmelze CO<sub>2</sub> eingeleitet, wobei die Temp. auf 250° gesteigert wird. Beim Erkalten wird der Autoklavinhalt mit W. extrahiert u. das gebildete Na-Salz der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure vom  $\beta$ -Naphthol in bekannter Weise getrennt. Das Verf. bietet den Vorteil, das die B. der isomeren 2-Oxynaphthalin-1-carbonsäure u. deren Zersetzungsprodd., Naphthoxanthon u. W., fast ganz vermieden wird. (A. P. 1470039 vom 19/7. 1922, ausg. 9/10. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: Lee H. Cone, Mountain Lakes, New Jersey, V. St. A., Herstellung von 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure. Molekulare Mengen  $\beta$ -Naphthol u. NaOH werden in der eben ausreichenden Menge W. gel. u. im geschlossenen Gefäß unter vermindertem Druck mit Paraffinwachs erhitzt, bis das W. nahezu ganz ausgetrieben ist. Hierauf wird die Temp. auf 200° gesteigert u. die M. bis zur vollständigen Entwässerung bei dieser Temp. gehalten. Beim Erkalten erhält man eine feste Paraffinmasse, in der das absol. trockene  $\beta$ -Naphtholnatrium gleichmäßig fein verteilt ist. Zur Überführung in die Carbonsäure wird die geschmolzene Paraffinmasse auf 125—130° abgekühlt u. unter Rühren u. Druck mit CO<sub>2</sub> behandelt, wobei die Temp. zum Schluß auf ca. 250° gesteigert. Zur Trennung des Na-Salzes der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure vom Paraffin wird die erkaltete M. aus dem Autoklav entnommen u. mit h. W. ausgelaugt, wobei das Na-Salz der Säure gel. wird, während das Paraffin auf der Oberfläche der Lsg. schwimmt, von der es leicht abgehoben werden kann. (A. P. 1503984 vom 15/2. 1922, ausg. 5/8. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von 4-Oxynaphthalin-1-phenylketon, dad. gek., daß man auf 1 Mol.  $\alpha$ -Naphthol, unter Ausschluß von Alkalien, mindestens 1 Mol. Benzotrichlorid einwirken läßt. — Man kann auch in Ggw. indifferenten Verdünnungsmittel u. von Kondensationsmitteln arbeiten. Beispiele sind angegeben für die Kondensation in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bezw. von ZnO in einer Lsg. von Nitrobenzol. Das durch Umlösen aus Bzl. gereinigte 4-Oxynaphthalin-1-phenylketon ist ident. mit dem nach D. R. P. P. 378908 u. 378909; C. 1923. IV. 593 durch Abspaltung von CO<sub>2</sub> aus der entsprechenden 3-Carbonsäure erhaltlichen Prod. (Schwz. P. 105396 vom 6/3. 1923, ausg. 16/6. 1924. Z. s. zu Schwz. P. 98559; C. 1923. IV. 593.) SCHOTTLÄNDER.

The Barrett Company, New Jersey, übert. von: George C. Bailey, Woodcliff-on-Hudson, New Jersey, V. St. A., Herstellung von Anthrachinon und dessen Kernsubstitutionsprodukten. Benzoyl-o-benzoesäure oder deren Kernsubstitutionsprodd. werden bei erhöhter Temp. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Oleum behandelt u. die Reaktionsprodd. möglichst schnell, unter Vermeidung des Überkochens u. ständigem Rühren, in h. W. gegossen. Hierbei scheiden sich das Anthrachinon u. die kernsubstituierten Deriv. in leicht filtrierbarer, kristallisierter Form ab. Beispiele sind angegeben für die Herst. von 2-Methylantrachinon aus m-Methylbenzoyl-o-benzoesäure, — von Anthrachinon aus Benzoyl-o-benzoesäure, u. von 2-Chloranthrachinon aus m-Chlorbenzoyl-o-benzoesäure. Die betreffenden Ausgangsstoffe entstehen durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Toluol, bezw. Bzl., bezw. Monochlorbenzol in Ggw. von AlCl<sub>3</sub>. (A. P. 1515325 vom 8/2. 1921, ausg. 11/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

The Eli Lilly & Company, übert. von: Horace A. Shonle, Indianapolis, Indiana, Herstellung von C,C-Dialkylbarbitursäuren. Man kondensiert in der üblichen



Weise Harnstoff in Ggw. von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> mit *Isobutyläthyl-* bzw. *Isoamyläthylmalonsäuredialkylestern*. — *Isobutyläthylbarbitursäure* aus W. Krystalle, F. 174 bis 176°. — *Isoamyläthylbarbitursäure* aus W. Krystalle, F. 153—155°. Die Prodd. sind wl. in k., etwas l. in h. W., ll. in A. u. Ä., schwach bitter schmeckend; Na-Salze ll. in k. W., weniger l. in absol. A. Die l. Salze finden in Form von subcutanen Injektionen therapeut. Verwendung, die freien Säuren auch per os. Das Verhältnis zwischen wirksamer u. letaler Dosis liegt bei den Prodd. wesentlich günstiger als bei der Diäthylbarbitursäure, der Diisobutylbarbitursäure u. der n. Butyläthylbarbitursäure, die sie zum Teil durch geringere Giftwrkg. übertreffen. (A. PP. 1514572 u. 1514573 vom 21/3. 1921, ausg. 4/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel (Schweiz), Darstellung von Lobelin.** Man setzt zu einem Gemisch der Alkaloide von *Lobelia inflata* *Anthrachinon-β-monosulfosäure*. Hierbei scheidet sich das wl. *anthrachinon-β-monosulfosäure-α-Lobelin* ab, worauf man filtriert u. das Salz durch eine Base zerlegt. — Z. B. wird das von nicht bas. Begleitstoffen befreite Alkaloidgemisch in A. gel., filtriert, mit einer alkoh. Lsg. von *Anthrachinon-β-monosulfosäure* versetzt u. nach 24-std. Stehen das ausgeschiedene Salz abgesaugt. Das *anthrachinon-β-monosulfosäure-α-Lobelin* C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N·C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>H)<sup>β</sup>, aus A. kanariengelbe, dünne, rhomb. Blättchen oder Spieße, oberhalb 200° unter Braunfärbung erweichend u. von 206° (korr.) an unter Zers. schm., swl. in k. A., in 150 Teilen sd. A. l., in k. W. nahezu unl., mit 21% N u. 5,0% S, wird feingepulvert in W. suspendiert u. unter Ausschütteln mit Ä. durch NH<sub>3</sub> zerlegt. Beim Verdunsten des Ä. bleibt reines *α-Lobelin* zurück, das auf das Chlorhydrat wei er verarbeitet werden kann. — Man kann auch die in Ä. gel. Rohbasen aus *Lobelia inflata* durch [äth. Oxalsäure als *Oxalate* fällen, diese in A. lösen u. alsdann aus der alkoh. Lsg. wie oben mit *Anthrachinon-β-monosulfosäure* das Salz des *α-Lobelins* abscheiden. — Oder man trennt das therapeut. wertvolle *α-Lobelin* von den Begleitalkaloiden durch Ausschütteln des in einem mit W. nicht mischbaren organ. Lösungsm. gel. Alkaloidgemisches mit einer wss. Lsg. der *Anthrachinonsulfosäure* u. krystallisiert das *anthrachinon-β-monosulfosäure-α-Lobelin* aus A. um. (Schwz. P. 102143 vom 20/11. 1922, ausg. 17/12. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

J. H. Calbeck, *Von 50 Pfund in der Stunde zu 15 tons im Tag. Ein typisches Problem chemisch-technischer Entwicklung.* Vf. beschreibt die Verss. u. Übertragung ins Große der Herst. von *Bleiweiß*. Geschmolzenes Blei wurde in einer Naturgasflamme unter Zuleitung von SO<sub>2</sub> zerstäubt. Das Verf. lieferte bei geeigneten Bedingungen ein besonders weißes Prod. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 920—24. 1924. Joplin.) JUNG.

Gasnier, *Malerei auf Zement verwirklicht durch Verwendung von „Cimac“* „Cimac“ ist ein Verputz, der das Malen auf Zement wie auf Holz ermöglicht. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 6. 355—57. 1924. Nantes.) JUNG.

Robert Mohr, Eibergen, Holland, *Vorrichtung zum Bleichen von Textilgut* nach D. R. P. 311456 dad. gek., daß das Expansionsgefäß mittels der Luftpumpe unter einen Druck gesetzt wird, der nur um so viel unter dem Druck im Bleichkessel liegt, daß der Überlauf aus diesem in das Expansionsgefäß gesichert ist, u. daß der Druckunterschied zwischen dem Expansionsgefäß u. dem Bleichkessel durch eine zwischen beide eingeschaltete Druckausgleichvorrichtung aufrecht oder annähernd aufrecht erhalten wird, deren aus zwei miteinander verbundenen Kolben zweier Druckzylinder bestehende Druckregler einerseits unter dem Drucke im Bleichkessel, andererseits unter demjenigen im Expansionsgefäße steht, u. entsprechend dem auf-

recht zu erhaltenden Druckunterschiede einseitig belastet, auf ein Regelungsventil in der Druckleitung wirkt. (D. R. P. 407293 Kl. 8a vom 30/5. 1923, ausg. 19/12. 1924. Zus. zu D. R. P. 31546; C. 1919. II. 776.) FRANZ.

**Kochelwerk Aktiengesellschaft für chemische Erzeugnisse**, Berlin, *Herstellung von Bleicherden*, die auch zur Erzeugung von Körperfarben geeignet sind, dad. gek., daß man natürliche oder künstliche Silicate mit alkal. Lsgg. organ. Stoffe erwärmt, alsdann in bekannter Weise neutralisiert, auswäscht u. trocknet. (D. R. P. 407618 Kl. 12i vom 5/4. 1922, ausg. 18/12. 1924.) KAUSCH.

**American Tripoli Company**, übert. von: **Ralph A. Airheart**, Seneca, Missouri, *Waschverfahren*. Man setzt zu der Waschl. einen reibend u. adsorbierend wirkenden Stoff, wie amorphe kieselensäurehaltige Ablagerungen, z. B. Tripoli, durch den Zusatz wird Zeit u. Seife erspart. Man behandelt das zu reinigende Gut, Wäsche, in einer Waschmaschine mit der Seifenlg. u. gibt nach einiger Zeit den kieselensäurehaltigen Stoff zu. (A. P. 1515647 vom 8/5. 1922, ausg. 18/11. 1924.) FR.

**Société Alsacienne de Produits Chimiques**, Elsaß, *Herstellung einer zum Fixieren von basischen Farbstoffen auf Baumwolle dienenden Beize*. Man erhitzt Ellagsäure mit Schwefel u. NaOH oder Na<sub>2</sub>S, bis die H<sub>2</sub>S-Entwicklung aufhört, leitet nach dem Erkalten Luft durch u. säuert an; das Prod. ist in Alkalien l. u. zieht unter Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder NaCl auf Baumwolle; es dient als Ersatz für Tannin zum Fixieren bas. Farbstoffe, die Färbungen sind wasch- u. seifenechter als die mit Hilfe von Tannin hergestellten Färbungen. (F. P. 575652 vom 26/3. 1923, ausg. 4/8. 1924.) FRANZ.

**Joseph Pokorný**, Seine, Frankreich, *Reservieren der pflanzlichen Faser gegen substantive Farbstoffe und Küpenfarbstoffe*. Man behandelt die pflanzliche Faser mit Tannin u. Brechweinstein; beim Verweben von behandeltem Garn mit unbehandeltem u. Färben mit substantiven Farbstoffen erhält man Weiß- bzw. Bunt- effekte. Bedruckt man Baumwollgewebe mit einer verdickten Mischung von Tannin u. einem bas. Farbstoff, dämpft u. behandelt mit Brechweinstein, so erhält man nach dem Färben mit substantiven Farbstoffen oder Küpenfarbstoffen echte Buntreserven. (F. P. 575818 vom 14/1. 1924, ausg. 6/8. 1924.) FRANZ.

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **August Leopold Laska** und **Arthur Zitscher**, Offenbach a. M.), *Erzeugung echter schwarzer Färbungen auf der Faser*. (D. R. P. 403991 Kl. 8m vom 18/4. 1923, ausg. 11/10. 1924. Zus. zu D. R. P. 383903; C. 1924 I. 2306. — C. 1924. II. 2503.) FRANZ.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Georg Rudolph**, Köln-Mülheim), *Herstellung von Effektfäden aus tierischen Fasern*, dad. gek., daß man Gerbstoffe in Verb. mit Sn-Salzen unter Verwendung von Ameisensäure auf der Wolle niederschlägt. — Man erhält Effektfäden, die der Wäsche u. Walke widerstehen, u. die mit unbehandelter Wolle verwebt, im Stück gefärbt rein weiß bleiben. Bunteffekte erhält man, wenn man unter Zusatz von Tannin färbt. (D. R. P. 407834 Kl. 8m vom 10/4. 1923, ausg. 23/12. 1924.) FR.

**Kaumagraph Co.**, New York, übert. von: **Trowbridge Marston**, Morristown, und **Winthrop Stanley Lawrence**, Brooklyn, *Druckfarbe für Gewebstoffe* bestehend aus einem neutralen, leicht oxydierbaren Träger, einem Trockenmittel u. einem Farbstoff, wie Bronzestaub, Chromgelb, Mennige, Ruß u. dgl. Der neutrale Träger besteht z. B. aus einer Mischung von Paracumaron, gekochtem Leinöl u. zweckmäßig etwas Mineralöl. Die Farbe wird zunächst in dem gewünschten Muster auf Papier aufgebracht, das Papier mit der bemusterten Seite auf den Gewebstoff gelegt u. die Übertragung durch Erhitzen, z. B. mittels Plätteisens bewirkt. (A. P. 1511816 vom 7/4. 1923, ausg. 14/10. 1924.) KÜHLING.

**British Celanese Limited**, formerly **British Cellulose and Chemical Manufacturing Company Limited**, London, und **George Holland Ellis**, Spondon



b. Derby, *Färben und Drucken von Celluloseacetat*. Man färbt mit den Leukoverb. der Arylbenzo- oder -naphthochinonmonoimide bezw. Indophenole mit oder ohne Zusatz von Schutzkolloiden u. behandelt dann mit Oxydationsmitteln wie Luft, Hypochloriten, Peroxyden. Der Farbstoff Dimethyl-p-aminophenol-1,4-naphthochinonmonoimid färbt Acetylcellulose aus der Hydrosulfitküpe nach erfolgter Oxydation blau. (E. P. 220505 vom 17/3. 1923, ausg. 11/9. 1924.) FRANZ.

British Dyestuffs Corporation, Limited, James Baddiley, Arnold Shepherdson, Herbert Swann, James Hill und Leslie Gordon Lawrie, Blackley, Manchester, *Färben von Celluloseacetat oder Celluloseacetat enthaltenden Geweben*. Man dispergiert unl. Farbstoffe, die zu Celluloseacetat Verwandtschaft besitzen mit Hilfe der Kondensationsprodd., die man durch Einw. von Naphthalin auf CH<sub>2</sub>O in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten kann; man vermischt die Farbstoffe, z. B. Monoazofarbstoff aus diazotiertem p-Nitranilin u. Diphenylamin, Aminoanthrachinone usw., mit dem Naphthalin-Formaldehyd-Kondensationsprod., die erhaltene Paste, die auch getrocknet werden kann, wird in W. eingetragen, nach dem Vermischen wird mit der Celluloseacetatseide eingegangen u. bei 70–80° gefärbt. (E. P. 224077 vom 19/10. 1923, ausg. 27/11. 1924.) FRANZ.

Durand & Huguenin, A.-G., Basel, Schweiz, *Färben und Drucken mit Küpenfarbstoffen*. Man tränkt die Faser mit der Mischung des Salzes eines Esters von Leukoküpenfarbstoffen u. einem Oxydationsmittel, Chlorate, der ein Katalysator, Kaliumferricyanid, Ammoniumvanadat oder Osmiumtetroxyd, zugesetzt sein kann, u. entwickelt die Färbung durch Dämpfen; Reserveeffekte erhält man, wenn das Gewebe vor dem Dämpfen mit alkal. reagierenden Salzen, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na-Acetat, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oder Reduktionsmitteln, Hydrosulfit bedruckt, wenn man der Reserve bas. Farbstoffe, Nitrosaminrot, Küpenfarbstoffe usw. zusetzt, so erhält man bunte Effekte. (E. P. 220964 vom 25/8. 1924, Auszug veröff. 22/10. 1924. Prior. 25/8. 1923. zus. zu E. P. 203681; C. 1924. I. 1109.) FRANZ.

Columbian Carbon Company, Williamsport, übert. von: George Charles Lewis, New Dorp, V. St. A., *Herstellung von Ruß*. Die rußerzeugenden Flammen berühren Böden von hin u. her bewegten, offenen gekühlten Metallkästen. Sie werden selbst durch Metalldrähte gekühlt, welche zwischen ihren heißesten Teilen u. den Kästen angeordnet sind u. ebenfalls hin u. her bewegt werden. Durch je zwei dieser Drähte oder je einen von ihnen u. die darüber angeordneten Kästen wird elektr. Strom geleitet. (A. P. 1510485 vom 30/3. 1923, ausg. 7/10. 1924.) KÜ.

Hermann Cajar, Mödling, Niederösterreich, *Pigmentschwarz für graphische Zwecke*. Das durch Oxydation von Anilinsalzen mit Chromaten bei Ggw. von CuSO<sub>4</sub> entstehende Anilinschwarz wird mit Mineralsäuren behandelt. Dabei wird das im Anilinschwarz vorhandene Chrom größtenteils gel., das Erzeugnis enthält nur noch etwa 8%, vorzugsweise aus CuO bestehender Asche. Es ist für graph. Zwecke im Gegensatz zu dem nicht mit Säure behandelten Farbstoff vorzüglich geeignet. (Oe. P. 97412 vom 12/4. 1923, ausg. 10/7. 1924.) KÜHLING.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Leichtlösliche diazotierbare Azofarbstoffe*. (D. R. P. 404262 Kl. 22a vom 25/7. 1920, ausg. 16/10. 1924. Zus. zu D. R. P. 394001; C. 1924. II. 2422. — C. 1921. IV. 267 [FRITSCHÉ].) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: Richard Stüsser, Köln-Deutz), *Darstellung von Azofarbstoffen*, darin bestehend, daß man die gemäß dem Verf. des Hauptpatents verwendeten diazotierten Nitraniline durch andere Diazo-, Tetrazo- oder Polydiazoverb. ersetzt. — Der Farbstoff aus diazotierten Dehydrothiotoluidindisulfosäure u. *Acetessig-5-nitro-4-chlor-2-anisidid* färbt Baumwolle gelb; man kann die Farbstoffe auf der Faser erzeugen oder zur Herst. von Farblacken benutzen; das *Acetessig-5-nitro-4-chlor-2-anisidid*

kann auch als Entwickler dienen. (D. R. P. 404354 Kl. 22a vom 10/2. 1923, ausg. 17/10. 1924. Zus. zu D. R. P. 402869; C. 1924. II. 2502.) FRANZ.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Erzeugung von Azofarbstoffen auf der pflanzlichen Faser*. Die mit 2,3-Oxynaphthoilylarylendiaminen getränkte Faser wird mit neutralen oder alkal. Lsgg. von Diazoverbb., denen l. Salze zugesetzt sein können, entwickelt; man kann hierzu auch Diazoverbb. verwenden, die bei der üblichen Entw. in saurer Lsg. nicht gebraucht werden können. Die mit Bis-(2,3-oxynaphthoyl)-1,5-naphthylendiamin getränkte Faser liefert mit diazotiertem *ψ*-Cumidin blaurote Färbungen, mit Bis-(2,3-oxynaphthoyl)-*m*-toluylendiamin u. Diazobenzol erhält man gelbrote Färbungen. (E. P. 221359 vom 27/9. 1923, ausg. 2/10. 1924.) FRANZ.

**L. B. Holliday & Co., Ltd., Arthur Clayton und Joseph Arthur Stokes**, Deighton, Huddersfield, *Hydrazonfarbstoffe*. Man erwärmt 2-Naphthylhydrazin-5,7-disulfonsäure mit Dioxysäure in saurer Lsg. Der Farbstoff färbt Wolle gelb. (E. P. 222031 vom 13/2. 1924, ausg. 16/10. 1924.) FRANZ.

**Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow (Erfinder: Werner Lange, Berlin-Friedenau, und Ludwig Neumann, Berlin), *Darstellung von Tetrakisazofarbstoffen*. (D. R. P. 404355 Kl. 22a vom 16/12. 1921, ausg. 16/10. 1924. Zus. zu D. R. P. 397699; C. 1924. II. 2703. — C. 1923. IV. 990.) FRANZ.

**National Aniline & Chemical Company, Inc.**, New York, übert. von: James P. Penny, Buffalo, New York, V. St. A., *Polyazofarbstoffe*. Man vereinigt 2 Mol. der Diazoverbb. von Aminoazosulfonsäuren der Benzolreihe, wie Aminoazobenzol-, Aminoazotoluoldisulfonsäure mit 1 Mol. des 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylharnstoff-7,7'-disulfonsäure. Die Farbstoffe färben Baumwolle in leicht ätzbaren sauren, alkali- u. lichtechten roten Tönen, in neutralem Glaubersalzbad wird nur Baumwolle gefärbt, während Wolle u. Seide ungefärbt bleibt, aus saurem Bade wird Wolle u. Seide gefärbt. (A. P. 1509442 vom 13/7. 1922, ausg. 23/9. 1924.) FRANZ.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Schweiz, *Herstellung von Trisazofarbstoffen*. Man kuppelt diazotierte Amine der Benzol- oder Naphthalinreihe mit einer weiter diazotierbaren Mittelkomponente, diazotiert wieder, vereinigt mit der gleichen oder einer anderen Mittelkomponente u. kuppelt nach nochmaligem Diazotieren mit 1-Arylamionaphthalinsulfosäuren. Der Farbstoff aus 1-Naphthylamin-6(7)-sulfosäure → 1-Naphthylamin-6(7)-sulfosäure → 1-Naphthylamin-6(7)-sulfosäure → 1-Phenylaminonaphthalin-8-sulfosäure färbt Baumwolle grau; verwendet man als Anfangskomponente 1-Methyl-2-aminobenzol-4-sulfosäure, so erhält man einen grünlichgrauen Farbstoff. Mit *α*-Naphthylamin als Anfangskomponente erhält man einen schwarz färbenden Farbstoff. Die Färbungen sind licht- u. waschecht. (E. P. 575761 vom 11/1. 1924, ausg. 6/8. 1924.) FRANZ.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: Max Weiler), *Darstellung von Triarylmethanfarbstoffen*. (D. R. P. 406538 Kl. 22b vom 9/7. 1922, ausg. 21/11. 1924. — C. 1924. II. 2425.) FRANZ.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Phthaleinfarbstoffe*. Man kondensiert Fluoresceinechlorid oder seine Deriv. mit *v-m*-Xylidin in Ggw. von ZnO u. ZnCl<sub>2</sub> bei 200—210°; nach dem Auskochen des pulverisierten Prod. mit verd. HCl, Waschen u. Trocknen wird es bei niedriger Temp. sulfoniert, der erhaltene Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade in gelbstichig roten Tönen. (E. P. 223596 vom 17/10. 1924, Auszug veröff. 17/12. 1924. Prior. 18/10. 1923.) FRANZ.

**British Dyestuffs Corporation Limited**, James Baddiley und William W. Tatum, Manchester, England, *Farbstoffe der Anthrachinonreihe*. (D. R. P. 405643 Kl. 22b vom 18/4. 1923, ausg. 4/11. 1924. E. Prior. 28/4. 1922. — C. 1923. IV. 949.) FRANZ.



**Georg Kalischer und Heinrich Salowski**, Mainkur b. Frankfurt a. M., *Herstellung von Dichlorderivaten des N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins*. Man verteilt N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin in geschmolzenem Schwefel u. leitet durch die M. Cl<sub>2</sub> bei Temp., die über dem Kp. des S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 210—220°; das erhaltene Dichlor-N-dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin färbt Baumwolle auch aus hartem W. in grünstichig blauen, chlorechten Tönen. (A. P. 1509808 vom 10/4. 1924, ausg. 23/9. 1924.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Pyrazolonfarbstoffe*. (D. R. P. 404647 Kl. 22 a vom 12/5. 1923, ausg. 20/10. 1924. Schwz. Priorr. 11., 18., 22., 24., 28/11., 1/12. 1922, 5., 10/1. u. 13/4. 1923 u. Schwz. PP. 105649, 105650, 105651, 105652, 105653 vom 13/4. 1923, ausg. 1/7. 1924. Zus.-Patt. zu Schwz. P. 100479; C. 1924. II. 1278. — C. 1924. II. 1278.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Chromhaltige Pyrozolonfarbstoffe*. (D. R. P. 405722 Kl. 22 a vom 12/5. 1923, ausg. 6/11. 1924. Schwz. Priorr. 14/11. 2/12. 1922 u. 13/4. 1923. Schwz. PP. 105654, 105655 vom 13/4. 1923, ausg. 1/7. 1924. Zus. Patt. zu Schwz. P. 100480; C. 1924. II. 1278. — C. 1924. II. 1278.) FRANZ.

**National Aniline & Chemical Company, Inc.**, New York, übert. von: **Leon W. Geller**, Hamburg, New York, *Pyrazolonazofarbstoffe*. Man vereinigt Diazobenzol mit 1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon; der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade in säure- u. lichtechten gelben Tönen; er kann auch zur Lackherst. verwendet werden. (A. P. 1511074 vom 30/11. 1923, ausg. 7/10. 1924.) Fz.

**Leopold Cassella & Co. G. m. b. H.**, Frankfurt a. M., (Erfinder: **Richard Herz**, Frankfurt a. M.), *Herstellung von Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 398878 Kl. 22 e vom 19/8. 1916, ausg. 19/7. 1924. Zus. zu D. R. P. 395692; C. 1924. II. 2505. — C. 1922. IV. 165.) FRANZ.

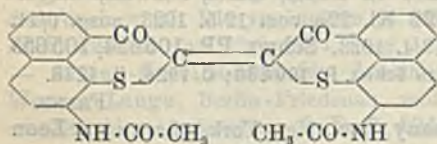
**Kalle & Co.**, Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., (Erfinder: **Maximilian P. Schmidt** und **Wilhelm Neugebauer**), *Darstellung von Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man auf Perylentetracarbonsäureimid oder seine Derivv., bei denen wenigstens eine Imidgruppe unsubstituiert ist, Aldehyde der Fettreihe einwirken läßt. — Der Farbstoff aus Perylentetracarbonsäureimid gibt mit Paraformaldehyd in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe in seifen- u. chlorechten roten Tönen anfärbt. Dichlorperylentetracarbonsäureimid liefert einen gelbstichig rot färbenden Farbstoff. Der Farbstoff aus Aminoperylentetracarbonsäureimid, erhalten durch Nitrieren von Perylentetracarbonsäureimid u. darauffolgende Reduktion, liefert ein grün färbender Farbstoff. (D. R. P. 406041 Kl. 22 c vom 2/12. 1921, ausg. 13/11. 1924.) FRANZ.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., (Erfinder: **Max Kunz**, Mannheim und **Karl Saurwein**), *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man das bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf 1-Amino-2-methylantrachinon entstehende, von Anthrachinon-1,2-isoxazol verschiedene gelbbraune Prod. mit Hydrazin kondensiert. — Der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in echten violettroten Tönen. (D. R. P. 406831 Kl. 22 b vom 28/5. 1922, ausg. 29/11. 1924.) FRANZ.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Herstellung haltbarer, trockner, leicht löslicher Küpenpräparate*. (D. R. P. 407474 Kl. 8 m vom 2/11. 1920, ausg. 15/12. 1924. — C. 1922. II. 393.) FRANZ.

**Richard Herz**, Frankfurt a. M., und **Jens Müller**, Hanau, *Herstellung von Küpenfarbstoffen der Thioindigoreihe*. Man behandelt o-Aminoarylthioglykolsäuren mit sauren Kondensationsmitteln. An Stelle der Aminoverbb. kann man die Acylamino- oder Azoverbb. benutzen. Als Kondensationsmittel kann man Chlorsulfonsäure event. in Mischung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. unter Zusatz von

Katalysatoren, wie Borsäure, Phosphorsäure verwenden. *1-Methyl-5-chlor-2-aminophenyl-3-thioglykolsäure*, erhalten aus o-Toluidin u. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Behandeln mit verd. NaOH u. Monochloressigsäure, Neutralisieren u. Fällern mit CuSO<sub>4</sub>, liefert, als Cu-Salz in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingetragen, einen Küpenfarbstoff, der die pflanzliche u. tierische Faser in wasch-, licht- u. walkechten graublauen bis dunkelblauen Tönen anfärbt; ähnliche Farbstoffe erhält man aus 2-Amino-5-chlor-, 2-Amino-3-methoxy-5-chlor- oder 2-Amino-3,5-dichlorphenyl-1-thioglykolsäure. Aus o-Aminophenylthioglykolsäure erhält man nach dem Diazotieren u. Kuppeln mit 2 Naphthol-3,6-disulfosäure einen Azofarbstoff, der die Azogruppe auch nach der Kondensation zum Thioindigofarbstoff noch enthält, bei der Reduktion in der Küpe wird die Azogruppe gespalten, man erhält den Aminothioindigo. — *2-Aminonaphthalin-1-thioglykolsäure*, erhältlich aus 2-Naphthylaminhydrochlorid u. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Behandeln mit Monochloressigsäure u. verd. NaOH,



liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid *2-Acetylamidonaphthalin-1-thioglykolsäure*, weiße Krystalle, F. 185°; bei der Kondensation mit Chlorsulfonsäure erhält man einen Küpenfarbstoff von nebensteh. Formel, der Baumwolle aus der Küpe in lebhaften, sehr leuchtenden, grünstichig blauen Tönen anfärbt. (A. P. 1498913 vom 7/2. 1924, ausg. 24/6. 1924.)

FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington; Delaware, übert. von: John H. Sachs, Wilmington, Delaware, und Vahan S. Babasinian, South Bethlehem, Pennsylvania, *Herstellung von Anthrachinonküpenfarbstoffen*. Das durch Verschmelzen von 2-Aminoanthrachinon mit KOH u. KNO<sub>3</sub> erhaltliche Prod. wird als Leukoverb. in Ggw. von Säuren zu *N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin* oxydiert, z. B. durch Einleiten von Luft. Gegenüber der Oxydation in alkal. Lsg. hat das Verf. den Vorteil, daß das während der Schmelze eingeführte Fe aus dem Farbstoff entfernt wird, daß der Farbstoff sich leichter filtrieren läßt u. daß die Oxydation schneller verläuft. (A. P. 1509846 vom 25/9. 1920, ausg. 30/9. 1924.)

FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Thioindigoide Küpenfarbstoffe*. Man erhitzt die 2-Anile der 2,3-Diketodihydro-6-alkyloxythionaphthene oder ihre Kernsubstitutionsprodd. mit den Kernsubstitutionsprodd. des 3-Oxythionaphthens; oder man erhitzt 3-Oxy-6-alkyloxythionaphthene oder ihre Kernsubstitutionsprodd. mit den Kernsubstitutionsprodd. des 2,3-Diketodihydrothionaphthen-2-anils. Die erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe in roten, dem Alizarin ähnlichen Tönen. Man kondensiert z. B. 6-Äthoxy-3-oxythionaphthen mit 4-Methyl-6-chlor- oder -6-brom-2,3-dihydro-3-ketothionaphthen-2-(p-dimethylamino)-anil, 6-Äthoxy-2,3-dihydro-3-ketothionaphthen-2-(p-dimethylamino)-anil mit 4-Methyl-6-brom-3-oxythionaphthen oder 4-Methyl-5,6-dichlor-3-oxythionaphthen; 6-Methoxy-3-oxythionaphthen mit 4-Methyl-6-brom-2,3-dihydro-3-ketothionaphthen-2-(p-dimethylamino)-anil. (E. P. 222094 vom 21/8. 1924, Auszug veröff. 12/11. 1924, Prior. 27/9. 1923.)

FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Thioindigoide Küpenfarbstoffe*. Man kondensiert 8-Halogen-1,2-naphthioindoxyle mit Isatin- $\alpha$ -derivv. 8-Chlor-1,2-naphthioindoxyl gibt mit Isatin- $\alpha$ -chlorid einen Baumwolle aus der Küpe blaugrau färbenden Küpenfarbstoff. (E. P. 222120 vom 15/9. 1924, Auszug veröff. 12/11. 1924, Prior. 19/9. 1923.)

FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Herstellung von blauen Küpenfarbstoffen der Thioindigoreihe*. Der nach dem Verf. des D.R.P. 240118; G. 1911. II. 1567 erhaltliche 2,3,2',3'-Bisnaphthionaphthenindigo liefert nach dem Halogenieren einen Küpenfarbstoff, der Baumwolle in chlor-, licht- u. bäuchechten



blauen Tönen färbt, einen ähnlichen Farbstoff erhält man durch Kondensation von 2,3-Naphthoxythiophen mit den  $\alpha$ -Derivv. des 2,3-Naphthisatins oder Isatins, von denen eine oder beide Komponenten im Kern halogeniert sein können, die erhaltenen Farbstoffe können nachträglich weiter halogeniert werden. Ebenso erhält man blaue Farbstoffe, wenn man 2,3-Naphthooxythiophen-2-indolindigo halogeniert, diese Farbstoffe entstehen auch, wenn man 1-Brom-2(S)-3-(CO)-naphthoxythiophen mit dem  $\alpha$ -Chlorid des 5,7-Dibromisatins kondensiert. Zu halogenierten 2,3,2',3'-Bis-naphthiophenindigo gelangt man auch, wenn man die NH<sub>2</sub>-Gruppe in der 1-Chlor-2,3-aminonaphthoesäure nach SANDMEYER durch Cl ersetzt u. die 1,2-Dichlor-3-naphthoesäure mit Thioglykolsäure kondensiert, aus der 1-Chlor-2-naphthylthioglykol-3-carbonsäure erhält man durch Kondensation das entsprechende Oxythiophen u. hieraus durch Oxydation den Farbstoff. (E. P. 575314 vom 7/1. 1924, ausg. 28/7. 1924. D. Priorr. 27/1., 12/2. u. 1/10. 1923.) FRANZ.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., (Erfinder: Richard Herz, Frankfurt a. M. und Norbert Steiger, Fechenheim bei Frankfurt a. M.), *Darstellung von sauren Beizenfarbstoffen.* (D. R. P. 403273 Kl. 22e vom 28/8. 1919, ausg. 26/9. 1924. Zus. zu D. R. P. 395692. C. 1924. II. 2505. — C. 1922. IV. 165.) FRANZ.)

Charles Mordaunt Barnard, London, *Herstellung von Farbstoffen.* Man läßt auf Dimethylaminoverbb. der arom. Reihen Dimethylanilin u. PCl<sub>3</sub> oder PCl<sub>5</sub> u. Cl<sub>2</sub> einwirken; nach Beendigung der HCl-Entw. u. dem Abdestillieren des PCl<sub>3</sub> wird alkal. gemacht, mit Dampf das überschüssige Dimethylanilin abdest. u. die Farbbase in das Oxalat übergeführt. Der Farbstoff färbt tier. Faser violett u. tannierte Baumwolle blau. (E. P. 222947 vom 10/7. 1923, ausg. 6/11. 1924.) FRANZ.

Durand & Huguenin, A.-G., Basel, Schweiz, *Herstellung von Beizenfarbstoffen.* Chinondianilidoverbb., die sich von Trichlortoluchinon u. Aminosalicylsäuren oder ihren Derivv. ableiten, werden mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HNO<sub>3</sub> behandelt, die Farbstoffe färben chromgeheizte Wolle violett. Die B. der Chinondianilidoverbb. aus Chloranil oder Trichlortoluchinon u. Aminosalicylsäuren kann durch Zusatz von Oxydationsmitteln, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, begünstigt werden, so daß die Kondensation bei niedriger Temp. ohne Erhitzen ausgeführt werden kann. (E. P. 223481 vom 3/3. 1924, ausg. 13/11. 1924. Zus. zu E. P. 197940; C. 1923. IV. 546.) FRANZ.

Gustav Schatz, Dresden, *Herstellung bemalter Web- und Wirkstoffe* aus Abfallseide, Baumwolle, Abfallgemischen u. dgl., dad. gek., daß der Stoff in feuchtwarmem Zustande auf eine Glasplatte gelegt, vollkommen glattgestrichen u. vor dem Trocknen bemalt wird. — Glasplatten als Unterlagen haben vor Holz, Linoleum usw. den Vorteil, daß sie die Farben nicht annehmen, sie kann durch Abwischen gereinigt u. dann sofort wieder benutzt werden; das Bemalen des feuchten Stoffes bewirkt, daß die Ränder der Ornamente nicht ganz scharf sind, ohne daß jedoch ein Durcheinanderlaufen der Farben erfolgt. (D. R. P. 407867 Kl. 75c vom 27/4. 1923, ausg. 24/12. 1924.) FRANZ.

Frank P. Schmidt, Quincy, Illinois, *Mittel zum Entfernen von Anstrichen, Lacken, Emaille, Fett usw.* bestehend aus einem A., einem alkoh. Oxalat u. freier Oxalsäure. (A. P. 1516064 vom 2/9. 1922, ausg. 18/11. 1924.) KAUSCH.

#### XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Berner, *Zuckerindustrie und neuere Wärmetechnik.* Es werden Mittel u. Wege angegeben zur Verbesserung der Wärmewirtschaft in der Zuckerindustrie. Dabci kommen in Betracht: neuere Rost- u. Feuerungsarten (Staubfeuerungen u. mechan. Schürvorrichtungen); Verringerung der Abwärmeverluste durch Überhitzer, Economiser u. Lufterhitzer; Erzeugung u. Verwertung von Überschußenergie; wirtschaftlicher Betrieb der Verdampferstation; Vermeidung der Schwankungsverluste

durch Wärmespeicher; Übergang zu höheren Dampfspannungen u. Ersatz der Flammrohrkessel durch Röhrenkessel. (Die Wärme 47. 543—47. 576—79. 1924. NEI.

—, „Norit“ und seine Anwendung in der Rübenzuckerindustrie. Herstellung von Raffinade oder Weißzucker mit Hilfe der Entfärbungskohle „Norit“. Es wird beabsichtigt, durch eine eingehende Beschreibung der Eigenschaften des „Norits“, seiner prakt. Anwendung in der Zuckerindustrie, seiner Wiederbelebung nach Gebrauch n. der dabei entstehenden Kosten, die Aufmerksamkeit der Zuckerindustrie auf das Noritverf. in seiner Anwendung in Raffinerien u. Weißzuckerfabriken zu lenken. Das Verf. ist auch in der Rohrzuckerindustrie allgemein eingeführt. Norit wird von der „Allgemeinen Norit-Gesellschaft“ in Amsterdam seit 1911 in den Handel gebracht. (Dtsch. Zuckerind. 49. 1449—55. 1924.) RÜHLE.

V. Rajtora, Über die Entzuckerung der Melasse mittels Essigsäure nach der Methode Dr. Friedrich — Dr. Rajtora. Das Verf. zerfällt in die Konz. der Melasse auf 90—95° Bg., um einer zu weiten Verdünnung der Essigsäure vorzubeugen; in das Mischen der konz. Melasse mit konz. Essigsäure u. Bzl., was in etwa 30 Minuten geschieht; in die Krystallisation des Zuckers aus dem Gemische im Refrigranten (in 4 Stdn. sind bereits 70—80% des gesamten Zuckers ausgeschieden); in die Scheidung des Zuckers durch Zentrifugen (Decken mit Essigsäure); in die Trennung der Säure vom Nichtzucker durch Dest. u. in die Verarbeitung der Nichtzuckerstoffe. Der Zusatz des Bzl. (etwa 0,2% oder auch mehr) dient dazu, die Viskosität der Melasse zu erniedrigen u. damit die Verarbeitung zu erleichtern. Der gewonnene Weißzucker ist etwas säuerlich, ganz weiß, u. kann überall dort verwendet werden, wo die Ggw. von wenig Säure willkommen ist (Marmeladen, Kanditen, Zuckerwaren usw.). Um den letzten Rest der Säure, die dem Zucker nur mechan. anhaftet, zu entfernen, behandelt man den Zucker, am besten gleich in der Zentrifuge, abwechselnd mit k. u. w. Luft, die die Essigsäure als Dampf entfernt. Der nach diesem Verf. gewonnene Zucker ist ganz frei von Invertzucker, auch nach längerem Lagern von den letzten Säureresten nicht befreiten Zuckers. Es beruht dies nach SAILLARD (Circulaire hebdomadaire du Comité central des Fabricants de Sucre de France 1924. Juli) auf der Ggw. von K-Acetat, das die Inversion ganz bedeutend verlangsamt. Weitere Bemerkungen betreffen die Wirtschaftlichkeit des Verf. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 49. 100—4. 1924.) RÜHLE.

B. Bleyer und H. Steinhauser, Bestimmungsmethoden des Milchzuckers. Geschichtlicher Überblick über V. u. Bedeutung des Milchzuckers, krit. Besprechung der Bestimmungsmethoden. Für wissenschaftliche Zwecke sind die maßanalyt. Methoden am besten. Die genauesten Ergebnisse ergibt die Reduktionsmethode nach einer Vorschrift von SCHEIBE unter Benutzung der Pflügerschen Filtrierröhren. Für prakt. Zwecke im techn. Laboratorium ist von chem. Verf. dasjenige von BRUHNS am geeignetsten. Bestst. der D. u. des Brechungsindex sind für Milchzucker ebenso brauchbar wie für Rohrzucker. Dabei ist das Zuckerrefraktometer von ZEISS auch für Milchzucker verwendbar, ebenso wie der Polarisationsapp. für Traubenzucker mit unveränderter Skala ohne merkliche Fehler prakt. auch für Milchzucker brauchbar ist. Ein opt. wirksames Kohlenhydrat, das die polarimetr. Milchzuckerbest. beeinträchtigt, ist in der Milch nicht vorhanden. Beste Methoden zur Enteiweißung u. Klärung von Milchprodd. sind für polarimetr. Best. die von SALKOWSKI mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u. von RONA-OPPENHEIM mit Ferrum oxydatum dialysatum solut., für die gewichtsanalyt. Best. nach SCHEIBE das Verf. von RITTHAUSEN-SOXHLET. Bzgl. Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Milchwirtschaftl. Forsch. 1. 131—99. München, Lab. der Fabriken MERCK. BOEHRINGER, KNOLL. Weihenstephan, Landwirtschaft. Hochsch.; Ber. ges. Physiol. 28. 21—22. 1924. Ref. PESCHECK.) SPIEGEL.



**Johan Nicolaas Adolf Sauer**, Amsterdam, *Reinigen von Zuckerlösungen und -säften* durch Behandlung derselben mit anorgan. Adsorptionsmitteln u. Entfärbungskohle, dad. gek., daß man die zu behandelnden Lsgg. erst mit Kieselgur u. darauf mit Entfärbungskohle behandelt. — Durch diese Arbeitsweise wird die Entfärbungskohle nicht nur viel länger verwendbar, sondern auch ihre Wiederbelebung wird erheblich erleichtert, da die gummi- u. schleimartigen Stoffe, welche die Wiederbelebung der Kohle erschweren, durch die Kieselgur entfernt worden sind. (D. R. P. 407367 Kl. 89 c vom 27/5. 1922, ausg. 13/12. 1924.) OELKER.

**Karl Steffen jun.**, Wien, *Fortlaufende Fällung von Tricalciumsaccharat*. Der Fällvorgang wird in mehreren räumlich voneinander getrennten Stufen derart durchgeführt, daß in der ersten Stufe Mono- u. Bisaccharat, in der zweiten Trisaccharat gebildet wird u. in der letzten Stufe die Ausfällung auf den gewünschten Zuckergehalt der Abfallaugen erfolgt, wobei für die Mono- u. Bisaccharatbildung der überschüssige bezw. durch Zers. frei werdende Kalk der in der zweiten Stufe gewonnenen Zuckerkalkmilch der ersten oder zweiten Verfahrensstufe zugesetzt werden kann. (Oe. P. 97933 vom 20/1. 1923, ausg. 25/9. 1924.) OELKER.

**Karl Steffen jun.**, Wien, *Fortlaufende Waschung von Tricalciumsaccharat*. Der Tricalciumsaccharat enthaltenden Fl., die so, wie sie im Fällvorgang gewonnen wurde oder in mehr oder weniger konz. Form dem Waschvorgang unterworfen wird, wird in mehreren aufeinanderfolgenden Verfahrensstufen die in den einzelnen Waschstufen abgefilterte Lauge mit stufenweise fallendem Nichtzuckergehalt zugesetzt. Die Zufuhr von Waschlauge erfolgt vorteilhaft in gleichen Mengen, wie sie während der einzelnen Waschstufen abfiltriert wurden, so daß die Konz. der Lsg. vor u. nach dem Durchgang durch eine Verfahrensstufe annähernd gleich ist, wogegen der Nichtzuckergehalt der Lsg. nach dem Durchgang verringert ist. (Oe. P. 97934 vom 20/1. 1923, ausg. 25/9. 1924.) OELKER.

## XV. Gärungsgewerbe.

**Friedrich Wendel**, *Die Gärführung der Satz- und Hauptmaische im Dickmaischverfahren*. Schleppende Gärung in einer Kornbrennerei wurde auf zu warme Gärführung zurückgeführt. Die ersten 12—18 Gärstunden gehören der Hefevermehrung, die Vergärung soll zu gleicher Zeit nur langsam fortschreiten. Die besten Anstelltempp. sind 17,5—20°. Die Gärung der Hauptmaische ist so zu leiten, daß die Hauptgärung erst gegen Mittag des zweiten Tages einsetzt, u. daß die Temp. von 27,5° nicht vor dem Abend dieses Tages erreicht wird. In ähnlicher Weise ist die Satzmaische zu behandeln. (Brennereiztg. 41. 189. 1924.) RÜHLE.

**B. A. Duntar** und **C. F. Wells**, *Gärung von natürlichen Fruchtsäften*. Gärende Fruchtsäfte erhalten bei konstanter Gärtemp. von 21° in 7—10 Tagen ihren Höchstgehalt an Alkohol. Ist dieser erreicht, so findet keine B. von Säure aus Alkohol mehr statt. Zusatz von vergärbarem Zucker verzögert die Oxydation von Alkohol zu Säure. (Ind. and Engin. Chem. 16. 739—40. 1924. Brookings [S. D.] GRIMME.

**H. Löffler**, *Untersuchungen über das Desinfektionsmittel „Aktivin“ der Chemischen Fabrik Pyrgos G. m. b. H., Radebeul-Dresden*. Vf. berichtet über Verss. mit sehr verd. Lsgg. (0,001%—0,2%) gegen Hefen, Schimmelpilzen u. Bakterien. (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 52. 203—5. 1924.) JUNG.

**M. Bornand**, *Betrachtungen über Trockenpräparate von Milchsäurebakterien und von Blastomyeten*. Bei der Unters. von getrockneten Yoghurt- oder Hefepreparaten wurden häufig nicht mehr entwicklungsfähige Präparate gefunden. Vf. fordert, daß solche Präparate das Herstellungsdatum tragen u. von Zeit zu Zeit untersucht werden. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 63. 13—15. Lausanne, Labor. des Sanitätsamtes.) HESSE.

**Rothenbach**, *Buchweizen-, Mais- und Kartoffelsprit und deren Verwendung zur Trinkbranntwein- und Likörfabrikation*. (Brennereiztg. 42. 1—2. Berlin.) HESSE.

**Karl Hessenmüller**, *Etwas vom Abläutern*. Erörterung der Schwierigkeiten des Läuterns. Haben sich nach dem Abmaischen die Treber im Läuterbottich abgesetzt, so ist die darüber stehende Stammwürze prakt. fertig. Vf. empfiehlt, sie bis auf die Treber abzuziehen u. den zwischen den Trebern stehenden Rest der Würze durch Nachgüsse zu verdrängen. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 64. 1167. 1924.) RÜHLE.

**Tasuku Akaghi, Iwawo Nakajima und Kunihiro Tsugane**, *Untersuchungen über „Hatsucho-Miso“*. Das Prod. wird aus Sojabohnen wie folgt gewonnen: die gereinigten Bohnen werden 6—7 Stdn. in W. gekocht, zerkleinert u. in ein zylindr. Gefäß eingeknetet. In besonderen Räumen — den „Koji“-Zimmern bedeckt sich die Masse nach 20—40 Tagen mit Schimmelpilzen. Sie wird dann — mit Salz u. W. gemischt — in ein Gärungsfaß gefüllt u. bleibt darin 3—5 Jahre bis zur völligen Reife. — Vf. isolierten aus Koji folgende Schimmelpilze: *Aspergillus Oryzae*, 1 u. 2 *Asperigillus* O. var. *fulvus*, *T. Yama moto*, *Sterigmatozystis* mit blauen Sporen, *Aspergillus niger*, *Penicillium luteum*, *P. glaucum*, *Mucor pyriformis*, *Rhizopus* sp., *R. nigricans*, *Oidium lupuli*. Sie untersuchten die Zers. der Eiweißstoffe durch die genannten Pilze, indem sie den N. der übrig gebliebenen 1. Proteine, der gebildeten Aminosäuren u. des Ammoniums bestimmten. Die Kultur *Asp. Oryzae* 1 enthielt die größte, die von *Asp. niger* die kleinste Menge an Protein-N. — Folgende Hefepilze wurden erkannt: *Torula*, *Willia anomala* u. *Mycoderma spec.* Die *Torula*-Arten können Glucose, Galaktose, Saccharose, Laktose u. Dextrin nicht vergären; *Willia anomala* vergärt wesentlich Glucose, *Mycoderma spec.* Glucose u. Galaktose. — Bezüglich der Bakterien werden als vorläufige Mitteilung *Sarcina cervina* u. *S. aurantiaca*, *Bacillus proteus fluorescens* angegeben. Vf. geben dann die chem. Unters. der Maische von „Hatsucho-miso“ tabellar. u. kommen zu dem Ergebnis, daß sich der Gehalt an Aminosäuren, der den Geschmack des Prod. bedingt, durch Auswahl der geeigneten Pilze leicht erhöhen u. dadurch die Reifezeit der Maische verkürzen läßt. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 263—69. 1924.) TRÉNEL.

**Teizo Takahashi**, *Die Veränderungen der Aminosäuren und anderer Bestandteile des Koji-Extraktes während der Gärung durch Willia anomala I, II, III, IV.* (Vgl. Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 131; C. 1913. II. 1247.) Vf. bestimmt nach 10, 17, 31 u. 45 Tagen den Gehalt der Gärungsfl. an Alkohol, Gesamtsäure, Aminosäuren u. Estern. Abart I, die in einer früheren Unters. (Journ. Coll. Agric. Tokyo I. Nr. 3) das schmackhafteste Getränk ergeben hatte, erzeugte die geringsten Mengen an Aminosäuren. Je weniger Aminosäuren im Saké enthalten sind, desto besser ist es also. Zu Beginn der Gärung überwiegt die Bildung organ. Säuren in Übereinstimmung mit kräftiger Assimilation der Nährlg., nach einer gewissen Zeit jedoch hat das Gegenteil statt: die Aminosäuren nehmen zu. Diese Beobachtung erklärt die Erfahrungstatsache, daß Saké während der Lagerung eine bemerkenswerte Zunahme der Aminosäuren zeigt, die die Güte des Getränks jedoch nicht beeinträchtigt. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 283—86. 1924.) TRÉNEL.

**W. Redenbacher**, *Eine neue Bauart des elektrischen Pyrometers für die Temperaturmessung in der Brauerei*. Es werden Thermoelemente mit Nacheilung u. falscher Anzeige beschrieben u. an Hand zweier Abbildungen die Ausbildung eines App. angegeben, bei dem die Einw. der Wärmeableitung auf ein Mindestmaß zurückgeführt ist. Außerdem gibt Vf. ein prakt. Verf. an zur Erkennung von Störungen im Thermoelement u. erläutert die Umrechnung der Galvanometeranzeige bei Anwendung von Thermoelementen verschiedener Länge. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 64. 1171—72. 1924.) RÜHLE.

**Marc Bridel**, *Anwendung des biochemischen Verfahrens zur Charakterisierung der Glucose zum Nachweis der Maltase im Malz.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 30. 450—59. 1924. — C. 1925. I. 444.) SPIEGEL.



**Wilhelm Wöllmer**, *Untersuchungen über Wertbestimmung des Hopfens*. (Vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen 41. 1; C. 1918. I. 581.) Wesentlich für die bittere Wrkg. von frischem Hopfen ist das *Humulon* u. in geringem Maße dessen erste Oxydationsprodd., während *Lupulon* u. seine Verharzungsprodd., sowie das  $\gamma$ -*Harz* prakt. kaum den Geschmack beeinflussen. — Im Gegensatz zu FORD u. TAIT (Journ. Inst. Brewing 30. 426; C. 1924. II. 557), die als Wertmaßstab des Hopfens ( $\text{Humulon} + \frac{1}{6} \beta$ -Anteil) annehmen, will Vf. als Brauwert des frischen oder gut konservierten Hopfens  $\frac{1}{6}$  des Humulongehaltes ansehen. (Wchschr. f. Brauerei 42. 1—3. Brauerei Sternburg, Lützschena b. Leipzig.) HESSE.

**Teizo Takahashi**, *Über die Bestimmung von Methylalkohol in alkoholischen Getränken*. Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von  $\text{CH}_3\text{OH}$  empfiehlt Vf. folgendes modifiziertes Verf. nach E. AWENG: 200 ccm der Probe werden mit 3 g  $\text{CaCO}_3$  bei  $80^\circ$  unter Verwendung eines Fraktionsaufsatzes bei  $80^\circ$  wiederholt dest. Zu 10 ccm des Destillates werden 250 ccm einer 1% Permanganlsg. u. 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben, nach dreiminütigem Schütteln mit 8% Oxalsäure entfärbt u. noch einmal dest., von Zeit zu Zeit mit RIMINIS oder JEANS Reagens geprüft bis zum Verschwinden der durch Acetaldehyd veranlaßten dunkelroten Farbe, dann wird das Destillat aufgefangen, noch einmal mit 3 g  $\text{CaCO}_3$  dest., mit  $\text{NH}_3$  versetzt u. unter vermindertem Druck (15—20 mm) unterhalb  $45^\circ$  eingedampft. So ausgeführt, fällt die Urotropinprobe mit  $\text{HgCl}_2$  stets einwandfrei aus. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 301—3. 1124.) TRÉNEL.

**J. Pritzker**, *Zur Berechnung des Zuckergehaltes in Süßweinen*. Bei der Best. des Zuckers in Süßweinen nach den Angaben des Vf. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 53. Nr. 21 [1915]) u. nach dem Schweiz. Lebensmittelbuch (III. Aufl. 1917. 391) können die erforderlichen 20 ccm Wein bei  $15^\circ$  mit einer richtig justierten Pipette abgemessen werden. Die Wägung erübrigt sich. Zur Ermittlung des Gehaltes an Invertzucker wird die nach Ausführung der Red. mit Fehlingscher Lsg. gewonnene  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Menge gewogen; in der Zuckertabelle wird der Invertzuckergehalt abgelesen u. als g im Liter angegeben. Die Berechnung nach der Formel des Lebensmittelbuches kann in Wegfall kommen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 62. 753—55. 1924. Basel.) DIETZE.

**The People of the United States**, übert. von: **Herbert C. Gore**, Takoma Park, Maryland, V. St. A., *Herstellung von Enzympräparaten*. Man behandelt wss. Malzauszüge mit Tannin oder anderen Gerbsäuren, trennt den Nd. ab u. digeriert ihn mit einer Gelatinelsg., Hautpulver oder anderen mit Tannin reagierenden N-Verbb., wobei der größte Teil der in dem Nd. enthaltenen Diastase in Lsg. geht, die abfiltriert u. im Vakuum konz. wird. — Z. B. wird gemahlene Gerstenmalz unter Zusatz von Toluol längere Zeit mit W. geweicht, alsdann die Maische filtriert, das Filtrat mit 10%ig. wss. Tanninlsg. versetzt, abgenutscht, auf dem Nutschenfilter der Nd. mit W. gewaschen, alsdann in W. aufgeschlemmt u. mit einer 10%ig. wss. Gelatinelsg. versetzt. Nach Zugabe von geglühtem Kieselgur wird filtriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft u. im Vakuumexsiccator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die glasige M. hat stark diastat. Wrkg. u. liefert bei der Einw. auf Stärke besonders hellfarbiges Dextrin u. Maltosesirup, der sich beim Erhitzen auf höhere Temp. weniger leicht verfärbt als mit Hilfe von gewöhnlichem Malzextrakt gewonnener. Die Diastaselsg. kann auch ohne Eindampfen besonders nach Zusatz von Toluol als Konservierungsmittel, verwendet werden; ebenso läßt sich der Tannin-Gelatinend. zusammen mit der diastasehaltigen Fl. bei der Verzuckerung von Maisstärke verwenden. (A. P. 1479133 vom 22/5. 1923, ausg. 1/1. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Nikolaus Moskovits**, Budapest, *Herstellung von Aceton und sonstigen Produkten durch Vergärung kohlenhydrathaltiger Stoffe mittels acetonbildender Organismen*, VII. 1.

dad. gek., daß die Vergärung in einem alkal. reagierenden Medium erfolgt. — Durch die Vergärung der sterilen Maische, mit z. B. *Bacillus macerans*, in ausgesprochen alkal. reagierendem Medium kann die Ausbeute an *Aceton* wesentlich gesteigert werden. Man setzt der Maische Stoffe alkal. Rk. zu, gegebenenfalls mit Neutralisierungsmitteln, wie  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{BaCO}_3$  u. verfährt im Übrigen wie bei dem Vergären in neutralem Medium. (Oe. P. 97662 vom 6/3. 1922, ausg. 25/8. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**U. S. Industrial Alcohol Co.**, New York, *Vorrichtung zur Erzeugung von absolutem Alkohol*. Die Vorr. dient zur Ausführung des in dem E. P. 206747 (C. 1924. I. 1456) beschriebenen Verf. — Sie besteht im wesentlichen aus einer Rektifizierkolonne, in welche der wss. A. u. die mit W. nicht mischbare dritte Fl. eingeführt werden, einem damit verbundenen Kondensator, einer an diesen angeschlossene Trennungskammer, einem Skrubber für die Behandlung der in der Trennungskammer erhaltenen unteren Schicht u. einer Einrichtung zur Zurückführung der in dem Skrubber abgeschiedenen dritten Fl. in die Kolonne. (E. P. 213984 vom 11/1. 1923, ausg. 8/5. 1923.) OELKER.

**Nikolaus Moskowits**, Budapest, *Scheidung des Acetons und Alkohols aus Aceton, Alkohol u. Wasser enthaltenden Lösungen mittels Destillation*. — Der bei der Dest. des Gemisches erhaltene Vorlauf wird zur Entfernung des A. u. W. über wasserentziehende Stoffe, u. der Nachlauf über acetonentziehende bzw. -bindende Stoffe geleitet, während der Mittellauf von neuem der Dest. unterworfen wird, deren Prodd. wieder in der vorerwähnten Weise behandelt werden. — Zur Entziehung des A. u. W. wird z. B.  $\text{CaCl}_2$  verwendet, während zur Bindung des Acetons Bisulfite oder in einem Gemisch von A. u. Aceton l. Celluloseprodd. (Nitrocellulose, Acetylcellulose, Celluloid) dienen können. (Oe. P. 97906 vom 27/3. 1922, ausg. 25/9. 1924. Ungar. Prior. 4/5. 1921.) OELKER.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**H. Serger**, *Über das Bleichen von Heringsmarinaden mit Wasserstoffsuperoxyd*. Entgegen LÜNING (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 48. 120; C. 1924. II. 2095) ist in Übereinstimmung mit LITTERSCHEID Bleichung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei erfolgter Deklaration (!) weder eine Fälschung noch gesundheitsschädlich sondern ein Bleich- u. Sterilisationsmittel. Da Reste des  $\text{H}_2\text{O}_2$  bald verschwinden ist diese Behandlung also lediglich als künstliche Färbung zu beurteilen. Vitaminschädigung tritt sowohl durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ , als auch durch andere Zusätze ( $\text{NaCl}$ , Essigsäure) u. Erhitzen ein. (Konserven-Industrie 1924. 551—53. Sep.) GROSZFELD.

**Adelaide Labò**, *Verfälschung von Marmeladen*. Als Verfälschungen von Marmeladen kommen Glucose u. Saccharin, verbotene Konservierungs-, Farb- u. Gelierstoffe in Frage. (Riv. It. delle essenze e profumi 6. 137—39. 1924.) GRI.

**C. B. Morison**, *Die Bildung von Schwefelwasserstoff durch Hefe*. An einem Mehl von normaler Beschaffenheit wurde beim Vermengen mit Bäckerhefe oder bei Behandlung mit  $\text{Zn} + \text{HCl}$ , nicht aber mit  $\text{HCl}$  allein, der Geruch von  $\text{H}_2\text{S}$  beobachtet. (Science 60. 482—83. 1924. Chicago, Inst. of Baking.) HESSE.

**S. Desider Farago**, *Pektin und Pomosinextrakt*. Besprechung der Konst., V. u. Wrkg. des Pektins, des Pomosinextraktes aus Schalen u. Kerngehäuse der Äpfel. (Konserven-Industrie 1924. 543—44. Sep.) GROSZFELD.

**M. Wagenaar**, *Beitrag zur Kenntnis des Ananassaftes*. Durch Behandlung von Fleisch oder gemahlernen Sojabohnen mit frischem bzw. 15 Min. am Rückflußkühler gekochtem Saft bei  $37^\circ$  während 17 Stdn. wurde bewiesen, daß derselbe ein *proteinspaltendes Enzym* enthält. (Pharm. Weekblad 61. 1494—97. 1924. Rotterdam.) GROSZFELD.



**Rappin und Grosseron**, *Die Mikrobenflora des Salzes. Reinheitsbedingungen, die an Salz als Zusatz zu Nahrungsmitteln zu stellen sind.* Vortrag über die Ergebnisse der bakteriolog. Unters. von Kochsalz. Mit Ausnahme von *Bacterium coli* u. Cholera-vibriolen, die etwas geschädigt werden, gedeihen fast alle Bakterien auch in konz. Salzsgg. Vff. haben auf verschiedenen Proben von Salz eine große Zahl Bakterien u. Sporen gefunden. Die Industrie, die Salz zur Herst. von Nahrungsmitteln verwendet, muß alle Maßregeln der Asepsis anwenden. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 6. 353 bis 355. 1924.) JUNG.

**Otto Lührs**, *Kakaobutterverfälschung.* (Vgl. VAUBEL, Ztschr. f. angew. Ch. 37. 222; C. 1924. I. 2908 u. COHN, Ztschr. f. angew. Ch. 37. 304; C. 1924. II. 559.) Zur Erkennung der Verfälschung von *Kakaobutter* gibt oft der Brechungsexponent schon einen Anhalt. Die *Kakaobutterfettsäure* muß dargestellt u. geprüft, außer dem Erstarrungspunkt, der genau bestimmt werden kann, die charakterist. Krystallb. beachtet werden. Die Ermittlung des F. der *Kakaobutter* ist unsicher. Vf. berichtet einen Fall, bei dem die Fälschung nur an der Fettsäure erkannt wurde. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 30—31. Mannheim-Waldhof.) JUNG.

**Rudolf Ditmar**, *Die Verwertung der Wasseradsorptionsfähigkeit der Kolloide zur Anfeuchtung von Tabak.* Vf. bespricht die Verss. zur Feuchthaltung von Tabak u. empfiehlt eine durchlöcherete Hülse aus Celluloid oder Cellon, in der sich ein angefeuchteter Docht aus mercerisierter Baumwolle befindet. (Chem.-Ztg. 48. 933. 1924. Graz.) JUNG.

**L. Léger**, *Über den Nährwert der Weinbergschnecke (Helix pomatia L.)* Von den zur Ernährung benutzten Schnecken wird ein großer Teil (z. B. Leber) verworfen. Die analyt. Unters. dieser nicht verarbeiteten Teile im Vergleich mit denen die gegessen werden, ergab, daß erstere an leicht verdaulichen Prodd. (Zucker, Glykogen) reicher waren als letztere u. mit Unrecht verworfen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1622—25. 1924.) HABERLAND.

**Peter Biegler**, *Über das Enttranen und Bleichen von Heringsmarinaden.* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verdeckt nicht die Tranb. sondern begünstigt sie. Die Bleichung damit ist also für Ware 1. Güte nicht geeignet. Unangenehm ist auch die langsame Verfärbung des Fischfleisches in ein schmutziggraues Gelb. Gebleichte Marinaden müssen daher schnell verbraucht werden. (Konserven-Industrie 12. 31—32. Wien, Sep. v. Vf.) GROSZFELD.

**G. Wolff**, *Alkoholische Milchprodukte.* (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 65. 32—35. — C. 1924. II. 898.) HESSE.

**Walther Friese**, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung von Milchhäutchen.* Anzahl der Häute bei Erwärmen auf 100° u. ihre Trockensubstanzmenge waren selbst bei annähernd gleichen Milchproben verschieden. Durchschnittliche Zus. war CaO 49,5, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 43,8, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,9, Oxyde von Na, K, Mg 5,7%, Spuren Cl u. SO<sub>4</sub>. Anfangs ist bei den aufeinanderfolgenden Häuten die Zus. ziemlich konstant, dann steigt der Gehalt an Alkalisalzen stark an unter Verminderung von PO<sub>4</sub> u. Ca. Fett u. Eiweiß stehen in den Häuten einer Versuchsreihe in umgekehrtem Verhältnis zueinander. Unter sonst gleichen Verhältnissen fällt am meisten Albumin u. Globulin bei kürzester Erhitzung aus, dann erst wieder bei langer Erhitzung mehr. Von großem Einfluß auf Zus. der Häute ist die Aufrahmungsfähigkeit der Milch. (Milchwirtschaftl. Forsch. 1. 316—29. Dresden, Landesstelle f. öff. Gesundheitspf.; Ber. ges. Physiol. 28. 344. 1924. Ref. PESCHECK.) SPIEGEL.

**Max Winckel**, *Trocknungsindustrie und chemische Industrie. II. Milch und Casein.* (I. vgl. Chem.-Ztg. 48. 621; C. 1924. II. 1968.) Beschreibung der Trocknung von *Milch*, *Casein*, *Albumosen* u. *Milchserum*. (Chem.-Ztg. 48. 941—42. 1924. Berlin-Schöneberg.) JUNG.

**Otto Rahn und Walter Mohr**, *Fettverteilung in pasteurisiertem Rahm*. Hochpasteurisierter Rahm gibt etwas geringere Butterausbeute als roher oder dauererhitzer. Die Butter daraus ist in physikal. Beschaffenheit u. Gehalt an W. unverändert. Eine veränderte Fettverteilung im hochpasteurisierten Rahm ist u. Mk. erkennbar u. gleicht derjenigen von zu warm angebuttertem. Als Ursache dieser Erscheinung betrachten Vf. das Rühr- u. Hebewerk der üblichen Pasteurisierapp. Solcher Rahm scheidet beim Stehen eine butterartige feste Schicht ab. (Milchwirtschaftl. Forsch. 1. 363—73. Kiel, Vers.- u. Forsch.-Anst. f. Milchwirtsch.; Ber. ges. Physiol. 28. 345. 1924. Ref. PESCHECK.) SPIEGEL.

**K. Lendrich**, *Über Trockenmilch*. Das nach dem Krauseschen Zerstäubungsverf. hergestellte Prod. hat den Emulsionszustand des Fettes u. die kolloidale Löslichkeit der Eiweißkörper, die in der Milch vorliegen, trotz Aufhebung der hier vorliegenden physikal. Gesetzmäßigkeiten beibehalten. Diese Eigenschaften sind jedoch nicht unbegrenzt beständig, sondern erleiden je nach der Behandlung früher oder später Veränderungen. Das Milchfett wird talgig oder ranzig, das Casein unl.; diese Erscheinungen werden indirekt durch den Milchzucker gefördert oder ausgelöst. Die im kolloidalen Casein fein verteilten sauren Phosphate, wie der als Anhydrid vorhandene Milchzucker machen hygrokop., treten mit dem Casein in Rk. (Entziehung von Ca), das dadurch in den Gelzustand übergeführt wird, während sich der Säuregrad vermindert. Luftdicht verpackt u. kühl gelagert, ist das Milchpulver lange haltbar. Die Veränderungen des Milchfettes sind dem oxydierenden Einfluß der Luft zuzuschreiben. Sie würden durch feinere Verteilung des Fettes noch beschleunigt werden. Homogenisierung der Milch, die getrocknet werden soll, darf daher nicht stattfinden. (Milchwirtschaftl. Forsch. 1. 251—93. Hamburg, Staatl. Hyg. Inst.; Ber. ges. Physiol. 28. 343. 1924. Ref. PESCHECK.) SPIEGEL.

**Otto Rahn**, *Der Wassergehalt der Butter*. Nach einer von MARTINY vor 25 Jahren gemachten Zusammenstellung u. neueren Ergebnissen aus der Literatur gelangt Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Der Gehalt der Butter an W. ist unabhängig vom Fettgehalte des Rahmes innerhalb der in deutschen Betrieben üblichen Grenzen. — 2. Er nimmt zu mit abnehmender Faßfüllung, kürzerer Butterungsdauer, zunehmender Weichheit des Fettes beim Buttern u. Kneten, zunehmender Säuerung des Rahmes, Dauer des Waschens (besonders mit w. W.), mit längerem ersten Kneten u. mit der Größe der Fettkügelchen. — 3. Er ist ferner abhängig von der Art des Butterfasses, der Butterungsdauer, der Pasteurisierung des Rahmes u. vom Salzen. (Milchwirtschaftl. Forsch. 1. 294—315. Kiel, Vers.- u. Forsch.-Anst. f. Milchwirtsch.; Ber. ges. Physiol. 28. 344—45. 1924. Ref. PESCHECK.) SPIEGEL.

**G. Wiegner, E. Crasemann und M. Kleiber**, *Die Verluste bei der Konservierung des Grases als Dürrfutter, Süßgrünfutter und Elektrofutter*. Bei der Bereitung von Dürrheu können nach den bisher mitgeteilten Versuchsergebnissen selbst bei gutem Erntewetter von 100 Stärkeeinheiten durch Wertigkeitsverminderung des Grünfutters 10%, durch Atmung u. Gärung im Heustock 20—25% u. durch mechan. Abfall 10%, also im ganzen 40 bis 45% Stärkeeinheiten verloren gehen. Bei Ausnutzungsverss. an Hammeln wurde festgestellt, daß bei den 3 obengenannten u. eingehend beschriebenen Konservierungsverf. (vgl. Landw. Vers.-Stat. 100. 143; C. 1923. IV. 502) 40% der Stärkeeinheiten des verlustlos verfütterten Grases verloren gegangen waren. Süßgrünfutter gab bei diesen Verss. einen etwas höheren, Elektrofutter einen etwas kleinen Stärkewertertrag als Heu. An verdaulichem Rohprotein mit Einschluß der Amide gingen bei der Heukonservierung 28%, bei der Süßgrünfutterkonservierung 33% u. bei der Elektrofutterkonservierung 50% des verdaulichen Rohproteins des Grases verloren. Bei Süßgrün- u. Elektrofutter bestand der verdauliche Verlust gegenüber dem Ausgangsmaterial nahezu vollständig aus organ. Material, nämlich: zu  $\frac{2}{3}$  aus Kohlehydraten zu  $\frac{1}{4}$  aus N-baltigen



Substanzen u. zu  $\frac{1}{12}$  aus Ätherextrakt u. Rohfaser. Bei der Heuwerbung war  $\frac{1}{10}$  des Verlustmaterials Asche, der organ. Rest hatte ähnliche Zus. wie das Verlustmaterial nach den andern Verff., er war ein wenig N-ärmer. Der Eiweißabbau kann bei Süßgrün- u. Elektrofutter bis zur B. von  $\text{NH}_3$  gehen. Die Analyse einer Anzahl von Säften, die häufig aus mit Gras gefüllten Silos austreten, ergab, daß die Trockensubstanz dieser Säfte zu ca.  $\frac{1}{4}$  aus freien Säuren vor allem aus Milchsäure, zu  $\frac{1}{2}$  aus Kohlehydraten u. zu  $\frac{1}{4}$  aus N-haltigen Stoffen nebst Mineralbestandteilen bestehen. 100 kg der Trockensubstanz des Saftes werden zu durchschnittlich 66 kg Stärkeeinheiten eingeschätzt. Die bisher untersuchten Säfte enthielten 91 bis 97% W. (Landw. Jahrb. d. Schweiz 37. 435—96. 1923. Zürich, Techn. Hochsch.) BE.

**Hanns Eckart**, *Messung der Konsistenz von Tomatenmark*. Vf. beschreibt das von CARRASCO vorgeschlagene „Areopicnometro Cirio“ (Hersteller: Fabbrica Apparecchi Scientifici dott. Bonazzi & Comp., Mailand) zur Best. der Konsistenz von Tomatenmark. Der App. stellt eine Spindel dar, deren Körper mit dem Tomatenmark gefüllt wird u. unten durch einen mit Hg gefüllten eingeschlifenen Glasstöpsel verschlossen ist. Der Skalenteil ist unterhalb der Kugel mit einem Schliff auf den Körper aufgesetzt. Die Eintauchtiefe in W. gibt die D. der eingefüllten M. an; die Eichung erfolgt mit Zuckerlsg. verschiedener Konz. (Chem.-Ztg. 49. 33—34. München.) JUNG.

**Ernst Bühler**, *Vergleichende Untersuchungen über die Reduktase-, Gärreduktase-, Gärprobe und den Keimgehalt der Milch*. Die Gärreduktaseprobe liefert bzgl. Gerinnungszustand, Aussehen, Geruch, Geschmack wesentlich bessere Ergebnisse als die Milchgärprobe, bringt aber Milchfehler bzgl. Verwendbarkeit der Milch im Haushalt u. Milchverarbeitungsbetrieben schlechter in Erscheinung. Die Entfärbungszeit ist bei der Gärreduktaseprobe wesentlich kürzer als bei der Reduktaseprobe, Ursache geringere Konz. der Methylenblausg. Die Gärreduktaseprobe wird zur Milchbeurteilung nicht empfohlen. Die Keimzählung nach SKAR liefert wesentlich höhere Zahlen als das übliche Kulturverf. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 35. 85—88. 1924. Wargen i. A., Milchwirtsch. Lehr- u. Forschungsanst.) GROSZFELD.

**B. Pfyl und W. Samter**, *Über Alkalität der Asche von Lebensmitteln*. III. *Die Alkalitätswerte von Milch und Milchserum. Gleichzeitige Bestimmung anderer Mineralbestandteile*. (II. vgl. Ztschr. f. Unters. u. Nahrgs.- u. Genußmittel 46. 241; C. 1924. I. 1874.) Die Alkalitätswerte u. der Phosphatgehalt der mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hergestellten Milchasche sowie der gewöhnlichen Asche des Tetraserums II lassen sich nach dem früher beschriebenen Verf. zuverlässig ermitteln; daneben können auch Ca, Pb, Zn, Fe, Al,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  erkannt u. titrimetr. ermittelt werden. Sämtliche im Milchserum l. Mineralstoffe werden, wenn man sie in der Asche des Tetraserums II ermittelt, bei Milchproben mit gleichartigem Serum aber ungleichem Gehalt an Fett u. Casein, gleich gefunden, dagegen in der Asche der Milch selbst voneinander verschieden. Im Tetraserum II nicht oder teilweise gel. bleiben: Fe, Al, Pb. Der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt der alkal. hergestellten Milchasche umfaßt nicht nur die Phosphate der Milch sondern auch die  $\text{P}_2\text{O}_5$  aus Casein, Lecithin, Carniferrin u. Esterphosphorsäuren, der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt der gewöhnlichen Asche des Tetraserums II die Gesamtmenge der ursprünglichen Phosphate der Milch u. die aus Carniferrin u. Esterphosphorsäuren gebildeten. Die Differenz des  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehaltes beider Aschen ergibt nach Umrechnung des Phosphatgehaltes der Asche von 1 l Serum auf 1 l Milch den P des Cascins u. Lecithins. Die  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Menge des Tetraserums II zeigt kleinere Abweichungen als die der Milchasche. — Die Alkalität der alkal. hergestellten Milchasche ist durch den Einfluß der aus Casein, Albumin, Globulin, Lecithin entstammenden Mineralsäuren gegenüber der Alkalität der Asche von Tetraserum II erniedrigt, letztere daher gleichmäßiger. Gegenüber der ursprünglichen Alkalität der Milch selbst ist die Alkalität der Asche des Tetraserums II

durch den Einfluß des Carniferrins u. der Esterphosphorsäuren des Serums erniedrigt. Die kleinsten Abweichungen bei beiden Aschen zeigt die durch Einw. von organ. P am wenigsten beeinflusste Methylorange-Alkalität. — Patholog. oder physiolog. veränderte Milch liefert abnorm hohe oder tiefe Werte für Ca, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. Alkalität sowie abnorme Differenzen zwischen den einzelnen Mineralstoffwerten der Milch u. des Tetraserums II. Zusätze von W., Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Na-Benzolat, -Salicylat, -Silicofluorid, Borax lassen sich bei vorliegender Stallprobe aus Alkalität, Ca u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beider Aschen quantitativ ermitteln, sonst angenähert schätzen. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> wird durch Einw. auf die Phosphattitration, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> durch Abscheidung von CaF<sub>2</sub> erkannt, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kann auch neben H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> titriert werden. Zum Nachweis von Pb, Zn, Cu, Fe, Al sind Vergleichsproben entbehrlich; alle diese bilden unl. Phosphate in der neutralisierten Lsg. der Milchasche. — In gewöhnlicher Milchasche sind nur nichtflüchtige Stoffe, wie Ca, Fe, Al, Zn einwandfrei zu ermitteln, der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt ist meist durch Verluste erniedrigt, dagegen die Alkalität infolge Zers. von NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> usw. erhöht. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 48. 325—63. 1924. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) GROSZFELD.

**W. Sturm**, *Halbarmachung von Milchproben für die Untersuchung*, 0,8 cem Formalin/1 l hält die Milch etwa 1 Woche gut, ohne Änderung von Gefrierpunkt u. SZ. Da Formalin auf Eiweiß einwirkt, ist die Korrektur für den Zusatz nicht an W., sondern an Milch selbst zu ermitteln. Von der Verwendung von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zur Halbarmachung ist, weil umständlicher, abzuraten, ebenso von Halbarmachung durch Erhitzen. (Chem. Weekblad 21. 606—7. 1924.) GROSZFELD.

**Rühmekorf**, *Ein Beitrag zur Frage des Nachweises von Mastitisstreptokokken in Handelsmilch*. Mastitisstreptokokken (MS.) sind pathogene Varietäten der Milchsäurebildner aus der Streptokokkengruppe u. machen Milch verderben u. gesundheitsschädlich. Unterscheidung von den Saprophyten ist morpholog. (Staketform) möglich. Solche Milch enthält auch stets Phagocyten (Eiterpfropfe). MS. finden sich reichlich im Bodensatz, spärlich im Rahm. Das Mastitisssekret (Eiterpfropfe) ist noch in sehr großer Verd. nachweisbar. Auch die letzte Milch aus dem Euter eignet sich zur Unters. 1919—1923 wurden in Leipzig in 18052 Handelsproben von Milch 612 mal (= 3,39%) MS. u. Eiterzellen gefunden. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 35. 81—84. 1924. Leipzig, Milchhygien. Unters.-Anst.) GROSZFELD.

**Jakob Lieberherr**, Islikon, Schweiz, *Elektrischer Röstofen*, dad. gek., daß die übereinander liegenden, in ihrem Gang einzeln regelbaren Schnecken, zwischen denen Entnahmevorr. vorgesehen sind, in Kammern laufen, in deren feuerfestem Mauerwerk die elektr. Heizmittel eingebettet sind, u. daß in der untersten Kammer ein Siebblech angeordnet ist, auf dem das mittels Gebläse gekühlte fertige Gut durch eine mit Schiebblechen versehene endlose Kette aus dem Ofen austragbar ist. — Die Vorr. dient zum Rösten von Kaffee u. Mehl. (D. R. P. 407331 Kl. 82a vom 14/1. 1922, ausg. 18/12. 1924.) KAUSCH.

**International Takamine Ferment Company**, New York, *Zur Bereitung von Brot geeignetes Präparat*, welches dadurch erhalten wird, daß man auf Getreidenährböden Pilze der Aspergillusart o. dgl. züchtet, die M. mit W. extrahiert, die Fl. eindampft u. mit Glucosesyrup vermischt. (E. P. 207225 vom 24/7. 1922, ausg. 20/12. 1923.) OELKER.

**Imbre Weinberger und Mocha Manufacturing Company Ltd**, Birmingham, *Pastenförmiges Gewürz*. Gewürze beliebiger Art werden gepulvert u. mit einem geeigneten Speisefett gemischt. (Can. P. 237820 vom 27/4. 1922, ausg. 12/2. 1924.) OELKER.

**Richard Pfeiffer**, Wien, *Trocken-Kaffeeconserven in fester Form*. Die verkleinerten gebrannten Kaffeebohnen u. Zusatzstoffe (gebrannte zerkleinerte Feigen) enthalten-



den Stücke werden zur dauernden Erhaltung des Kaffearomas in aus den Kaffeezusatzstoffen bestehendes, gegebenenfalls mit säurefreiem Dextrin, rohem Zucker oder dgl. gefestigtes, hartgetrocknetes u. allseits luftdicht schließendes Gefäß eingeschlossen. (Oe. P. 98247 vom 26/10. 1921, ausg. 25/10. 1924.) KAUSCH.

**Georges Truffaut**, Frankreich, Seine et Oise, *Gewinnung von Nicotin aus Tabak*. Man mäht die Tabakpflanzen zur Zeit des höchsten Nicotingehaltes ab u. besprengt sie sofort, zwecks Verhinderung schädlicher Enzymwrkkg. der in den Geweben enthaltenen Oxydasen, Hydrolasen u. anderer Fermente mit einer schwach verd. Mineralsäure von der  $p_H$  3—4. Hierauf wird die M. möglichst schnell unter Zusatz von überschüssigem NaCl vermahlen, zur Zers. der Nicotinsalze mit wss. NaOH versetzt u. der Brei ausgepreßt. Nach mehrmaligem Auswaschen des festen Rückstandes, werden die das gesamte Nicotin enthaltenden Filtrate vereinigt u. das Alkaloid mit den üblichen Mitteln aus der wss.-alkal. Fl. extrahiert. Durch das Verf. werden die bei Verwendung von bereits getrocknetem Tabak eintretenden, ca. 20—40% betragenden Verluste an Nicotin vermieden. (F. P. 571490 vom 4/10. 1923, ausg. 17/5. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Louis Étienne Joseph Bouchet**, Frankreich (Seine), *Gewinnung einer der menschlichen Muttermilch ähnlichen frischen, aseptischen Milch*. Die mit Hilfe mechan. Mittel unter besonderen Vorsichtsmaßregeln von kastrierten Kühen erhaltene Milch wird bis zum Verbrauch in Kühlbehältern bei einer Temp. von etwa 4° aufbewahrt. — Die Milch von Kühen, denen die Eierstöcke fortgenommen sind, soll sich in der Zus. von derjenigen n. Kühe wesentlich unterscheiden u. der Frauenmilch fast gleich sein. (F. P. 574765 vom 19/12. 1923, ausg. 18/7. 1924.) OELKER.

**David Thomson**, London, England, *Proteine, Phosphate und Lactose aus Molken*. Zu dem Ref. nach E. P. 173831; C. 1923. II. 1159 ist nachzutragen, daß das stufenweise Alkalischemachen u. Neutralisieren der Molkenfl. solange fortgesetzt wird, bis die Fl. eine Acidität von  $p_H$  4,5 erreicht hat. Zum Alkalischemachen benutzt man  $Na_2CO_3$  oder NaOH, zum Neutralisieren n. HCl. Das Verf. läßt den gel. *Milchzucker* (Lactose) derart proteinfrei zurück, daß er leicht gewonnen werden kann. Hierzu wird die Endfl. nach Entfernen der Proteine auf etwa die Hälfte ihres Vol. bei 60° eingedampft, wieder auf  $p_H$  4,5 gebracht u. auf 90° erhitzt. Der Rest der hierbei koagulierten Proteine wird abgeschleudert u. die Lsg. eingekocht. Beim Erkalten des Sirups krystallisiert der *Milchzucker* aus, der ebenso wie die Proteine zur Herst. von *Tabletten* Verwendung finden kann. (Schwz. P. 102015 vom 8/12. 1921, ausg. 1/11. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Hedley Ralph Marston**, Hyde Park (Australien), *Herstellung einer Caseincalciumlösung aus Magermilch oder saurer Milch*, dad. gek., daß man überschüssiges  $Ca(OH)_2$  zu der Fl. setzt u. die klare Caseincalciumlsg. von dem Nd. trennt. — Man setzt das  $Ca(OH)_2$  unter kräftigem Rühren zu u. erhöht dann die Temp. zweckmäßig auf 50°. Nachdem sich das überschüssige  $Ca(OH)_2$  zusammen mit dem unl. *Ca-Lactat* u. unl. *Ca-Fettseifen* abgesetzt hat, wird die überstehende Fl. abgetrennt. Zur Fällung des *Casein-Ca* aus der Lsg. wird diese bis zur  $p_H$   $10^{-10}$  mit HCl neutralisiert, in Ggw. von Thymolphthalein als Indikator. Will man freies *Casein* aus der Lsg. abscheiden, so wird in Ggw. von Carminsäure als Indikator HCl bis zur  $p_H$   $10^{-6}$  zugegeben. Aus der vom *Casein* bzw. *Casein-Ca* befreiten Lsg., die, je nach Bedarf, mit  $Ca(OH)_2$  oder HCl in Ggw. von Phenolphthalein als Indikator, bis zur  $p_H$   $10^{-7}$  neutralisiert wird, kann man gegebenenfalls den *Milchzucker* gewinnen. Das *Caseincalcium* bzw. *Casein* findet zu techn. Zwecken Verwendung. (Schwz. P. 105002 vom 13/1. 1923, ausg. 2/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Hago-Gesellschaft A.-G. Bern**, Bern, *Haltbare Tierfuttermittel aus aufgeschlossenen, cellulosehaltigen Pflanzenteilen*. Zur Herst. derselben vermischt man

die aufgeschlossenen Pflanzenteile mit Verbb. von Hefe mit ungiftigen organ. Farbstoffen. Die Herst. der Hefe-Farbstoffverb. erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man die Hefe, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Kochsalz, mit antisept., organ. Farbstoffen, z. B. Methylvioletthydrochlorid, in neutraler oder saurer Lsg. zusammenbringt u. erhitzt. (Oe. P. 97930 vom 21/7. 1922, ausg. 25/9. 1924.) OELKER.

**Landelektrizität G. m. b. H.**, Halle a. S., *Halbarmachen saftiger Futtermittel mittels Elektrizität*. Es werden am besten schraubenförmig ausgebildete Elektroden in Stabform in die Futtermasse eingeführt. (Oe. P. 98252 vom 4/4. 1923, ausg. 25/10. 1924. D. Priorr. 12/4. u. 28/8. 1922.) KAUSCH.

## XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

**Otto Rahn und Walter Mohr**, *Der Luftgehalt der Margarine*. Die Luft ist in Margarine ebenso gleichmäßig verteilt wie in Butter, ihre Menge in jener aber im allgemeinen beträchtlich größer. Der Luft-O<sub>2</sub> scheint die Zers. des Fettes weniger direkt zu bewirken als indirekt durch Begünstigung aerober Keime. Während reines mit Luft emulgiertes Fett sich monatelang hielt, war die gleiche Mischung, auf Margarine verarbeitet, schon nach 3—4 Wochen von schlechtem Geschmack. Durch längeres Kneten der Margarine kann Luft herausgearbeitet werden. (Milchwirtschaftl. Forsch. 1. 360—62. Kiel, Vers.- u. Forsch.-Anst. f. Milchwirtsch.; Ber. ges. Physiol. 28. 345. 1924. Ref. PESCHECK.) SPIEGEL.

**O. Köpke**, *Nachprüfung des Verfahrens von L. W. Winkler zur Jodbromzahlbestimmung ohne Kaliumjodid*. Das Winklersche Verf. hat vor dem v. Hüblschen verschiedene Vorzüge. Schwierigkeiten bei der Erkennung des Titrationsumschlages werden durch 2 Tropfen wss. Lsg. von Indigocarmin (1:500) auch bei Lampenlicht vermieden. Der Br-Überschuß soll etwa der Menge des gebundenen Br gleich sein. Einwirkungszeit in der Regel 2 Stdn., bei *trocknenden Ölen u. Tranen* 20 Stdn. im Dunkeln. Angabe einer genauen amtlichen Arbeitsvorschrift. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 48. 364—70. 1924. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) GROSZ.

**Compagnie Française de Commerce International et Colonial**, Frankreich (Seine), *Reinigung gewisser vegetabilischer Fette, wie Karité-Butter u. dgl.* Das z. B. aus den Körnern von *Butyrospermum Parkii* erhaltene Fett wird durch Behandeln mit der 1½—3-fachen Gewichtsmenge Aceton in Lsg. gebracht, von den dabei sich ausscheidenden gummiartigen Bestandteilen getrennt u. dann durch Verdampfung des Acetons wiedergewonnen. — Das so erhaltene gereinigte Fett kann für Ernährungs- u. industrielle Zwecke Verwendung finden. (F. P. 575541 vom 22/3. 1923, ausg. 1/8. 1924.) OELKER.

**Luigi Francesconi und Mario Gaslini**, Italien, *Entsäuern von Fetten und Ölen*. Der größte Teil der in den Fetten u. Ölen enthaltenen Säuren wird durch Alkohole, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines Katalysators, verestert, während der Rest mittels Alkalien verseift wird. — Es werden größere Verluste an Neutralöl vermieden. (F. P. 575477 vom 7/1. 1924, ausg. 30/7. 1924. Ital. Prior. 26/11. 1923.) OELKER.

**Lever Brothers Ltd.**, England, *Herstellung fein verteilter Fette und Wachse*. Um Fette u. Wachse oder ihre Mischungen in ein feines, trockenes Pulver überzuführen, werden sie auf eine nur wenige Grade über ihrem F. liegende Temp. erhitzt u. dann in der freien Luft oder einem inerten Gase zerstäubt. (F. P. 574766 vom 11/12. 1923, ausg. 18/7. 1924. E. Priorr. 12/12. 1922 u. 24/5. 1923.) OE.

**A. Didier, geb. Andrée Deny**, Frankreich (Seine), *Hygienische Seife*, welche insbesondere zum Reinigen u. Desinfizieren der weiblichen Geschlechtsorgane bestimmt ist u. aus einem im wesentlichen aus einem länglich-ovalen, auf einem Halter angeordneten Seifenstück besteht, das einen Längskanal besitzt, der mit W.



oder einer desinfizierenden Fl. gefüllt werden kann. (F. P. 574812 vom 21/12. 1923, ausg. 19/7. 1924.) OELKER.

**Julien Noyer**, Frankreich (Bauches-du-Rhône), *Seifen, welche in jedem Wasser, auch in Meerwasser löslich sind*, werden dadurch erhalten, daß man ihnen 5—10% einer Fl. einverleibt, die durch Kochen von 20 kg Mollusken o. dgl. in 10 Ltr. W. erhalten wird. (F. P. 575998 vom 19/1. 1924, ausg. 8/8. 1924.) OELKER.

**Société d'Études et d'Applications pour le Progrès de l'Industrie Re-sinière**, Frankreich (Gironde), *Harzseifen*, zu deren Herstellung an Stelle des ge-wöhnlich verwendeten Kolophoniums rohe Pimarsäure (C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>) verwendet wird. — Es sollen Seifen von hervorragender Waschkraft erhalten werden, die nach dem Waschen keine pechartigen Rückstände hinterlassen. (F. P. 575228 vom 4/1. 1924, ausg. 25/7. 1924.) OELKER.

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

**Ernst Altmann**, *Asbestine und ihre Verwendung in der Papier- und chemischen Industrie*. Überblick über die Verwendungsmöglichkeiten der „Schneeflocken-asbestine“ der Firma BERNFELD u. ROSENBERG, Wien IX/3. (Chem.-Ztg. 49. 34—35.) JUNG.

**Erik Hägglund**, *Untersuchungen über die Chemie der Sulfitzellstoffkochung*. II. (I. vgl. S. 590.) Für die Eigenschaften des Zellstoffes sind nicht nur Zus. der Kochlaugen u. Art der Erwärmung, sondern auch die Menge des beim Abstellen vorhandenen „disponiblen Sulfites“ wichtig. Zellstoffe von höchster Festigkeit erhält man, wenn bei anfänglich verhältnismäßig hohem Gehalt an Kalk (disponiblem Sulfit) u. mäßigem Gehalt an Gesamt-SO<sub>2</sub> das Kochen einige Zeit nach Verschwinden des disponiblen Sulfites beendet wird. Dabei kann man innerhalb weiter Grenzen des Gehaltes an SO<sub>2</sub> u. CaO etwa 48—49% des Holzgewichtes an Zellstoff u. hohe Zuckerausbeuten erhalten. — Mit steigendem CaO-Gehalt der Laugen steigen die Cu-Zahlen der Zellstoffe. — Die Br-Zahlen nach TINGLE steigen während des Kochens, nehmen dann aber plötzlich ab. — Die Mengen von SO<sub>2</sub>, die fest gebunden sind u. die als Maß für den „Schwefelverbrauch“ anzusehen sind, steigen mit steigender SO<sub>2</sub>-Konz. der Laugen. Nach Verschwinden des disponiblen Sulfites tritt eine Beschleunigung der SO<sub>2</sub>-Bindung ein. (Svensk Kem. Tidskr. 36. 284—94. 1924. Åbo, Akademie.) HESSE.

**Mount Hope Finishing Company**, übert. von: **John Marsden**, North Dighton, Massachusetts, V. St. A., *Reinigen von pflanzlicher Faser*. Zur Entfernung der Wachse, Pektinstoffe usw. behandelt man Rohbaumwollgewebe usw. mit k. verd. Lsg. von Alkalien oder alkal. reagierenden Stoffen, quetscht ab, läßt einige Stdn. liegen, u. wäscht dann aus; hierauf wird die Rohbaumwolle mit verd. NaOH ge-tränkt u. dann durch eine mit gasförmigem Cl<sub>2</sub> gefüllte Kammer geleitet, nach dem Verlassen der Kammer geht man mit der Baumwolle durch verd. NaOH, läßt emige Zeit liegen, u. wäscht dann aus; man erspart bei dieser Arbeitsweise das Bäuchen durch Kochen mit Lauge unter Druck. (A. P. 1515691 vom 11/11. 1922, ausg. 18/11. 1924.) FRANZ.

**The Calico Printers Association Limited** und **Emile Auguste Fournaux**, Manchester, England, *Mercerisieren von Baumwollgeweben*. (D. B. P. 405517 Kl. Sk vom 26/1. 1923, ausg. 4/11. 1924. E. Priorr. 27/1., 25/5., 28/8. 1922. Oe. P. 98165 vom 15/1. 1923, ausg. 10/10. 1924. — C. 1923. IV. 341.) FRANZ.

**Pathé Chemical Company**, Brooklyn, New York, übert. von: **Samuel A. Turner**, Brooklyn, New York, *Mottensichermachen von tierischer Faser*. Man behandelt Wolle

mit einer Lsg., die man durch Erhitzen eines Salzes der Naphthalinmonosulfosäuren, einem Sulfat u. einem Fluorid erhält; man verwendet z. B. die Zn oder Al-Salze der Naphthalin-1- oder -2-monosulfosäure,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $ZnSO_4$ , die Fluoride des Al, Zn, Na, K,  $NH_4$ . (A. P. 1515182 vom 25/4. 1923, ausg. 11/11. 1924.) FRANZ.

**Pierre Levy**, (gen. **Levy-Buhler**), Frankreich (Seine), *Transparente wasserundurchlässige Papiere*. Die Papiere werden auf beiden Seiten mit einem geeigneten Firnis überzogen. (F. P. 574465 vom 14/12. 1923, ausg. 11/7. 1924.) OELKER.

**Alessandre Ajmar**, Italien, *Herstellung patinierter Papiere für typochromographische und andere industrielle Zwecke*. Das Papier wird mit einer M. überzogen, welche durch Vermischen von  $SiO_2$  mit leim- oder harzartigen Substanzen (Leim, Casein, Dextrin, Gluten, Harzseifen etc.) hergestellt ist. (F. P. 574548 vom 12/11. 1923, ausg. 12/7. 1924.) OELKER.

**Ata A.-G.**, Baden, Schweiz, *Herstellung von Mottenschutzpapier*, dad. gek., daß Papier mit einem Mottenschutzmittel imprägniert wird. — Das als Wickel- oder Packpapier in den Handel gebrachte Prod. dient zum Schutz von Stoffen, Wollwaren oder Kleidern gegen Mottenfraß. (Schwz. P. 101949 vom 25/7. 1923, ausg. 16/11. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., und **Rudolf Goebel**, Wolkenstein, Sachsen, *Widerstandsfähige und wasserfeste Gebrauchsgegenstände aus Hartpappe*. Man bringt auf aus schwach gepreßter Cellulose geformte Gegenstände Lacke aus Celluloseestern, Celluloseäthern oder anderen Cellulosederivv., preßt sie unter hohem Druck in Formpressen, überzieht sie mit Celluloselacken, preßt sie nochmals h. nach u. poliert. (Oe. P. 97293 vom 5/9. 1922, ausg. 25/6. 1924.) OELKER.

**Paul Knichalik**, Magdeburg, *Geruchlosmachen der Abgase der Sulfatzellstofffabriken* nach Pat. 405612, dad. gek., daß die übelriechenden Gase durch Frischlauge geleitet werden. — 2. dad. gek., daß die Gase mit Schwarzlauge vor u. mit Frischlauge nachgewaschen werden. — Man erhält mit Sicherheit vollkommen geruchlose Gase. (D. R. P. 407326 Kl. 55b vom 24/1. 1924, ausg. 10/12. 1924. Zus. zu D. R. P. 405612; C. 1924. II. 451.) OELKER.

**Erik Ludwig Rinman**, Schweden, *Herstellung von Sulfitecellulose aus harzhaltigem Holz*. Das Holz wird vor oder während des Kochens mit geeigneten organ. Lösungsmm. für Harz (Bzl., Bzn., Terpentin, Ä., Toluol etc.) behandelt. Das Aufschließen des Holzes erfolgt leichter u. in bedeutend kürzerer Zeit als bisher. Die gel. Harze können wiedergewonnen u. besonders verwertet werden. (F. P. 574251 vom 8/12. 1923, ausg. 9/7. 1924.) OELKER.

**Deutsche Sprengstoff Actien-Gesellschaft**, Hamburg, übert. von: **Alfons Fausten**, Köln a. Rh., *Nicht entflammare celluloidartige Massen*. Man vermischt gelatinierte Acetylcellulose oder ihre Lsg. in Aceton, Essigester, A., Bzl. mit geringen Mengen bis 5%, einer Nitrocellulose, die eine niedrige Viscosität besitzt, u. in den Lösungsmm. für Acetylcellulose ll. ist, durch diesen Zusatz wird die Brennbarkeit nicht erhöht, dagegen wird die Geschmeidigkeit u. die Festigkeit des Acetylcellulosefilms erhöht u. seine Zersetzlichkeit verringert, zur weiteren Verringerung der letzteren setzt man der M. noch eine Acetylgruppen bindende Verb., wie Amylalkohol zu. (A. P. 1512751 vom 29/5. 1923, ausg. 21/10. 1924.) FRANZ.

**Eastman Kodak Company**, übert. von: **William B. Webb**, Rochester, New York, V. St. A., *Herstellung von Celluloseacetat*. Man zerstäubt das fl. Acetylierungsgemisch in einem w. Gasstrom, hierbei werden die flüchtigen Anteile, Eg., Acetanhydrid, verdampft, u. können durch Kondensation wieder gewonnen werden, das Celluloseacetat wird als Pulver gewonnen. Man zerstäubt z. B. das Acetylierungsgemisch mit Hilfe von erhitzter Luft in eine Kammer, in der das trockene Celluloseacetat zu Boden sinkt, u. von dort entfernt werden kann; die mit den Dämpfen



beladene Luft wird am anderen Ende der Kammer durch ein Rohr zum Kondensator geleitet, die Luft geht dann durch einen Kondensator u. eine Heizvorr., sie kann von neuem benutzt werden. (A. P. 1516225 vom 15/11. 1923, ausg. 18/11. 1924.) FRANZ.

**Runge-Werke A.-G.**, Spandau, *Herstellung lederartiger Stoffe aus Kautschuk* oder Gemischen von Kautschuk mit Geweben, Faserstoffen, organ. oder anorgan. Füllstoffen durch Vulkanisierung, dad. gek., daß die Vulkanisierung in Ggw. eines Zusatzes von Cu oder Cu-Verbb. in solcher Menge ausgeführt wird, daß die Rk. bei der B. des lederartigen Zwischenprod. zwischen Weichkautschuk u. Hartkautschuk festgehalten werden kann. — Die Menge des zuzusetzenden Cu, 0,5—5%, muß durch einen Vorvers. bestimmt werden. (D. R. P. 407998 Kl. 39b vom 26/9. 1922, ausg. 30/12. 1924.) FRANZ.

**A. Sternberg**, Berlin-Grunewald, *Hornähnliche Massen*, Defibriertes Blut wird vor dem Trocknen zerkleinert, zweckmäßig durch zwei übereinander angeordnete, sich in entgegengesetzter Richtung drehende Drahtbürstenpaare; unterhalb der Drahtbürsten wird das Prod. mit Hilfe eines w. Luftstromes getrocknet; das feine zerkleinerte Albumin wird durch Pressen zu hornähnlichen Massen geformt. (E. P. 224227 vom 27/10. 1924, Auszug veröff. 24/12. 1924, Prior. 29/10. 1923.) FRANZ.

**The Barber Asphalt Company**, Philadelphia, Pennsylvania, übert. von: **John Strother Miller Jr.**, Rahway, New Jersey, *Grundmasse zur Herstellung von Schallplatten*. Man vermischt Faserstoffe, wie Asbest, Baumwolle mit hoch schm. Bitumen, nach dem Pressen bringt man eine Schicht von Schellack u. Faserstoffen auf. (A. P. 1516469 vom 13/12. 1921, ausg. 18/11. 1924.) FRANZ.

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

**O. Mohr**, *Eine neue Kläranlage zur Rückgewinnung der Kokereiabwässer eines Hüttenwerkes*. Kläranlagen nach Bauart „Oms“ der Deutschen Abwasser-Reinigungs-G. m. b. H. in Wiesbaden werden beschrieben. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. 28. 156—57. 1924.) NEUFELD.

**C. H. S. Tupholme**, *Trockene Koks-kühlung mit inertem Gase*. Beschreibung des Sulzer-Prozesses für trockene Kühlung u. einiger europä. Ausführungen desselben. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 574—75. 1924. London.) BÖRNSTEIN.

**W. Benedict**, *Ein neuer Gasdruckregler*. Bei dem Gasdruckregler Bauart Soffge, Bochum, wird ein vollkommen entlastetes Doppelsitzventil je nach der Bewegung einer Membran geöffnet oder verschlossen. Die Federspannung wird durch eine unrunde Scheibe ausgeglichen, so daß die Druckschwankungen nicht die Federspannungen überwinden müssen; es genügt eine winzige Druckänderung um Einstellung des Ventils herbeizuführen. Durch eine Mikrometerschraube kann die Federspannung auf Bruchteile mm Wassersäule eingestellt werden. (Chem.-Ztg. 49. 36.) JUNG.

**W. Allner**, *Beiträge zur Praxis der Hochvakuumdestillation von Mineralöl*. Graph. u. tabellar. Darst. über Destillationverlauf u. Prodd. bei der Hochvakuum-Dest. von rumän. Minus-Pacura. (Petroleum 21. 5—11. 1925. Berlin.) BÖRNSTEIN.

„Omega“, *Montanwachs. Ein Material mit einzigartigen Eigenschaften*. Monographie des Montanwachses. (Chem. Trade Journ. 76. 3—4.) JUNG.

**A. Ssachanow**, *Zur Frage über die Erstarrung paraffinhaltiger Produkte*. Die Theorie des das Fließen behindernden krystallin. Paraffinnetzes in erstarrten Erdölprodd. ist nicht stichhaltig, weil auch leichtfließende Destst. nach Paraffinzusatz erstarren können u. weil eine mechan. Zerstörung des hypothet. Netzes das Eintreten der Erstarrung nur verschiebt u. nicht ausschließt. Die Erstarrung der

Paraffinlg. ist dem Gelatinieren wesensgleich (vgl. GURWITSCH, S. 596). (Neftjanoe i slancevoe Chozjajstvo 7. 531—32. 1924.) BIKERMAN.

**Robert Nowotny**, *Die Rolle der Holzfeuchtigkeit bei der Imprägnierung mit Salzlösungen*. Vf. referiert über die Unterss. BATEMANN'S (Chem. Metallurg. Engineering 22. 57; C. 1921. II. 48) u. rechnet nach, daß das W. des Holzes genügt, den Konz.-Abfall zu erklären. Bei langer Einw. von NaF tritt eine Überaufnahme ein. (Österr. Chem.-Ztg. 27. 188—90. 1924. Wien.) JUNG.

**R. Tillmann**, *Hochdruckdampfheizung*. Vf. vergleicht die Arbeitsweisen der Heißwasser- u. der Hochdruckdampfheizung ohne Umwälzpumpe. (Chem.-Ztg. 49. 35. Mannheim-Rheinau.) JUNG.

**T. R. Wollaston**, *Die Verhütung von Rauchschäden. Bedeutung des Generators („gas producer“)*. Vortrag über *Generatoren u. Kohlenstaubfeuerung*. Beschreibung einer Verbesserung, bei der das Heizmaterial in dünner Schicht dem Gas entgegengeführt u. entgast wird. In einem den Generator umgebenden ringförmigen Dampfkessel wird der erforderliche Dampf erzeugt. (Chem. Trade Journ. 76. 4—6.) JUNG.

—, *Naphthalinbestimmung*. Best. kleiner Mengen *Naphthalin* in Steinkohlenteer u. Imprägniermassen: 100 g Teer werden derart destilliert, daß die Fraktion von 180° bis 250° getrennt abgenommen wird. Diese wird in Eiswasser gekühlt, abgenutscht, das abgeschiedene Naphthalin auf einen Tonteller gestrichen, getrocknet u. gewogen. Spuren von Öl im isolierten Naphthalin u. die L. des Naphthalins im Teeröl kompensieren sich, so daß keine Korrektur angebracht zu werden braucht. Enthält der Teer viel W., dann werden 50 g des Teers abgewogen, mit dem gleichen Vol. Xylol gemischt u. erst dann destilliert. Xylol u. W. gehen gemeinsam über, so daß dann die Naphthalinfraktion zwischen 180° u. 250° abgenommen werden kann. Es fallen aber bei dieser Methode die Naphthalinwerte zu tief aus. Deshalb wird vorgeschlagen, das Naphthalin nur mit Wasserdampf abzutreiben. (Mitt. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde 42. 21—22. 1924.) BECKER.

**J. H. Goldsmith**, *Die Gas-Probenahme*. Es wird darauf hingewiesen, daß es besonders in Gaswerken zur Gewinnung brauchbaren Analysenmaterials erforderlich ist, über einen längeren Zeitraum, 24 Stdn., dauernd Gas zu sammeln u. so eine Durchschnittsprobe herzustellen u. ein passender App. beschreiben. (Gas Journ. 168. 847—48. 1924. London.) BÖRNSTEIN.

**Minerals Separation Ltd.**, London, *Verfahren zur unterschiedlichen Schwimmbarmachung eines Gemisches aus heterogenen Kohlenarten*. (D. R. P. 406061 Kl. 1a vom 14/6. 1922, ausg. 13/11. 1924. E. Prior. 20/6. 1921. — C. 1923. IV. 478.) OEL.

**Hugh Alan Mackay**, London, *Emulsionen bituminöser Substanzen*. Die bituminösen Stoffe, z. B. Asphalt, werden geschmolzen, dann nach Zusatz einer kleinen Menge Fettsäure, z. B.  $2\frac{1}{2}$ —5% Ölsäure, mit einer verd. Alkalilsg. bei etwa 215 bis 225° F. so lange verrührt, bis sich die Emulsion gebildet hat. Diese ist in jedem Verhältnis mit W. mischbar, trennt sich nicht ohne weiteres in ihre Bestandteile u. erzeugt auf den mit ihr behandelten Flächen nach Verdampfung des W. glatte u. homogene Schichten der ursprünglichen bituminösen Substanz. Besonders geeignet ist sie als Bindemittel für *Kohlenbrikette* u. dgl. (E. P. 202231 vom 9/5. 1922 u. 1/2. 1923, ausg. 6/9. 1923.) OELKER.

**R. Wolf Akt.-Ges.**, Magdeburg-Buckau, *Vortrocknen oder Trocknen stark wasserhaltiger Stoffe, insbesondere von erdiger Braunkohle* als Brennstoff für Kohlenstaubfeuerungen, unter Benutzung der Abgashitze einer Dampfkesselfeuerung, dad. gek., daß die Trocknung außerdem durch eine regelbare Heizgasmenge stattfindet, die vor dem Economiser oder Überhitzer, also an einer heißeren Stelle, dem Abgase entnommen u. den Abgasen entweder beigemischt oder in einer besonderen



Trocknungsstufe verwendet wird. (D. R. P. 407929 Kl. 82a vom 12/3. 1922, ausg. 29/12. 1924.) KAUSCH.

**Catlin Shale Products Company**, New York, übert. von: **Robert M. Catlin**, Franklin, N. J., V. St. A., *Destillation von kohlenstoffhaltigem Material*. Aus flüchtigen u. festen verbrennlichen Teilen bestehende kohlenstoffhaltige Substanzen werden in absteigender Richtung durch eine senkrecht stehende Kolonne geführt, in deren unterem Teil, um die erforderliche Destillationstemp. zu erzeugen, eine Verbrennung des Materials erfolgt. In diese sogen. Verbrennungszone wird eine Mischung aus Luft u. einem unverbrennlichen Gas (CO<sub>2</sub>) eingeleitet, deren Menge so reguliert wird, daß oberhalb dieser Verbrennungszone nur eine Dest. erfolgt, eine Verbrennung weiteren Materials dagegen verhindert wird. Die entwickelten Gase u. Dämpfe werden oben aus der Kolonne abgeführt u. durch einen Kondensator geleitet. Die aus diesem entweichende Mischung von brennbaren u. nicht brennbaren Gasen wird entzündet, um etwaiges CO in CO<sub>2</sub> überzuführen, worauf letzteres wieder mit Luft gemischt in die Verbrennungszone eingeleitet wird. (A. P. 1509667 vom 17/8. 1921, ausg. 23/9. 1924.) OELKER.

**V. L. Oil Processes Ltd.**, England, *Spalten von Ölen nach dem Krackprozeß*. Öle, deren Bestandteile einen verschiedenen Kp. haben, werden vor ihrer Einführung in die Retorte auf eine Temp. erhitzt, welche höher ist als der Kp. des höchst sd. Bestandteils u. zwar unter einem Druck, welcher genügt, um die Verdampfung der leichten Fraktionen zu verhindern, worauf plötzlich eine Druckentlastung in der Retorte herbeigeführt wird. — Es werden auf diese Weise gleichmäßigere Ergebnisse erzielt, da alle Bestandteile der Öle gleichzeitig dem Krackprozeß ausgesetzt werden. (F. P. 572104 vom 20/10. 1923, ausg. 30/5. 1924. E. Prior. 26/4. 1923.) OELKER.

**Naamlooze Vennootschap Bataafsche Petroleum Maatschappij**, Holland, *Herstellung von Asphaltemulsionen*. Man vermischt den Asphalt, vorzugsweise im geschmolzenen Zustande, mit Oxydationsprodd. von KW-stoffen u. emulgiert dann dieses Gemisch mit Hilfe von Alkali- oder Alkalisalzlösungen bei einer Temp. von 90—100°. — Die Oxydationsprodd. der KW-stoffe, welche neben unveränderten KW-stoffen Säureanhydride, Lactone, Alkohole, Ester etc. enthalten, dienen als Emulgierungsmittel. (F. P. 576336 vom 25/1. 1924, ausg. 14/8. 1924. Holl. Prior. 30/10. 1923.) OELKER.

**V. L. Oil Processes Ltd.**, England, *Behandlung von Mineralölen nach dem Krackprozeß*. Die Öle werden in einer Kolonne o. dgl. in Dampf verwandelt, welcher mittels eines inerten oder permanenten Gases in die zum Kracken dienende Retorte übergeführt u. dort mit einer kleinen Menge H<sub>2</sub> oder NH<sub>3</sub> oder einem Gemisch dieser beiden Körper vermengt wird. Dieser Zusatz bezweckt, den Sättigungsgrad der gekrackten KW-stoffe zu erhöhen u. die B. von freiem C zu verhindern. (F. P. 575600 vom 8/1. 1924, ausg. 1/8. 1924. E. Prior. 26/4. 1923.) OELKER.

**Willy Kinberg**, Prag, *Verfahren zum Imprägnieren schwer durchtränkbarer Hölzer*, wie Fichten- u. Tannenholz, dad. gek., daß man das Holz mit Wasserdampf, welcher ein Lösungsm., wie Trichloräthylen, für Harz, Terpentinöl, Fett u. dgl. enthält, dämpft u. anschließend hieran die Imprägnierung in einer, der Dämpfungszeit entsprechenden Tiefe durchführt. — Durch diese Vorbehandlung werden die Hölzer auch für weniger stark konservierende Mittel als HgCl<sub>2</sub>, auf das man bisher bei ihnen fast ausschließlich angewiesen war, zugänglich. (Oe. P. 96236 vom 18/5. 1917, ausg. 10/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Stanley Hiller**, San Jose, Santa Clara, Calif. *Herstellung von Holzkohle*. Die Verkohlung des Materials erfolgt in einem offenen Zylinder, durch den es kontinuierlich hindurchgeführt wird, wobei die zur Verkohlung erforderliche Hitze durch

Verbrennung eines Teiles des zu verkohlenden Materials selbst erzeugt wird. (E. P. 206245 vom 3/8. 1922, ausg. 29/11. 1923.) OELKER.

Maria Stahl, Frankreich (Seine-et-Oise), *Reinigen der leichteren Produkte der Holzdestillation*. Man unterwirft diese Prodd. ( $C_2H_4O_2$ ,  $CH_2O_2$ ,  $CH_3-CO-CH_3$ ) einer Waschung mit einer wss. Lsg. eines Chlorids z. B.  $ZnCl_2$  oder eines Alkali- oder Erdalkalisulfats, -borats, -phosphats oder -nitrats. (F. P. 575877 vom 30/3. 1923, ausg. 4/8. 1924.) OELKER.

Gerald P. Young, Dayton, V. St. A., *Entkohlungsmittel für Explosionsmotore*, bestehend aus etwa 45 Teilen  $CS_2$ , etwa 17,5 Teilen A., etwa 32,5 Teilen Bzl. u. etwa 5 Teilen Gasolin. Das Mittel wird in die k. oder h. Motore eingebracht, verbleibt in ihnen kürzere oder längere Zeit vor dem Gebrauch, löst die harzigartigen Stoffe, welche die an den Innenwänden angesetzten Kohleteilchen verbinden, so daß diese bei den anschließenden Explosionen im Motor mitverbrannt werden. (A. P. 1511152 vom 29/3. 1923, ausg. 7/10. 1924.) KÜHLING.

Alfred M. Houghton, Washington Columbia, und Richard Franchot, Niagara Falls, New York, übert. von: Karl P. Mc Elroy, Washington, Columbia, V. St. A., *Herstellung eines Motortreibmittels*. Man leitet Acetylen durch verd.  $H_2SO_4$  oder  $H_3PO_4$ , der Hg als Katalysator zugesetzt ist, bei ca. 70°, befreit das austretende  $C_2H_2$  u. wenig Acetaldehyd enthaltende Gasmisch von W. u. verflüssigt es unter Druck. — Das Verf. ermöglicht die Verwendung des  $C_2H_2$  als Motortreibmittel, da die Ggw. der geringen Mengen des gebildeten  $CH_3CHO$  die Verflüssigung des  $C_2H_2$  wesentlich erleichtert, u. die Fl. bei gewöhnlicher Temp. nicht explosiv ist. (A. P. 1514977 vom 5/4. 1922, ausg. 11/11. 1924.) SCHOTTLANDER.

Albert Verley und Raymond Lestonnat, Frankreich (Seine), *Motortreibmittel*, welche aus den Estern der Fettsäuren mit anderen Alkoholen als Glycerin bestehen, z. B. denen des Methyl-, Äthyl- u. Butylalkohols. (F. P. 571314 vom 15/12. 1922, ausg. 15/5. 1924.) OELKER.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

Thomas Blackadder, *Ein praktischer Ausdruck für effektive Acidität*. Die Wirkung einer gerber. Fl. hängt vielfach von der Titrationsacidität — bzw. Alkalinität — einem Quantitätsfaktor — u. gleichzeitig in hohem Maße aber von der aktuellen oder effektiven Acidität bzw. Alkalinität, der  $[H^+]$  bzw.  $[OH^-]$  — einem potentiellen Faktor — ab. So wird eine saure Fl., wenn sie eine stark dissoziierende freie Säure enthält bei geringer Titrationsacidität infolge ihrer großen  $[H^+]$ , d. h. aktuellen Acidität, eine stark schwellende Wrkg. haben, während umgekehrt die konzentriertere Lsg. einer schwachen Säure bei großer Titrationsacidität eine geringe effektive Acidität, — kleine  $[H^+]$  —, u. deshalb geringe Schwellkraft für tierische Haut besitzen kann. Der übliche Ausdruck für die demnach große prakt. Bedeutung habende aktuelle Acidität ist der von SÖRENSEN eingeführte „p<sub>H</sub>-Wert“ auch „Sörensen-Wert“ genannt, d. i. der negative Logarithmus der  $[H^+]$ . Da die p<sub>H</sub>-Zahlen den Zahlen für die Wasserstoffionenkonzentration, den „Wasserstoffzahlen“ =  $[H^+]$ , entgegengesetzt steigen u. fallen, ist für den Praktiker die Gefahr von Verwechslungen gegeben. Der Vf. schlägt deshalb vor, den p<sub>H</sub> = 4,8, den er als den isoelekt. Punkt der tier. Haut annimmt, in welchem das Minimum der Schwellung herrscht, als Nullpunkt festzusetzen u. durch Subtraktion der p<sub>H</sub>-Zahlen der zu untersuchenden Fl. von 4,8 prakt. „Aciditäts-Potentiale“ zur Kennzeichnung zu gewinnen. So ergäbe sich p<sub>H</sub> = 4,8 als Aciditätspotential 0; 3,8 als + 1,0; 1,8 als + 3,0; 5,8 als — 1,0; 9,8 als — 5,0 usw. Auf der sauren Seite vom isoelekt. Punkt haben die Aciditäts-Potentiale positives, auf der alkal. negative Vorzeichen. Zu bedenken ist dabei, daß es sich um logarithm. Funktionen handelt u.



das Wachstum um jede Einheit in Wirklichkeit einen numer. 10fach größeren Anstieg bedeutet. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 647—51. 1924.) GERNGROSS.

**K. H. Gustavson**, *Bemerkungen über den Ausdruck der Basizität von Chromsalzen*. Besprechung der vielen verschiedenen Ausdrucksformen für die Basizität bzw. Acidität techn. Chrombrühen u. Hervorhebung der großen Vorteile, welche die Methode von SCHORLEMMER (Collegium 1920. 536; C. 1921. II. 467), bei welcher die Basizität in % des Cr, das mit OH-Gruppen verbunden ist, vom Gesamt-Cr-Gehalt ausgedrückt wird, vor allen anderen Verff. besitzt. Die bereits jetzt weit verbreitete Schorlemmersche Ausdrucksform sollte allgemein als offiziell eingeführt werden. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 574—78. 1924. Widen-Lord Tanning Co., Danvers [Mass.]) GERNGROSS.

**E. Stiasny**, *Neuere Anschauungen über das Wesen der Chromgerbung*. Die Arbeit enthält einen Überblick über die wichtigsten Gerbtheorien seit Beginn chem. Forschung u. verweilt bei den neueren Anschauungen, welche durch die Wrkg. von Nebenvalenzkräften das Zusammentreten von Gerbstoff u. tier. Haut bei der Gerbung erklären will. Neben dem Vorhandensein freier Nebenvalenzen muß aber auch eine genügende Molekülgröße oder eine genügend große Molekülagggregation bis in das Gebiet semikolloider Verteilungen vorhanden sein, um lederbildende Eigenschaften hervorzurufen, da mit kristalloiden Stoffen keine richtige Gerbwirkung zu erzielen ist. Bei der Cr-Gerbung befriedigt die auf Ladungsausgleich beruhende Gerbtheorie von PROCTER u. WILSON nicht, da nach ihr nur anod. wandernde Cr-Komplexe gerbend sein sollten. Wie kataphoret. Verss. ergeben, ist jedoch die Wanderungsrichtung der Cr-Komplexe nicht ausschlaggebend für das gerber. Verh. Es scheint vielmehr die Beständigkeit des Komplexes wichtiger zu sein als seine Ladungsart. Die Unters. einer Anzahl von 5 verschiedenen Typen angehörenden Cr-Verbb., von denen nur ein Typ gerbt, dem außer den üblichen gerbenden Cr-Salzen das *Bromodithyldiamindisäquochrombromid* angehört, führt zu folgender Anschauung: Ist das Cr in dem komplexen Salz mit Haupt- u. Nebenvalenzen vollkommen abgesättigt u. ist die Verb. außerdem stabil in wss. Lsg., so kommt — ob anod. oder kathod. wanderndes Cr enthalten — keine Gerbwirkung zustande. Ist aber der Cr-haltige Komplex unbeständig, tauscht er z. B. durch längeres Stehen der wss. Lsg. Komplexreste gegen W. aus, oder bilden sich durch Abdissoziation von H-Ionen neue Hydroxogruppen, so werden während dieser steten Umwandlungen Nebenvalenzen wirksam, die sehr wohl die Adsorption durch die Haut verursachen können. Kommt hierzu noch die Fähigkeit, durch Polymerisation Molekülaggregate zu bilden, wie dies z. B. bei den Hydroxoverbb. (bas. Cr-Salzen) bekannt ist, so ist auch die zweite Forderung für die Gerbwirkung erfüllt, u. man hat es mit einer gerbenden Cr-Verb. zu tun. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 913—17. 1924. Darmstadt.) GERNGROSS.

**S. Kohn und E. Crede**, *Acidität von vegetabilisch gegerbtem Leder*. (Vgl. STACY, S. 189.) Begegnung der Kritik von PICKARD u. CAUNCE (Journal Soc. Leather Treads Chem. 8. 156. [1924]) gegen die elektrom. Titrationsmethode der Verff. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 18. 189; C. 1923. IV. 269) unter Hinweis darauf, daß der Beobachtung des Anfangs-p<sub>H</sub> u. der Natur der Titrationskurve zwischen p<sub>H</sub> 2 u. 3,5 die Hauptwichtigkeit zukomme. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 567—68. 1924. RÖHM u. HAAS Co. Philadelphia [Pa.]) GERNGROSS.

**F. P. Veitch und T. D. Jarrell**, *Feuchtigkeitsbestimmung im Leder*. Die Arbeit enthält bis auf 20 Stdn. ausgedehnte Zeit-Feuchtigkeitskurven unter Verwendung von vegetab. gegerbten Sohlen- u. Blankledern u. verschiedenen Trockenschranktypen, aus denen hervorgeht, daß im Vakuumofen bei 105° u. im trockenen Luftstrom bei 100° für alle Perioden der Trocknung die Feuchtigkeitszahlen höher als

unter Verwendung der anderen üblichen Trocknungsbedingungen ausfallen. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 568—71. 1924.) GERNGROSS.

**Aug. C. Orthmann**, *Chromleder-Ergänzungs-Kommissionsbericht*. (Vgl. C. 1924. II. 143.) Mitteilung der von den Kommissionsmitgliedern erhaltenen Analysenergebnisse von BaSO<sub>4</sub>-haltigen Chromlederproben u. von Bestst. freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Leder nach der Methode von A. W. THOMAS (Hide and Leather 59. 101; C. 1920. IV. 103). (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 654—56. 1924.) GERNGROSS.

**C. E. Garland**, *Die Gerbstoffe*. Zusammenfassender Vortrag über Geschichte u. gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse der vegetab. Gerbstoffe. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 624—47. 1924.) GERNGROSS.

**H. van der Waerden**, *Über das qualitative und quantitative Verhalten von unbehandeltem Quebracho, sulfitiertem Quebracho und Mischungen von Quebracho mit künstlichen Gerbstoffen und Zellstoffablaugen*. Untersucht werden fester, völlig unbehandelte, ferner sulfitierte Quebracho-Auszug, Neradol D, ND, Gerbstoff F, Ordoval G, Zellstoffablaugen Saxonia, Hansa L u. Queol allein u. in Mischungen mit Quebracho u. zwar auf Essigesterlöslichkeit, Gelatine-, Formaldehyd-, Schwefelammonium-, Brom-, Anilin-, Ammonacetat-Alaunprobe u. Pentose-Best. Von den in Tabellen niedergelegten Ergebnissen ist hervorzuheben: Daß die Anilinprobe nicht nur mit künstlichen Gerbstoffen u. Zellstoffablaugen, sondern auch mit stark sulfitierten Quebrachoauszügen positiv wird; die starke Erniedrigung der Essigesterlöslichkeit von Quebracho durch Sulfizieren u. Beimengen von künstlichen Gerbstoffen; das Auftreten einer Fällung mit Ammonacetat u. Alaun bei Neradol D u. — allerdings schwächer — bei Ordoval G. Die Verminderung des „Unlöslichen“ im gewöhnlichen Gerbstoffanalysengang nach der Schüttelmethode durch Beimengung von künstlichen Gerbstoffen u. Sulfitzellstoffablaugepräparaten zu Quebracho ist beträchtlich. Paßt man jedoch die Verhältnisse durch Herst. einer konz. Lsg. mit sd, W. u. entsprechendes Verd. nach dem Erkalten mit k. W. oder durch Klarzentrifugieren der starken Lsgg. u. nachheriges Verd. der prakt. Verwendung der Extrakte in den Gerbereien an, so ergibt sich, daß nur das Sulfizieren, nicht aber die Beimengung von künstlichen Gerbstoffen oder Zellstoffablaugen eine wesentliche lösende Wrkg. auf die Quebrachophlobaphene ausübt. (Collegium 1924. 345—53. 1924. Waalwyk [Holland].) GERNGROSS.

**B. W. Frey**, *Einleitende Bemerkungen zum Kommissionsbericht über die Bestimmung des Zuckergehaltes im Leder*. (Vgl. Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 237. 339; C. 1924. II. 907.) Die Kommission schlägt vor, anstatt der jetzigen unzuverlässigen, bei der Amer. Leather Chem. Assoc. offiziellen Zuckerbestimmungsmethode im Leder die im Kommissionsber. angegebene anzunehmen. Es ist eine gravimetrische Methode, deren wesentliche Änderung gegen die frühere in der Verwendung von K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> zur Entfernung von Pb u. von 7,5 ccm konz. HCl statt 5,0 ccm besteht. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 651—54. 1924.) GERNGROSS.

**Gaston Balland**, Paris, *Verfahren zum Enthaaren von Fellen*. Man behandelt die Felle mit einer Lsg. eines vegetabil. Enzyms, des *Papains*. — Z. B. werden frische oder gepökelte Felle gründlich gewässert u. 36 Stdn. in einer Papainlsg. von der Acidität 0,5% bei 85° behandelt. Nach dieser Zeit ist die Enthaarung vollständig. Man wäscht mit W. aus u. kann dann die Häute der Gerbung unterwerfen. Als Antisepticum kann dem Enthaarungsmittel NaF zugesetzt werden. Kleine Mengen von Salzen, wie Ca-Phosphat oder NaCl, beschleunigen den Vorgang. Das Verf. bietet den Vorteil, daß z. B. Schaffelle eine vollständig unversehrte Wolle liefern. (F. P. 548606 vom 15/7. 1921, ausg. 19/1. 1923.) SCHOTTLÄNDER.